



UNIVERSITÄT ROSTOCK



Vorlesung *Allgemeine Chemie* (CH01)

Für Studierende im B.Sc.-Studiengang Chemie

Prof. Dr. Martin Köckerling

Arbeitsgruppe Anorganische Festkörperchemie

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, Institut für Chemie



Wiederholung der letzten Vorlesungsstunde:

Thema: Das Periodensystem der Elemente

Periodensystem, Anordnung der Elemente nach steigender Ordnungszahl, Perioden, Gruppen, Hauptgruppen, Nebengruppen, Lanthanoide + Actinoide, Reihenfolge der Besetzung von Unterschalen, Stabilität halb- und vollbesetzter Unterschalen
Metalle, Nichtmetalle, Zintl-Elemente, Häufigkeit der Elemente in der Lithosphäre, Periodizität chemischer und physikalischer Eigenschaften, Ionisierungsenergie, Atomradien

Thema heute: Chemische Bindungen 1



Die chemische Bindung

Bisher: Elektronen in isolierten Atomen, insbesondere H-Atom.

Aber: Atome liegen meistens nicht in isolierter Form vor; Ausnahme: Edelgase.

Es existieren starke Kräfte (Wechselwirkungen) zwischen den Atomen (chemische Bindungen)

Beispiele: H₂: Wasserstoffmoleküle

