

9 Molekülstruktur, Molekülorbitale

Zusammenfassung



Die Elektronenkonfiguration mancher Moleküle ist mit dem Oktett-Prinzip nicht vereinbar. In manchen Fällen ist nur eine *ungerade Elektronenzahl* verfügbar. In anderen Fällen gibt es Atome, deren Valenzschalen über *mehr* oder *weniger als acht Elektronen* verfügen.

Die räumliche Anordnung der Atome in einem Molekül kann mit Hilfe der *Valenzelektronenpaar-Abstoßungs-Theorie* (VSEPR-Theorie) in vielen Fällen vorausgesagt werden. Die Valenzelektronen eines Atoms ordnen sich so weit wie möglich voneinander entfernt an. Dabei werden bindende ebenso wie nichtbindende Elektronenpaare berücksichtigt; nichtbindende Elektronenpaare wirken stärker abstoßend auf die übrigen Elektronenpaare und beeinflussen die Molekülstruktur maßgeblich.

Um Atomorbitale zu erhalten, die dem räumlichen Aufbau eines Moleküls entsprechen, werden die Wellenfunktionen geeigneter Atomorbitale mathematisch zu neuen Wellenfunktionen kombiniert (*hybridisiert*), wobei ein Satz von *Hybridorbitalen* erhalten wird. Durch Überlappung dieser Orbitale mit Orbitalen anderer Atome stellt man sich das Zustandekommen kovalenter Bindungen vor.

Molekülorbitale sind Orbitale, die zu einem Molekül als Ganzem gehören. Sie lassen sich als Resultat der Überlappung bestimmter Atomorbitale verstehen. Aus einem Paar von Atomorbitalen resultiert ein *bindendes* und ein *antibindendes Molekülorbital*. Die Molekülorbitale werden nach dem Aufbauprinzip in der Reihenfolge ihrer Energie mit den verfügbaren Valenzelektronen besetzt. Eine σ -Bindung ist rotationssymmetrisch zur Verbindungslinie zwischen den gebundenen Atomen, bei einer π -Bindung verteilt sich die Ladung auf zwei Bereiche neben der Verbindungslinie. Die Bindungsordnung entspricht $\frac{1}{2}[(\text{Zahl der bindenden Elektronen}) - (\text{Zahl der antibindenden Elektronen})]$.

Delokalisierte Bindungen sind *Mehrzentrenbindungen*, die sich über drei oder mehr Atome erstrecken. Die Wellenfunktionen von delokalisierten π -Bindungen in einer Kette von Atomen verhalten sich ähnlich wie stehende Wellen auf einer Saite. Je mehr Schwingungsknoten sie haben, desto energiereicher sind sie. Das *HOMO* ist das energetisch höchste besetzte Molekülorbital, das *LUMO* das niedrigste unbesetzte; sie sind die *Grenzorbitale*, die für chemische Reaktionen von Bedeutung sind. Erstrecken sich die delokalisierten π -Bindungen über sehr viele Atome, dann liegen ihre Energieniveaus in einem *Energieband* dicht beieinander.

Bei stark polaren kovalenten Bindungen haben miteinander verbundene Atome hohe entgegengesetzte Formalladungen, die ungefähr der tatsächlichen Ladungsverteilung entsprechen. Ihre Bindungen sind verkürzt.

Atome mit einer Oktett-Aufweitung in der Valenzstrichformel sind *hypervalent*. Ihre Bindungen werden mit Drei-Zentren-Vier-Elektronen-Bindungen erklärt.

Die *Bänder-Theorie* beschreibt die Bindungsverhältnisse in Metallen mit Hilfe von energetisch dicht beieinander liegenden Molekülorbitalen, die sich durch die gesamte Struktur des Metalls ausdehnen. Partiiell besetzte Bänder oder besetzte Bänder, die sich mit unbesetzten Bändern überschneiden, erklären die *elektrische Leitfähigkeit* der Metalle. Bei *Isolatoren* ist eine große verbotene Zone zwischen einem vollbesetzten und einem leeren Band vorhanden, bei *Halbleitern* wie Silicium und Germanium ist die verbotene Zone kleiner. Durch *Dotierung* mit bestimmten Verunreinigungen können die elektrischen Eigenschaften von Silicium oder Germanium beeinflusst werden. Dotierung mit einem Element der 3. Hauptgruppe führt zu einem *p-Leiter*, Dotierung mit einem Element der 5. Hauptgruppe zu einem *n-Leiter*. Verformbarkeit, Glanz, elektrische Leitfähigkeit und Wärmeleitfähigkeit sind charakteristische Eigenschaften von Metallen. *Supraleiter* sind Materialien, die unterhalb einer Sprungtemperatur überhaupt keinen elektrischen Widerstand mehr aufweisen.

Übersicht

- 9.1 Ausnahmen zur Oktettregel • 130
- 9.2 Elektronenpaar-Abstoßung und Molekülstruktur • 130
- 9.3 Hybridorbitale • 135
- 9.4 Molekülorbitale • 137
- 9.5 Molekülorbitale in mehratomigen Molekülen • 141
- 9.6 Delokalisierte Bindungen • 142
- 9.7 Stark polare kovalente Bindungen • 146
- 9.8 Hypervalente Atome • 146
- 9.9 Die Bindung in Metallen • 148
- 9.10 Halbleiter • 151

Übungsaufgaben • 151



Schlüsselworte (s. Glossar)

Valenzelektronenpaar-
Abstoßungstheorie
Bindende und nichtbindende
Elektronenpaare

Hybridisierung
Hybridorbitale

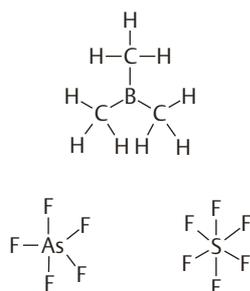
Molekülorbitale
bindend
antibindend
 σ -; π -Bindung
Bindungsordnung

Delokalisierte Bindung
Mehrzentrenbindung
HOMO
LUMO
Grenzbital

Energieband
Peierls-Verzerrung
Hypervalentes Atom

Bänder-Theorie
Valenzband
Leitfähigkeitsband
Verbotene Energiezone
Elektrische Leitfähigkeit

Isolator
Halbleiter
Dotierung
Brillouin-Zone
Supraleiter

**VSEPR-Theorie**

= valence-shell electron-pair repulsion theory

Es ist inzwischen weit verbreitet, von „Geometrie“ zu sprechen, wenn die Struktur oder Gestalt eines Körpers gemeint ist. Geometrie ist jedoch die Lehre der Flächen und Raumkörper, also ein Teilgebiet der Mathematik, und keine Eigenschaft, die irgendein Körper hat. Der Ausdruck „Molekülgeometrie“ anstelle von Molekülstruktur sollte vermieden werden. Ebenso unsinnig sind Ausdrücke wie „tetraedrische Geometrie“, „planare Geometrie“, „Koordinationsgeometrie“ oder (bei der Berechnung einer Struktur) „Geometrieoptimierung“. Ein weiterer falsch benutzter Modeausdruck ist die „Architektur“ eines Moleküls. Architektur ist Baukunst; sie ist keine Moleküleigenschaft.