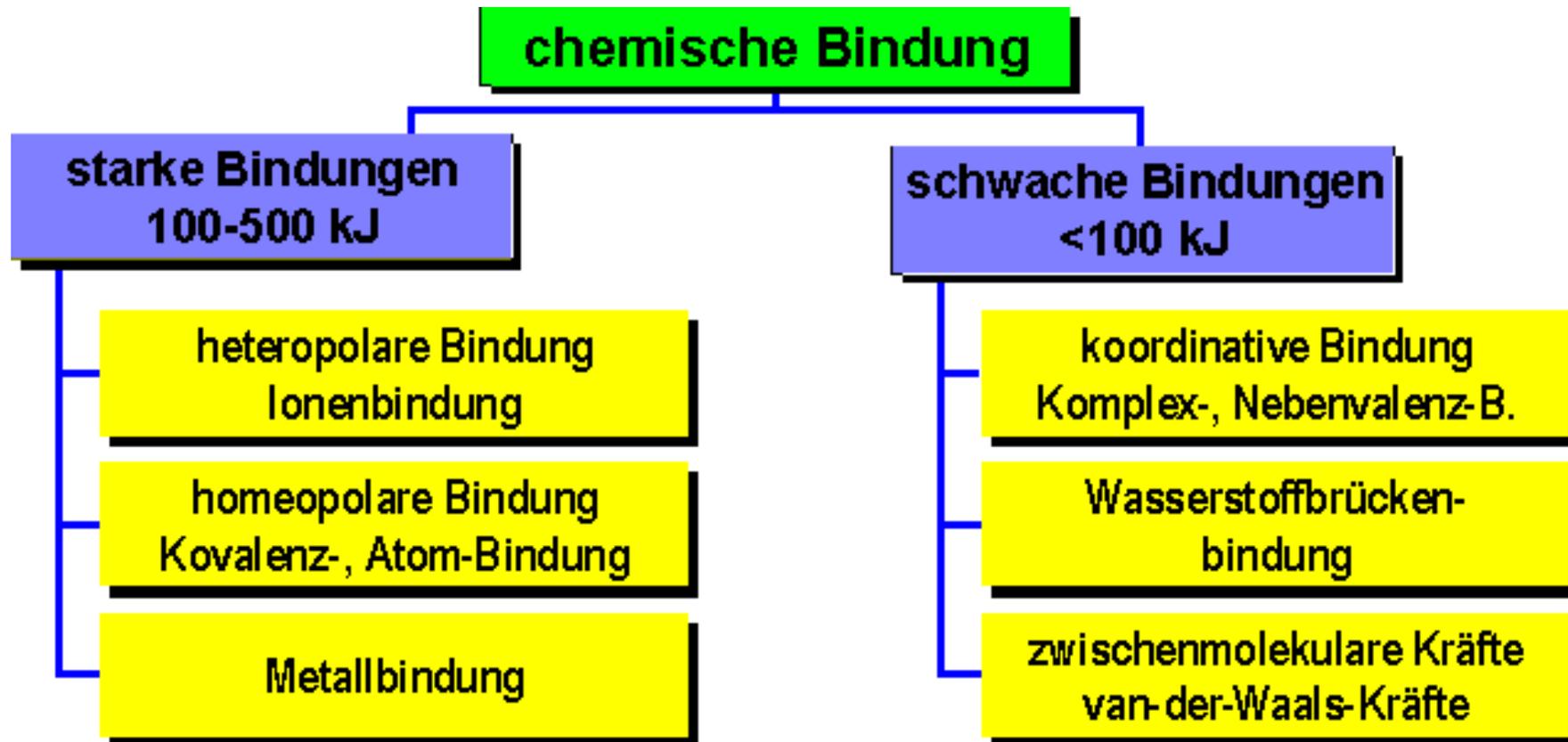
N₂: Stickstoffmoleküle

S₈: Schwefel, S₈-Ringmoleküle

C: Diamant/Graphit, ausgedehnter dreidimensionaler Verband aus Kohlenstoff-Atomen

Metalle: Kristalle aus vielen Metallatomen

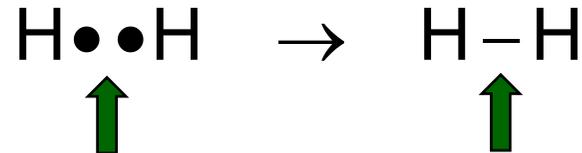
Chemische Bindungen kommen zustande durch eine Veränderung der Elektronenstruktur der beteiligten Atome. Man unterscheidet je nach Art der Kräfte bzw. Energien, die dabei zwischen den Atomen wirken, unterschiedliche Arten der chemischen Bindung:





Die kovalente/homöopolare Bindung Elektronenpaarbindung Lewis'sche Valenzstrichformel

H₂: Lewis-Punktformel (Dotformel)



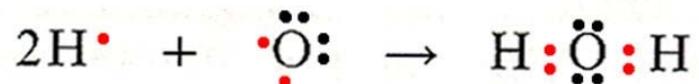
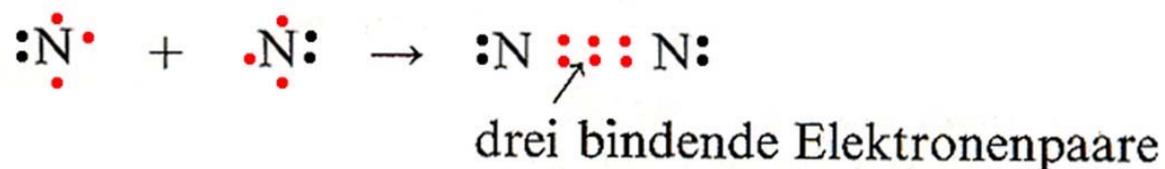
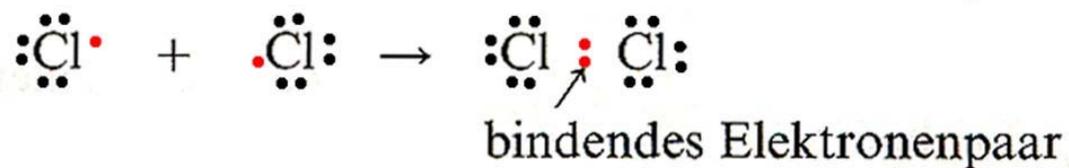
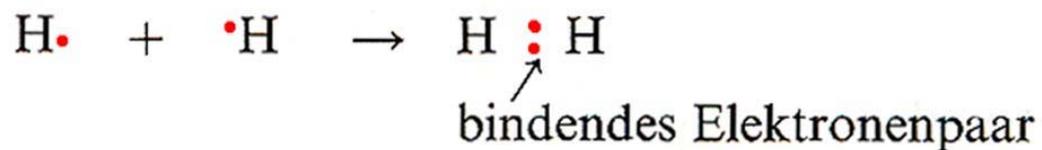
Elektonenpaar

Kovalente Atombindung /
Elektronenpaarbindung

Lewis (1916): In Verbindungen / Molekülen hat jedes Atom das Bestreben durch gemeinsame Nutzung von Valenzelektronen über so viele Valenzelektronen zu verfügen wie das im Periodensystem folgende Edelgas (d.h. 8 Elektronen → **Oktettregel**).

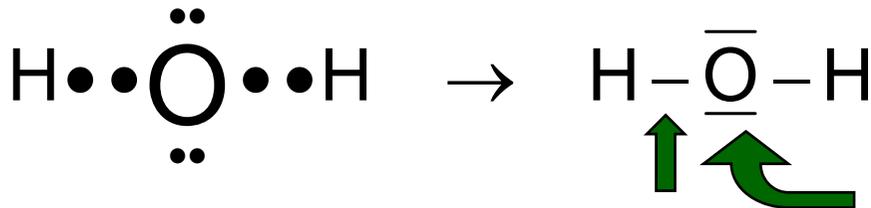


Beispiele für Lewis-Formeln:





Die kovalente/homöopolare Bindung Lewis'sche Valenzstrichformel



Elektronenpaar zwischen
zwei Atomen: bindendes
Elektronenpaar

Elektronenpaar an einem Atom
alleine: freies Elektronenpaar

Zahl der Bindungen: Bindigkeit des Atoms, abhängig von der Zahl der Valenzelektronen.

H: einbindig

O: zweibindig

Anzahl der Elektronen um das O-Atom herum: 8 Elektronen, Edelgaszustand, Oktettregel



Das „Konstruieren“ von Lewis-Formeln:

1. Feststellen, wie viele Valenzelektronen (alle !) jedes beteiligte Atom hat.
2. Feststellen, welches Atom bei Molekülen mit mehr als 2 Atomen die geringste Elektronegativität besitzt. Dieses ist in der Regel das Zentralatom
3. Verteilung der Valenzelektronen zu Elektronenpaaren, so daß jedes Atom einen Edelgaszustand mit 8 Elektronen besitzt.
4. Miteinbeziehen von a) freien Elektronenpaaren b) Ladungen und c) Doppel- und Dreifachbindungen!



In Molekülen, die aus ungleichen Atomen aufgebaut sind, ist die Elektronenverteilung in den einzelnen Bindungen nicht gleichförmig und führt zu polaren Molekülen.