Die im vorigen Kapitel vorgestellte einfache Theorie der kovalenten Bindung hat einige Unzulänglichkeiten. Auf der Oktettregel basierende Lewis-Formeln können für einige Moleküle und Molekülonen nicht formuliert werden. Die Theorie gibt auch keinen Aufschluss über den räumlichen Aufbau von Molekülen.

9.1 Ausnahmen zur Oktettregel

So wie bestimmte Ionen keine Edelgaskonfiguration haben und trotzdem stabil sind, gibt es auch Moleküle, deren Atome die Oktettregel nicht erfüllen.

Manche Moleküle wie zum Beispiel NO und NO₂ haben eine ungerade Elektronenzahl. In so einem Fall lässt sich keine Formel angeben, bei der alle Atome die Oktettregel erfüllen. Moleküle aus Nichtmetall-Elementen mit ungerader Elektronenzahl sind allerdings selten und in den meisten Fällen sehr reaktionsfähig und deshalb nicht langlebig. Häufiger sind Moleküle mit gerader Elektronenzahl, aber mit Atomen, die weniger oder mehr als acht Valenzelektronen um sich haben. Im B(CH₃)₃-Molekül ist das Bor-Atom von nur sechs Valenzelektronen umgeben. In den Molekülen AsF₅ und SF₆ sind die Atome As und S von zehn bzw. zwölf Valenzelektronen umgeben.

Atome der Elemente der 2. Periode (Lithium bis Fluor) gehen in Molekülen nie mehr als vier kovalente Bindungen ein; das Elektronenoktett wird nie überschritten. Bei Elementen der 3. und höherer Perioden ist das anders; ihre Atome können kovalente Bindungen mit mehr als vier Atomen eingehen. Man spricht dann von einer *Oktett-Aufweitung* oder einem *hypervalenten* Atom. Mehr als sechs Bindungen pro Atom kommen selten und nur bei Elementen ab der 5. Periode mit großen Atomradien vor.

Auf die orbital-theoretischen Aspekte der Oktett-Aufweitung gehen wir in Abschnitt 9.8 (S. 146) ein. Zunächst betrachten wir eine erfolgreiche und doch anschauliche Theorie, die ohne Zuhilfenahme von Wellenfunktionen und auch ohne das Konzept der Hybridisierung (siehe Abschnitt 9.3, S. 135) auskommt.

9.2 Elektronenpaar-Abstoßung und Molekülstruktur

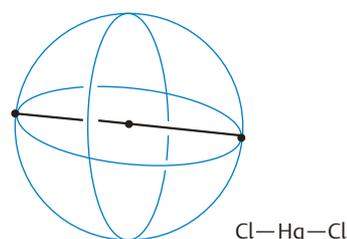
Die **Valenzelektronenpaar-Abstoßungs-Theorie** ermöglicht es, die geometrische Anordnung der Atome in einem Molekül vorauszusagen (VSEPR-Theorie; entwickelt von R. J. Gillespie und R. S. Nyholm und deshalb auch **Gillespie-Nyholm-Theorie** genannt).

Wir betrachten im Folgenden Moleküle, in denen ein Zentralatom an mehrere Atome gebunden ist. Wie in der Lewis-Theorie betrachten wir bindende und nichtbindende (einsame) Elektronenpaare, und zwar in folgender Art:

- Da die negativ geladenen Elektronenpaare einander abstoßen, werden sich die Elektronenpaare der Valenzschale des *Zentralatoms* gegenseitig so weit entfernt wie möglich voneinander anordnen. Die Molekülgestalt ist eine Konsequenz dieser gegenseitigen Elektronenpaar-Abstoßung.
- Alle Elektronen der Valenzschale des Zentralatoms werden berücksichtigt, sowohl die an Bindungen beteiligten wie auch die nichtbindenden Elektronenpaare.
- Die nichtbindenden Elektronenpaare tragen zur Molekülgestalt bei. Für die Benennung der Molekülgestalt werden aber nur die Positionen der Atomkerne herangezogen.

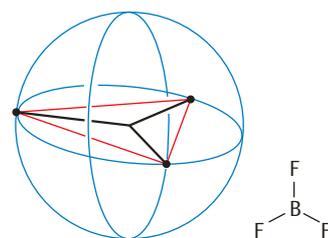
Die Molekülstruktur hängt in erster Linie von der Zahl der Elektronenpaare in der Valenzschale ab. Wenn der Ladungsschwerpunkt aller Valenzelektronenpaare gleich weit vom Atomkern des Zentralatoms entfernt ist, so verteilen sich die Elektronenpaare so wie eine entsprechende Zahl von Punkten auf einer Kugeloberfläche mit größtmöglichen Abständen zwischen den Punkten.

Zwei Elektronenpaare. Ein Quecksilber-Atom hat zwei Elektronen in der Valenzschale ($6s^2$). Im HgCl_2 -Molekül beteiligt sich jedes dieser Elektronen zusammen mit einem Elektron eines Chlor-Atoms an einer kovalenten Bindung. Das Molekül ist **linear**. Bei dieser Anordnung haben die beiden Elektronenpaare der Bindungen den größten Abstand voneinander. Moleküle sind linear, wenn das Zentralatom an zwei Bindungen beteiligt ist und keine einsamen Elektronenpaare am Zentralatom vorhanden sind. Die Dihalogenide von Beryllium, Zink, Cadmium und Quecksilber bilden Moleküle dieser Art.



Zwei Elektronenpaare: lineare Anordnung

Drei Elektronenpaare. Ein Bor-Atom hat drei Valenzelektronen. Im BF_3 -Molekül gibt es drei Bindungen. Das Molekül ist **trigonal-planar**. Der *Bindungswinkel* jeder $\text{F}-\text{B}-\text{F}$ -Atomgruppe beträgt 120° . Bei dieser Anordnung sind die drei Bindungselektronenpaare am weitesten voneinander entfernt (Abb. 9.1).



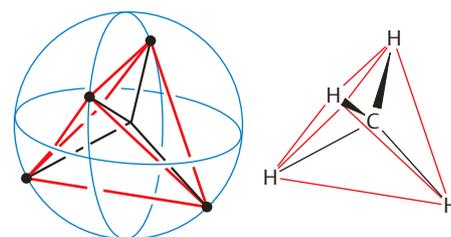
Drei Elektronenpaare: Dreieck

Zinn(II)-chlorid (SnCl_2) besteht im Dampfzustand aus gewinkelten Molekülen. Das Zinn-Atom hat vier Valenzelektronen, jedes Chlor-Atom trägt ein Elektron zu den Bindungen bei. Zusammen sind das sechs Elektronen oder drei Elektronenpaare in der Valenzschale. Die drei Paare nehmen eine dreieckig-planare Anordnung an. Weil die Molekülstruktur nur durch die Lage der Atomschwerpunkte beschrieben wird, bezeichnen wir es als gewinkelt.