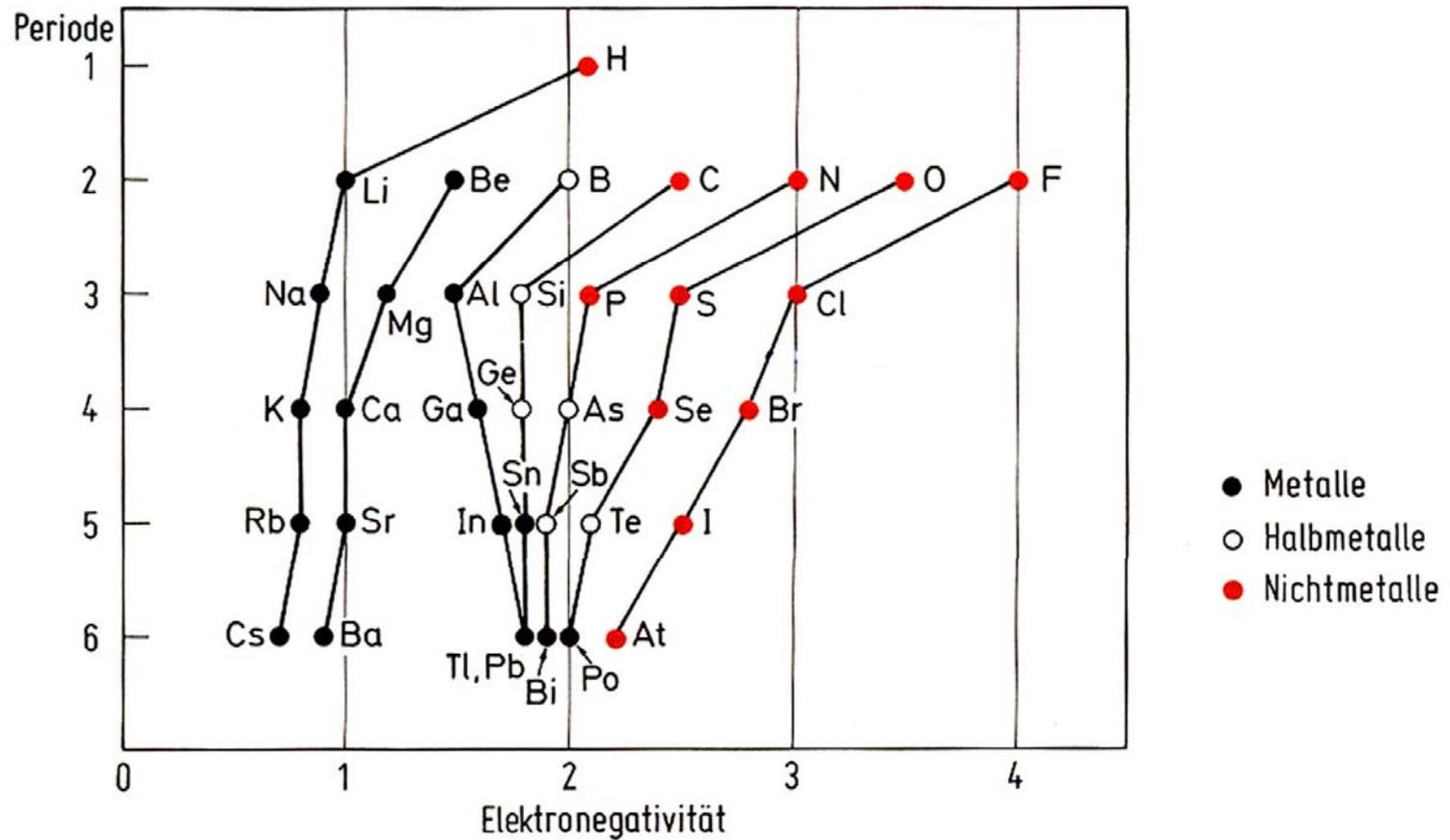
Elektronegativität: Relatives Maß einzelner benachbarter Atome in Molekülen Elektronen in kovalenten Bindungen zu sich zu ziehen.

Skala nach Pauling:

Skala ist festgelegt durch

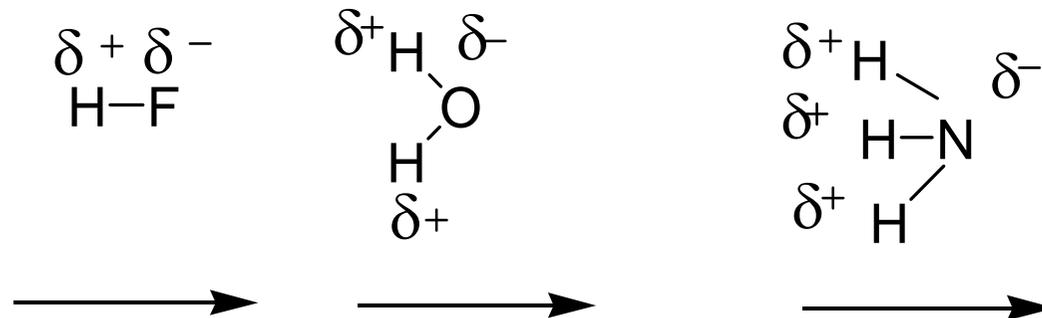
$$\chi_{\text{F}} = 4.0$$

H 2.2							
Li 0.98	Be 1.57	B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 4.00	
Na 0.93	Mg 1.31	Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16	
K 0.82	Ca 1.00	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.98	
Rb 0.82	Sr 0.95	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te	I 2.66	
Cs 0.79	Ba 0.89	Tl 2.04	Pb 2.33	Bi 2.02	Po	At	
Fr	Ra						





In Molekülen mit verschiedenen Atomen werden die Bindungselektronen von beiden Atomen in Abhängigkeit von der Elektronegativität unterschiedlich stark angezogen, woraus eine Partiaalladung resultiert.