Der Bindungswinkel im SnCl_2 -Molekül beträgt weniger als 120° (nämlich 95°). Das nichtbindende Elektronenpaar, das im Gegensatz zu den bindenden Elektronenpaaren nur unter dem Einfluss eines Atomkerns steht, hat seinen Ladungsschwerpunkt näher am Zentralatom. Es stößt dadurch die anderen beiden Elektronenpaare stärker ab, und diese rücken zusammen. Einsame Elektronenpaare stoßen bindende Elektronenpaare stärker ab, als bindende Elektronenpaare sich gegenseitig abstoßen.

Vier Elektronenpaare. Im Methan-Molekül (CH_4) befinden sich vier Elektronenpaare in der Valenzschale. Die Elektronenpaare haben die größte Entfernung voneinander, wenn sie sich in den Ecken eines Tetraeders befinden (Abb. 9.2). Alle $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ -Bindungswinkel haben einen Wert von $109,47^\circ$ (oder $109^\circ 28'$); dieser Winkel wird *Tetraederwinkel* genannt. Die **tetraedrische** Konfiguration kommt häufig vor, zum Beispiel bei den Ionen ClO_4^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} .



Vier Elektronenpaare: Tetraeder

Auch im Ammoniak-Molekül (NH_3) ordnen sich die vier Elektronenpaare in der Valenzschale des Stickstoff-Atoms tetraedrisch an (Abb. 9.3). Dadurch haben die *Atome* eine **trigonal-pyramidale** Anordnung, mit dem Stickstoff-Atom an der Spitze einer Pyramide mit dreieckiger Basisfläche. Die stärker abstoßende Wirkung des einsamen Elektronenpaars drückt die bindenden Elektronenpaare zusammen, so dass die $\text{H}-\text{N}-\text{H}$ -Bindungswinkel nur 107° betragen anstelle von $109,47^\circ$.

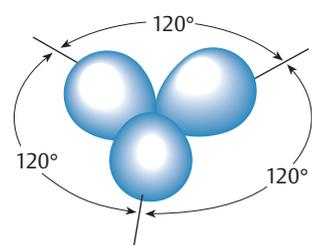


Abb. 9.1 Trigonal-planare Anordnung von drei Elektronenpaaren. Jedes Elektronenpaar ist als eine Ladungswolke dargestellt.

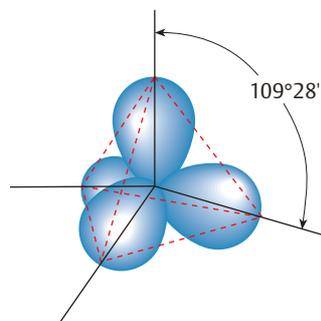


Abb. 9.2 Tetraedrische Anordnung von vier Elektronenpaaren.

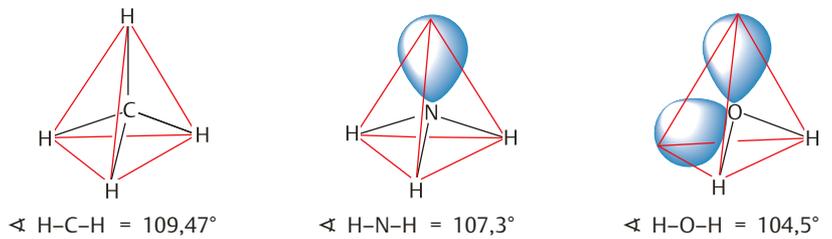
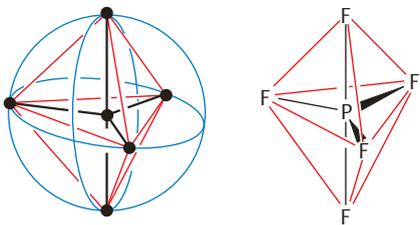
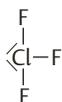


Abb. 9.3 Gestalt der Moleküle von Methan (CH_4), Ammoniak (NH_3) und Wasser (H_2O). Die einsamen Elektronenpaare sind als Wolken, die Bindungselektronenpaare als schwarze Striche dargestellt.

9



Fünf Elektronenpaare: trigonale Bipyramide



In der Valenzschale des O-Atoms im Wasser-Molekül sind zwei bindende und zwei nichtbindende Elektronenpaare vorhanden. Die Verzerrung von der tetraedrischen Anordnung der vier Elektronenpaare ist noch größer als im Ammoniak-Molekül, da die bindenden Elektronenpaare jetzt von zwei nichtbindenden Elektronenpaaren abgestoßen werden (Abb. 9.3). Der H-O-H-Winkel von $104,5^\circ$ ist noch kleiner als im NH_3 (107°). Die Molekülstruktur (Anordnung der Atome) ist gewinkelt (V-förmig).

Fünf Elektronenpaare. Im PF_5 -Molekül bilden die fünf Valenzelektronen des Phosphor-Atoms mit je einem Elektron der Fluor-Atome fünf Elektronenpaare in der Valenzschale. Die Anordnung mit einem Minimum für die Elektronenabstoßung ist die **trigonale Bipyramide**.

In der trigonalen Bipyramide sind die fünf Bindungen nicht äquivalent. Die drei Positionen auf dem „Äquator“ werden äquatoriale Positionen genannt; die Positionen am „Nord-“ und am „Südpol“ heißen axiale Positionen. Die drei äquatorialen Atome liegen in einer Ebene mit dem Zentralatom; die Bindungswinkel in der Äquatorebene betragen 120° . Die Bindungswinkel zwischen axialen und äquatorialen Atomen betragen 90° . Ein axiales Elektronenpaar hat drei benachbarte Elektronenpaare im 90° -Winkel; ein äquatoriales Elektronenpaar hat nur zwei Nachbarpaare im 90° -Winkel. Auf ein axiales Elektronenpaar wirkt deshalb eine etwas stärkere Abstoßung. Die axialen P-F-Bindungen sind etwas länger als die äquatorialen (158 bzw. 153 pm).

In einer trigonalen Bipyramide *nehmen einsame Elektronenpaare äquatoriale Positionen ein*, da sie hier einer geringeren Abstoßung ausgesetzt sind. In der Valenzschale des Schwefel-Atoms im Schwefeltetrafluorid (SF_4) sind fünf Elektronenpaare vorhanden, von denen eines nichtbindend ist. Dieses besetzt eine äquatoriale Position in einer trigonalen Bipyramide (Abb. 9.4). Das nichtbindende Elektronenpaar wirkt sich auf die Bindungswinkel aus, indem es alle bindenden Elektronenpaare von sich drängt. Der Bindungswinkel F-S-F in der Äquatorebene beträgt 102° (anstelle von 120°), die axialen Bindungen bilden einen Winkel von 173° miteinander (anstelle von 180°).

Im Molekül des Chlortrifluorids (ClF_3) verfügt das Chlor-Atom über fünf Valenzelektronenpaare, von denen zwei nichtbindend sind. Letztere nehmen

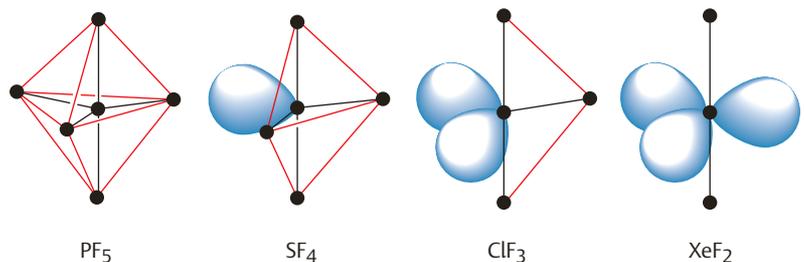


Abb. 9.4 Molekülgestalten mit fünf Valenzelektronenpaaren am Zentralatom. Bindende Elektronenpaare sind als schwarze Linien dargestellt.

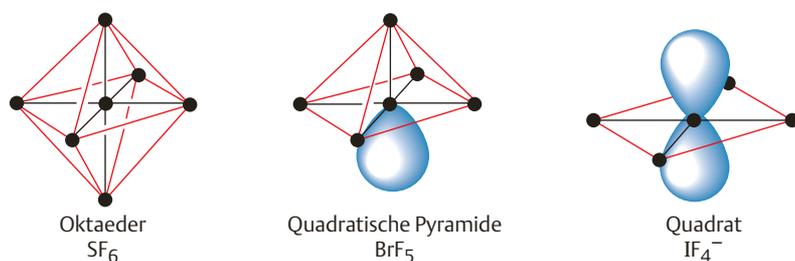


Abb. 9.5 Molekülgestalten mit sechs Valenzelektronenpaaren am Zentralatom. Bindende Elektronenpaare sind als schwarze Linien dargestellt.

äquatoriale Lagen ein, so dass das Molekül eine T-förmige Struktur hat (Abb. 9.4). Die einsamen Elektronenpaare bedingen eine Verzerrung der F–Cl–F-Bindungswinkel, die zwischen axialer und äquatorialer Position 87,5° betragen (anstelle von 90°).

Im Xenondifluorid-Molekül (XeF₂) sind drei der fünf Valenzelektronenpaare des Xenon-Atoms nichtbindend. Sie nehmen die drei äquatorialen Positionen einer trigonalen Bipyramide ein. Das XeF₂-Molekül ist linear (Abb. 9.4).

Im PF₃Cl₂-Molekül befinden sich die Chlor-Atome in äquatorialen Positionen. Weil die Fluor-Atome stärker elektronegativer als die Chlor-Atome sind, sind die Elektronenpaare der P–Cl-Bindungen näher am Phosphor-Atom als die der P–F-Bindungen. Die Elektronenpaare der P–Cl-Bindungen wirken stärker abstoßend.

Sechs Elektronenpaare. Im Schwefelhexafluorid-Molekül (SF₆) hat das Schwefel-Atom sechs Bindungs-Elektronenpaare in der Valenzschale. Die dafür günstigste Anordnung ist ein **Oktaeder**. Alle Positionen sind äquivalent, alle Bindungen sind gleich, alle Winkel zwischen benachbarten Bindungen betragen 90°.

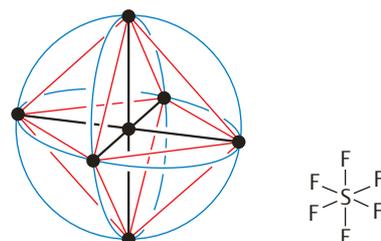
Das Brom-Atom im Brompentafluorid (BrF₅) verfügt über fünf bindende und ein nichtbindendes Elektronenpaar in der Valenzschale. Die Elektronenpaare sind nach den Ecken eines Oktaeders gerichtet. Die Atome bilden eine **quadratische Pyramide** (Abb. 9.5). Das nichtbindende Elektronenpaar verursacht eine Verzerrung der Bindungswinkel. Die vier Bindungen in der Pyramidenbasis werden vom einsamen Elektronenpaar abgedrängt, der Bindungswinkel zwischen der *apikalen* Bindung (zur Pyramidenspitze) und einer *basalen* Bindung (in der Pyramidenbasis) beträgt 85° (anstelle von 90°).

Im IF₄-Ion hat das Iod-Atom vier bindende und zwei nichtbindende Elektronenpaare in der Valenzschale. Die sechs Elektronenpaare nehmen eine oktaedrische Anordnung an. Die einsamen Elektronenpaare besetzen zwei gegenüberliegende Positionen, da dann die Abstoßung zwischen ihnen am kleinsten ist (Abb. 9.5). Das Ion ist **quadratisch-planar**.

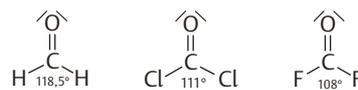
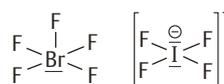
Die Zusammenhänge zwischen Molekülstruktur und Zahl und Art der Valenzelektronenpaare sind in Tab. 9.1 zusammengefasst. Weitere Beispiele siehe Beispiel 9.1.

Das Konzept der Elektronenpaar-Abstoßung kann auch auf Moleküle und Ionen mit Mehrfachbindungen angewandt werden. Eine Mehrfachbindung wird dabei als Einheit betrachtet. Kohlendioxid (CO₂) und Cyanwasserstoff (HCN) sind zum Beispiel lineare Moleküle. Das Carbonyldichlorid-Molekül (Phosgen, Cl₂CO) hat eine planar-dreieckige Gestalt ähnlich wie BF₃. Weil in einer Doppelbindung zwei Elektronenpaare vorhanden sind, wirkt sie stärker abstoßend als eine Einfachbindung. Im Cl₂CO drängt die Doppelbindung die C–Cl-Bindungen von sich; der Cl–C–Cl-Bindungswinkel beträgt deshalb 111° anstelle von 120°. Formaldehyd (H₂CO) hat die gleiche Struktur, aber der H–C–H-Winkel ist größer (118,5°), weil wegen der geringeren Elektronegativität der Wasserstoff-Atome die Ladungsschwerpunkte der C–H-Bindungen

Deutsch	Englisch
einsames Elektronenpaar	lone electron pair
das Polyeder	the polyhedron
das Tetraeder	the tetrahedron
das Oktaeder (nicht: der Oktaeder)	the octahedron
gewinkelt	bent, angular
tetraedrisch	tetrahedral
oktaedrisch (keinesfalls: oktahedral)	octahedral



Sechs Elektronenpaare: Oktaeder

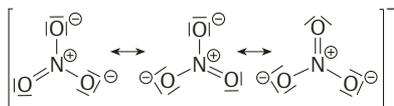
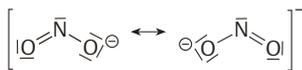


Tab. 9.1 Molekülstruktur in Abhängigkeit der Anzahl der Valenzelektronen in der Valenzschale des Zentralatoms.