Partiaalladungen lassen sich durch ein Dipolmoment quantifizieren, Einheit: Debye.



Das Gesamtdipolmoment ist durch vektorielle Addition der Teilmomente erhältlich.

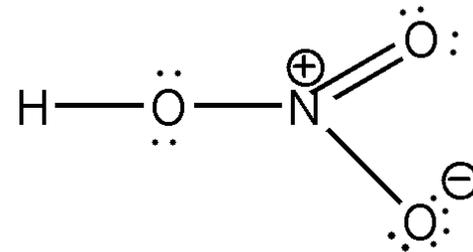
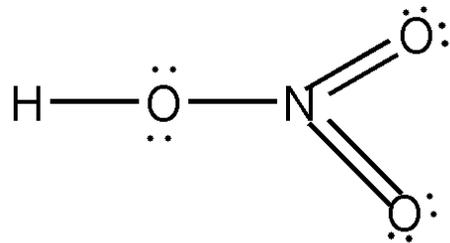
Beispiele für Dipolmomente

	D		D
HF	1,83	H ₂ O	1,85
HCl	0,82	H ₂ S	0,96
HBr	0,38	NH ₃	1,47
HI	0,12	CO	0,12



Lewis-Formeln:

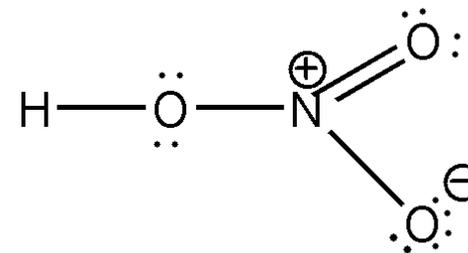
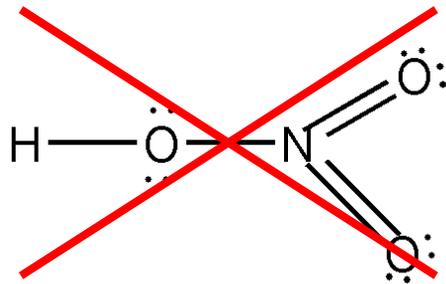
Zwischen Atomen der 2. Periode können maximal 4 kovalente Bindungen auftreten ($2s + 3 \cdot 2p = 4$ Orbitale). Beispiel: Salpetersäure HNO_3





Lewis-Formeln:

Zwischen Atomen der 2. Periode können maximal 4 kovalente Bindungen auftreten ($2s + 3 \cdot 2p = 4$ Orbitale). Beispiel: Salpetersäure HNO_3



Links: falsch, da N maximal vierbindig sein kann!

Die Elemente der 3. (und auch der folgenden) Periode können größere Bindigkeiten als 4 erreichen, da auch d-Orbitale zur Verfügung stehen.
Beispiele: SF_6 , SiF_6^{2-}



Mit dem Prinzip der Elektronenpaarbindung kann man verstehen, wie viele kovalente Bindungen ein bestimmtes Nichtmetallatom ausbilden kann.