Anzahl der Elektronenpaare			Molekülstruktur	Beispiele
gesamt	bindend	nicht-bindend		
2	2	0	linear	HgCl ₂ , CuCl ₂ ⁻
3	3	0	trigonal-planar	BF ₃ , HgCl ₃ ⁻
3	2	1	gewinkelt	SnCl ₂
4	4	0	tetraedrisch	CH ₄ , BF ₄ ⁻
4	3	1	trigonal-pyramidal	NH ₃ , PF ₃
4	2	2	gewinkelt	H ₂ O, ICl ₂ ⁺
5	5	0	trigonal-bipyramidal	PF ₅ , SnCl ₅ ⁻
5	4	1	s. Abb. 9.4	SF ₄ , IF ₄ ⁺
5	3	2	T-förmig	ClF ₃ , BrF ₃
5	2	3	linear	XeF ₂ , ICl ₂ ⁻
6	6	0	oktaedrisch	SF ₆ , PF ₆ ⁻
6	5	1	quadratisch-pyramidal	IF ₅ , SbF ₅ ²⁻
6	4	2	quadratisch-planar	XeF ₄ , BrF ₄ ⁻
8	8	0	quadratisch-antiprismatisch	CeF ₈ ⁴⁻

näher am C-Atom sind und der Winkelverzerrung mehr Widerstand entgegenzusetzen. Umgekehrt ist mit dem elektronegativeren Fluor der F—C—F-Winkel im F₂CO kleiner (108°).

Auch wenn mesomere Grenzformeln zu formulieren sind, ist die Theorie anwendbar. Distickstoffoxid (N₂O) besteht aus linearen Molekülen. Das Nitrit-Ion (NO₂⁻) ist gewinkelt, ähnlich wie das SnCl₂-Molekül (S. 131); der Bindungswinkel beträgt 115° wegen der abstoßenden Wirkung des einsamen Elektronenpaars. Das Nitrat-Ion (NO₃⁻) ist trigonal-planar wie das BF₃-Molekül; alle Winkel betragen 120°, da keine einsamen Elektronenpaare eine Verzerrung verursachen und gemäß der Mesomerie alle drei N—O-Bindungen gleich sind.



Beispiel 9.1

Welche Gestalt haben die Ionen AuCl₂⁻, ICl₂⁺, IBr₂⁻, SCl₃⁺ und ClF₄⁻?

Die Zahl der Valenzelektronen des Zentralatoms (Z), je ein Elektron von jedem Halogen-Atom (X) und ein zusätzliches Elektron bei den Anionen bzw. ein Elektron weniger bei den Kationen ergeben die Elektronenzahl in der Valenzschale des Zentralatoms. Weil jedes Halogen-Atom mit einer Einfachbindung gebunden ist, ist die Zahl der bindenden Elektronenpaare gleich der Zahl der Halogen-Atome.

Ion	Anzahl der Elektronen	Anzahl der Elektronenpaare			Gestalt
	Z + X - Ladung	gesamt	bindend	einsam	
AuCl ₂ ⁻	1 + 2 + 1 = 4	2	2	0	linear
ICl ₂ ⁺	7 + 2 - 1 = 8	4	2	2	gewinkelt
IBr ₂ ⁻	7 + 2 + 1 = 10	5	2	3	linear
SCl ₃ ⁺	6 + 3 - 1 = 8	4	3	1	trigonal-pyramidal
ClF ₄ ⁻	7 + 4 + 1 = 12	6	4	2	quadratisch-planar

9.3 Hybridorbitale

Abgesehen von einigen Ausnahmen werden die Voraussagen der VSEPR-Theorie durch die experimentelle Bestimmung zahlreicher Molekülstrukturen bestätigt. Nach der Lewis-Valenz-Bindungstheorie besteht eine kovalente Bindung aus einem gemeinsamen Elektronenpaar zwischen den verbundenen Atomen. Ausgehend vom Modell der Atomorbitale, lässt sich die Entstehung einer kovalenten Bindung folgendermaßen denken: zwei Atome rücken aufeinander zu; ein Orbital des einen Atoms, mit einem ungepaarten Elektron besetzt, überlappt sich zunehmend mit einem Orbital des anderen Atoms, das auch mit einem ungepaarten Elektron besetzt ist; die beiden Atomorbitale verschmelzen, wobei ein gemeinsames Orbital beider Atome entsteht, das von den beiden eingebrachten Elektronen (mit antiparallelem Spin) besetzt wird (Abb. 9.6).

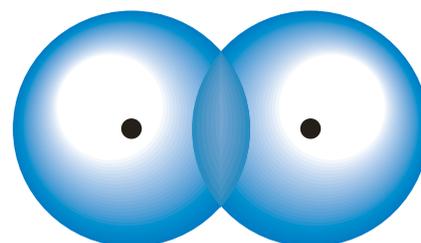


Abb. 9.6 Überlappung der $1s$ -Orbitale von zwei Wasserstoff-Atomen.

Wie ist die tetraedrische Struktur des Methan-Moleküls (CH_4) im Rahmen dieser Vorstellungen zu verstehen? Im Grundzustand hat ein Kohlenstoff-Atom nur zwei ungepaarte Elektronen ($1s^2 2s^2 2p^1 2p^1$) und man könnte denken, es könnten nur zwei kovalente Bindungen mit zwei Wasserstoff-Atomen gebildet werden. Wir können jedoch durch Energiezufuhr ein Elektron des $2s$ -Orbitals in das noch unbesetzte $2p$ -Orbital überführen; in dieser angeregten Konfiguration des C-Atoms ($1s^2 2s^1 2p^1 2p^1 2p^1$) hätten wir vier Orbitale mit je einem Elektron besetzt. Durch Überlappung mit den Orbitalen von vier H-Atomen unter Bildung von kovalenten Bindungen wird Energie freigesetzt; diese Energie ist weit größer als die zur Anregung des C-Atoms benötigte Energie, so dass insgesamt die Bildung der vier C–H-Bindungen energetisch begünstigt ist.

Durch das Verschmelzen von vier Orbitalen des Kohlenstoff-Atoms mit den Orbitalen von vier Wasserstoff-Atomen soll ein tetraedrisches CH_4 -Molekül resultieren. Dazu müssten vier gleiche Atomorbitale des C-Atoms nach den Ecken eines Tetraeders ausgerichtet sein. Das $2s$ -Orbital des C-Atoms ist jedoch anders als die $2p$ -Orbitale, und die Achsen der $2p$ -Orbitale bilden untereinander Winkel von 90° und nicht von $109,47^\circ$, wie für eine tetraedrische Struktur gefordert (vgl. Abb. 6.16 und Abb. 6.17, S. 87).

Ein Atomorbital ist durch seine Wellenfunktion definiert. Die Wellenfunktion ist ein *mathematischer Ausdruck*, der sich durch Lösung der Schrödinger-Gleichung ergibt. Die angeregte Konfiguration des C-Atoms kann durch eine s - und drei p -Wellenfunktionen mathematisch erfasst werden. Diese vier Wellenfunktionen können zu vier anderen Wellenfunktionen umgerechnet werden, wobei vier andere, untereinander völlig gleichartige Wellenfunktionen erhalten werden, die wir **sp^3 -Hybridorbitale** nennen. Die Bezeichnung sp^3 bezeichnet den Typ und die Anzahl der Orbitale, die wir mathematisch kombiniert haben. Die Hochzahl bezeichnet keine Elektronenzahl. Jedes der vier sp^3 -Hybridorbitale ist nach einer der vier Ecken eines Tetraeders ausgerichtet (Abb. 9.2, S. 131; Abb. 9.7).

Die Beschreibung der Valenzschale des angeregten Kohlenstoff-Atoms durch vier Elektronen, die je das $2s$ -Orbital und die drei $2p$ -Orbitale besetzen oder durch vier Elektronen, die je ein sp^3 -Hybridorbital besetzen, ist mathematisch völlig gleichwertig. Jede Beschreibung ist gleichermaßen eine gültige Lösung der Schrödinger-Gleichung.

Die Entstehung der Bindungen im CH_4 -Molekül können wir uns durch Überlappung der $1s$ -Orbitale der vier Wasserstoff-Atome mit vier sp^3 -Hybridorbitalen des Kohlenstoff-Atoms vorstellen.

Bei anderen Molekülen sind andere Hybridorbitale geeigneter, um die Bindungsverhältnisse zu erfassen. Bei der Hybridisierung, wie die mathematische Umrechnung der Wellenfunktionen genannt wird, müssen nicht alle Atomorbitale der Valenzschale beteiligt werden. Drei äquivalente **sp^2 -Hybridorbitale** werden bei der Kombination der Wellenfunktionen von einem s -Orbital und zwei p -Orbitalen erhalten. Eines der drei p -Orbitale ist dabei unbeteiligt. Die Vorzugsrichtungen der drei sp^2 -Hybridorbitale liegen in einer Ebene und bilden

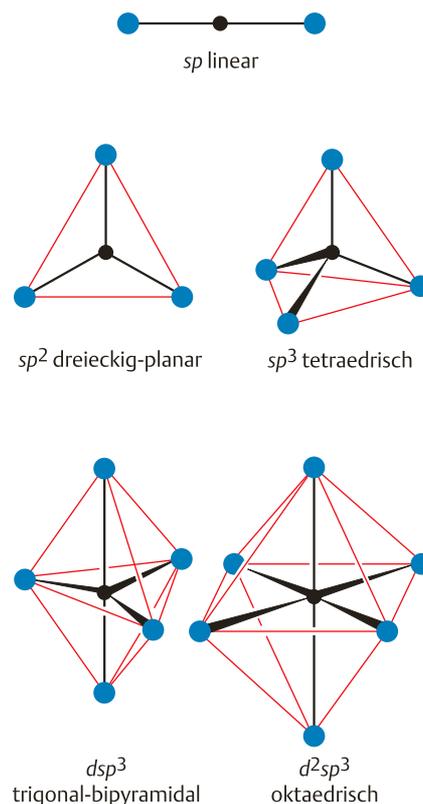


Abb. 9.7 Orientierung der Ladungswolken von Hybridorbitalen.

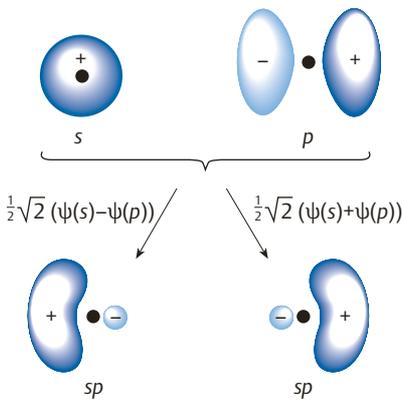


Abb. 9.8 Kombination von einer s - und einer p -Wellenfunktion zu zwei sp -Hybridorbitalen. + und - bezeichnen die Vorzeichen der Wellenfunktionen im jeweiligen Bereich.

Mischung einer s - mit drei p -Wellenfunktionen:

$$\begin{aligned}\psi_1 &= a_1\psi(s) + b_1\psi(p_x) + c_1\psi(p_y) + d_1\psi(p_z) \\ \psi_2 &= a_2\psi(s) - b_2\psi(p_x) - c_2\psi(p_y) + d_2\psi(p_z) \\ \psi_3 &= a_3\psi(s) - b_3\psi(p_x) + c_3\psi(p_y) - d_3\psi(p_z) \\ \psi_4 &= a_4\psi(s) + b_4\psi(p_x) - c_4\psi(p_y) - d_4\psi(p_z)\end{aligned}$$

jeweils mit

$$a_i^2 + b_i^2 + c_i^2 + d_i^2 = 1 \text{ (Normierung)}$$

Die Schreibweise $\psi(s)$ bedeutet hier ψ -Funktion des s -Orbitals und nicht Funktion ψ einer Variablen s .

Hybridisierung kommt nur bei Orbitalen ähnlicher Energie in Betracht

Winkel von 120° zueinander. Die Vorzugsrichtung des unbeteiligten p -Orbitals ist senkrecht zur Ebene (Abb. 9.1, S. 131; Abb. 9.7). sp^2 -Hybridorbitale dienen zur Erfassung der Bindungsverhältnisse in trigonal-planaren Molekülen (z. B. BF_3).

Ein Satz von zwei **sp -Hybridorbitalen** resultiert aus der Kombination von einem s - und einem p -Orbital; die zwei übrigen p -Orbitale bleiben unbeteiligt (Abb. 9.7 und Abb. 9.8). Die zwei sp -Hybridorbitale haben ihre Ladungsschwerpunkte auf entgegengesetzten Seiten des Atoms. Sie dienen zur Beschreibung der Bindungen in linearen Molekülen. Die beiden unbeteiligten p -Orbitale haben ihre Vorzugsrichtungen senkrecht zueinander und senkrecht zur Achse der sp -Hybridorbitale. Die genannten Hybridorbitale sind in Tab. 9.2 zusammengestellt.

Mit Hilfe der beschriebenen Hybridorbitale können auch die Verhältnisse in Molekülen mit einsamen Elektronenpaaren näherungsweise beschrieben werden. Im NH_3 -Molekül können wir zum Beispiel sp^3 -Hybridorbitale für das Stickstoff-Atom annehmen; eines der Hybridorbitale dient zur Aufnahme des einsamen Elektronenpaars, während die anderen drei mit den Orbitalen der Wasserstoff-Atome überlappen. Die tatsächlichen H–N–H-Bindungswinkel von 107° liegen etwas unter dem Wert von $109,47^\circ$, der zwischen den Richtungen von sp^3 -Hybridorbitalen zu erwarten wäre (s. Abb. 9.3, S. 132).

Genauer erhält man die von $109,47^\circ$ abweichenden Bindungswinkel im NH_3 -Molekül durch passende Hybridisierung. Dies geschieht, indem bei der rechnerischen Mischung der Wellenfunktionen die Anteile der s - und p -Orbitale verschieden groß gewählt werden. Setzt man in allen vier der nebenstehenden Formeln $a_i = b_i = c_i = d_i = \frac{1}{2}$ ($i = 1$ bis 4), dann ergeben sich vier gleiche sp^3 -Hybrid-Funktionen ψ_1 bis ψ_4 mit Winkeln von $109,47^\circ$. Beim NH_3 -Molekül ist bei ψ_1 der Koeffizient $a_1 > 0,5$ und $b_1 = c_1 = d_1 < 0,5$; ψ_1 hat dann einen höheren s -Anteil. Umgekehrt sind bei ψ_2 bis ψ_4 die Koeffizienten $a_i < 0,5$ und $b_i = c_i = d_i > 0,5$, womit ψ_2 bis ψ_4 einen höheren p -Anteil haben. Die drei Winkel zwischen den Vorzugsrichtungen von ψ_2 bis ψ_4 liegen dann zwischen 90° und $109,47^\circ$. ψ_1 gehört zum einsamen Elektronenpaar des NH_3 -Moleküls. Die korrekten Koeffizienten a_i , b_i , c_i und d_i sind diejenigen, die insgesamt zur Minimum-Energie für das Molekül führen. Ihre Berechnung ist mathematisch aufwendig, aber mit einem leistungsfähigen Computer möglich.

Hybridisierung ist nur dann in Betracht zu ziehen, wenn die zu vermischenden Orbitale einander gut überlappen und wenn ihre Energien ähnlich groß sind. Die $2s$ - und $2p$ -Orbitale erfüllen diese Bedingungen gut. Je größer die Hauptquantenzahl, desto schlechter ist die räumliche s - p -Überlappung. Ein $5s$ -Orbital ist zum Beispiel viel weniger ausgedehnt als ein $5p$ -Orbital, sie können kaum mehr vermischt werden.

$3d$ -Orbitale liegen energetisch zu hoch über $3s$ und $3p$, weshalb die früher angenommene sp^3d^2 -Hybridisierung für das Schwefel-Atom im oktaedrischen SF_6 -Molekül nicht mehr als korrekt angesehen wird (vgl. Abschnitt 9.8, S. 146).

Tab. 9.2 Hybridorbitale.

Beteiligte Atomorbitale	Hybrid-Typ	Anzahl der Hybridorbitale	räumliche Anordnung	Beispiel
s, p_x	sp	2	linear	HgCl_2
s, p_x, p_y	sp^2	3	trigonal-planar	BF_3
s, p_x, p_y, p_z	sp^3	4	tetraedrisch	CH_4
$d_{x^2-y^2}, s, p_x, p_y$	dsp^2	4	quadratisch-planar	PtCl_4^{2-}
$d_{z^2}, s, p_x, p_y, p_z$	dsp^3	5	trigonal-bipyramidal	VCl_5^-
$d_{z^2}, d_{x^2-y^2}, s, p_x, p_y, p_z$	d^2sp^3	6	oktaedrisch	TiF_6^{2-}

Dagegen können 3d, 4s- und 4p-Orbitale miteinander vermischt werden. Vor allem die daraus resultierenden Hybridorbitale dsp^3 (trigonal-bipyramidal; Abb.9.7) und d^2sp^3 (oktaedrisch) spielen bei Übergangsmetallen eine Rolle (vgl. Abschnitt 30.5, S. 487).

Zum Schluss sei noch einmal betont: Hybridisierung ist kein physikalischer Vorgang, sondern eine rein *mathematische Operation*, um die Bindungsverhältnisse in einem Molekül rechnerisch zu erfassen. Die Hybridisierung wird vorweg an einem Atom vorgenommen, obwohl sie erst mit der Knüpfung der Bindungen einen Sinn erhält.

In der modernen Bindungstheorie wird im Allgemeinen darauf verzichtet, Hybridisierungen vorweg zu berechnen. Es werden gleich alle Atomorbitale zur Gesamtheit der Molekülorbitale zusammengefügt. Hybridisierungsmodelle sind aber nach wie vor sehr beliebt, da sie der räumlichen Vorstellungswelt der Chemiker entgegenkommen, wonach sich Atome aus geeigneten Richtungen nähern und ihre Orbitale zu Bindungen verschmelzen.

9.4 Molekülorbitale

Im vorigen Abschnitt haben wir die kovalente Bindung als das Resultat des Überlappens zweier Atomorbitale angesehen, die zu einem gemeinsamen Orbital beider Atome verschmelzen. Das gemeinsame Orbital nennen wir ein *Molekülorbital* (abgekürzt MO). Mathematisch handelt es sich um eine Wellenfunktion, die sich als Lösung der Schrödinger-Gleichung für ein System ergibt, an dem zwei Atomkerne beteiligt sind. Für Molekülorbitale gelten die gleichen Gesetzmäßigkeiten wie für Atomorbitale; insbesondere gilt das Pauli-Prinzip, d. h. auch ein Molekülorbital kann mit maximal zwei Elektronen von entgegengesetztem Spin besetzt sein. Wie bei einem Atom sind auch bei einem Molekül zahlreiche Orbitale unterschiedlicher Energie zu berücksichtigen, die von den Elektronen des Moleküls nach dem Aufbauprinzip besetzt werden. Entsprechend der Bezeichnung von Atomorbitalen mit den Buchstaben *s*, *p*, *d*, werden Molekülorbitale mit den griechischen Buchstaben σ , π , δ bezeichnet.

Wenn zwei Wellen mit gleicher Wellenlänge λ , gleicher Amplitude *A* und gleicher Phase überlagert werden, verstärken sie sich (Abb. 9.9a). Die Wellenlänge der resultierenden Welle bleibt gleich, die Amplitude wird verdoppelt auf $A + A = 2A$. Wenn sich die Wellen mit entgegengesetzter Phase überlagern, löschen sie sich gegenseitig aus (Abb. 9.9b), die resultierende Amplitude ist $A + (-A) = 0$. Die erste Überlagerung ist additiv, die zweite subtraktiv.

Bei der Überlagerung von Atomorbitalen überlagern sich deren Wellenfunktionen. Die Molekülorbitale des H_2 -Moleküls ergeben sich aus der Überlagerung der Atomorbitale von zwei Wasserstoff-Atomen. Die additive Überlagerung der beiden 1s-Orbitale (Addition der Wellenfunktionen) führt zu einer Wellenver-

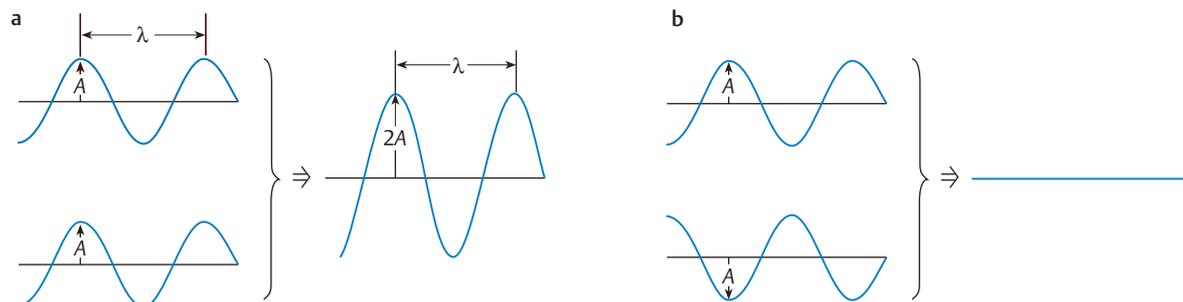


Abb. 9.9 Überlagerung von zwei Wellen.

a Wellen in Phase ergibt Verstärkung,
b Wellen in Gegenphase löschen sich aus.

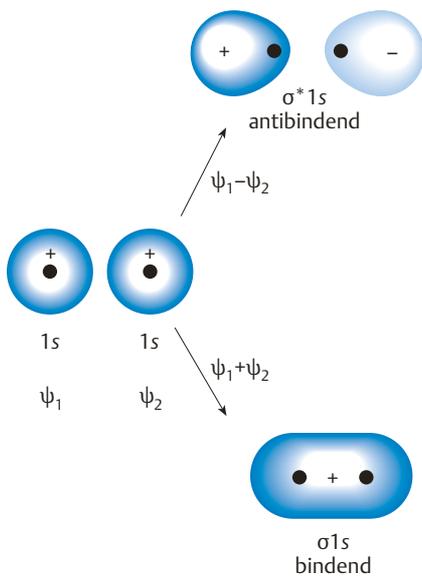


Abb. 9.10 Kombination von zwei $1s$ -Atomorbitalen zu einem σ - und einem σ^* -Molekülorbital. Plus und Minus bezeichnen das Vorzeichen der Wellenfunktion im jeweiligen Bereich.

Definition

$$\text{Bindungsordnung} = \frac{1}{2}[(\text{Zahl der bindenden } e^-) - (\text{Zahl der antibindenden } e^-)]$$

$$\text{Bindungsordnung im H}_2 = \frac{1}{2}(2 - 0) = 1$$

$$\text{Bindungsordnung im He}_2 = \frac{1}{2}(2 - 2) = 0$$

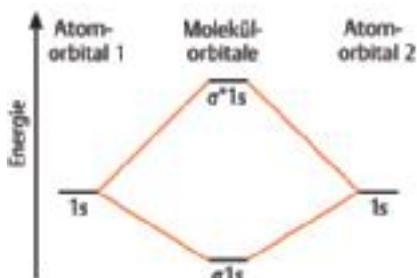


Abb. 9.11 Energieniveau-Diagramm für die Bildung eines σ - und σ^* -Orbitals aus den $1s$ -Orbitalen zweier Atome.

stärkung, im Bereich zwischen den Atomkernen resultiert eine erhöhte Elektronenladungsdichte und eine Verringerung der kinetischen Energie der Elektronen (vgl. S. 118). Das Molekülorbital bewirkt einen Zusammenhalt der Atome, und wir nennen es ein bindendes **Sigma-Orbital** und bezeichnen es mit dem Symbol σ (Abb. 9.10).

Bei der Überlagerung der Atomorbitale zweier Atome muss die Gesamtzahl der Orbitale unverändert bleiben. Die Anzahl der Atomorbitale von beiden Atomen zusammengenommen muss gleich der Anzahl der gebildeten Molekülorbitale sein. Aus den beiden $1s$ -Orbitalen der zwei Wasserstoff-Atome muss sich außer dem bindenden σ -Orbital noch ein zweites Molekülorbital ergeben, und zwar durch subtraktive Überlagerung der Wellenfunktionen. Dabei resultiert im Bereich zwischen den Atomkernen eine geringe Elektronendichte, genau auf halbem Weg zwischen den Atomkernen ist sie Null (Abb. 9.10). Die geringe Ladung zwischen den Kernen wirkt der gegenseitigen Abstoßung der Kerne kaum entgegen. Das Molekülorbital nennen wir ein **antibindendes Sigma-Orbital** und bezeichnen es mit dem Symbol σ^* . Die Besetzung eines σ^* -Orbitals mit Elektronen wirkt einer Bindung entgegen. Man spricht deshalb auch von einem bindungslockernden Molekülorbital. σ - und σ^* -Orbitale sind rotationssymmetrisch bezüglich der Achse durch die Atomkerne.

Ein Energiediagramm zu den relativen Energieniveaus der s - und σ -Orbitale ist in Abb. 9.11 gezeigt. Das bindende σ -Orbital liegt energetisch niedriger als die s -Orbitale, aus denen es entstanden ist, während das σ^* -Orbital um einen etwas größeren Betrag höher liegt. Wenn zwei Atomorbitale zusammengefügt werden, ist die Besetzung des σ -Orbitals mit einer Abgabe von Energie verbunden, während zur Besetzung des σ^* -Orbitals Energiezufuhr notwendig ist.

Jedes Orbital eines Atoms wie auch eines Moleküls kann zwei Elektronen von entgegengesetztem Spin aufnehmen. Die beiden Elektronen, die von den Wasserstoff-Atomen eingebracht wurden, besetzen als Elektronenpaar das $\sigma 1s$ -Orbital des Wasserstoff-Moleküls, das Molekülorbital mit der niedrigsten Energie. Das $\sigma^* 1s$ -Orbital bleibt unbesetzt (Abb. 9.12).

Die **Bindungsordnung** ist die Hälfte der Differenz aus der Zahl der bindenden Elektronen minus der Zahl der antibindenden Elektronen. Die Bindungsordnung entspricht der Zahl der Bindungsstriche in den Valenzstrichformeln (Zahl der Bindungen). Für das H_2 -Molekül ergibt sich eine Bindungsordnung von 1 (Einfachbindung). Bei der Kombination von zwei Helium-Atomen muss die Gesamtzahl von vier Elektronen auf die beiden Molekülorbitale verteilt werden; sowohl das $\sigma 1s$ - wie auch das $\sigma^* 1s$ -Orbital muss besetzt werden. Die bindungslockernde Wirkung der antibindenden Elektronen hebt die Wirkung der bindenden Elektronen auf. Die Bindungsordnung beträgt null. Ein Helium-Molekül He_2 existiert nicht.

Unter geeigneten Bedingungen kann sowohl ein H_2^+ - wie auch ein He_2^+ -Ion existieren. Das Wasserstoff-Molekülkation besteht aus zwei Protonen und einem einzelnen Elektron im $\sigma 1s$ -Orbital; seine Bindungsordnung ist $\frac{1}{2}(1 - 0) = \frac{1}{2}$. Das Helium-Molekülkation besteht aus zwei Helium-Atomkernen und drei Elektronen; ein Elektronenpaar nimmt das $\sigma 1s$ -Orbital ein, ein einzelnes Elektron das $\sigma^* 1s$ -Orbital und die Bindungsordnung beträgt $\frac{1}{2}(2 - 1) = \frac{1}{2}$ (Abb. 9.12).

Durch Überlagerung von zwei $2s$ -Orbitalen wird ein σ - und ein σ^* -Orbital erhalten, analog wie bei den $1s$ -Orbitalen. Molekülorbitale, die sich von p -Atomorbitalen ableiten, sind etwas komplizierter. Die drei $2p$ -Orbitale eines Atoms sind entlang der x -, y - und z -Koordinate ausgerichtet. Zwei Atome, die sich entlang der x -Achse einander nähern, treffen mit ihren p_x -Orbitalen „Kopf-an-Kopf“ aufeinander und ergeben ein bindendes $\sigma 2p$ - und ein antibindendes $\sigma^* 2p$ -Molekülorbital (Abb. 9.13a). Diese Molekülorbitale sind rotationssymmetrisch um die internukleare Verbindungslinie und werden ebenfalls als Sigma-Orbitale bezeichnet.