Wasserstoffverbindungen von Elementen der 4. bis 8. Hauptgruppe:

Hauptgruppe	4	5	6	7	8
2. Periode	C	N	O	F	Ne
3. Periode	Si	P	S	Cl	Ar
Elektronen- konfiguration der Valenzschale	s p	s p	s p	s p	s p
	$\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow \uparrow \uparrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow \uparrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$
Zahl möglicher EP-Bindungen	4	3	2	1	0
Experimentell nachgewiesene einfache Wasserstoff- verbindungen	CH ₄ SiH ₄	NH ₃ PH ₃	H ₂ O H ₂ S	HF HCl	keine
Lewis-Formeln	H H-C-H H	H-N-H H	H-O-H	H-F	Ne



Elektronenkonfigurationen der Edelgase He - Kr

	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	
He	↑↓										
Ne	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓								
Ar	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	□ □ □ □ □					
Kr	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	□ □ □ □ □ □	□ □ □ □ □ □ □ □	

He: $1s^2$

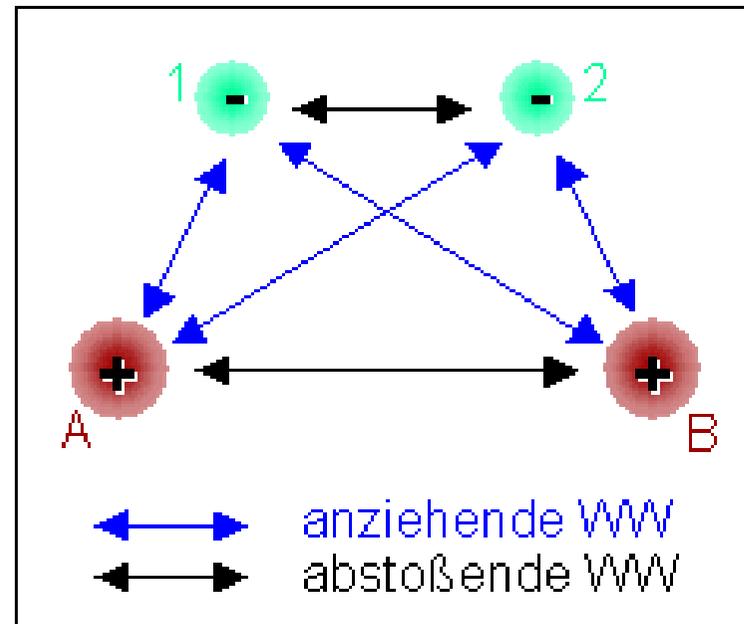
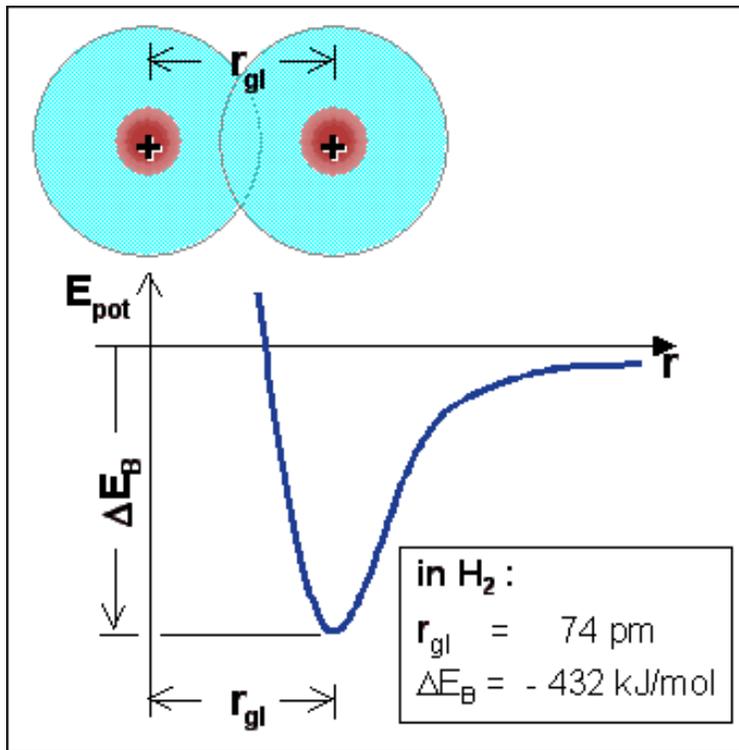
Ne: $1s^2 2s^2 2p^6$

Ar: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 = [\text{Ne}] 3s^2 3p^6$

Kr: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 = [\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^6$



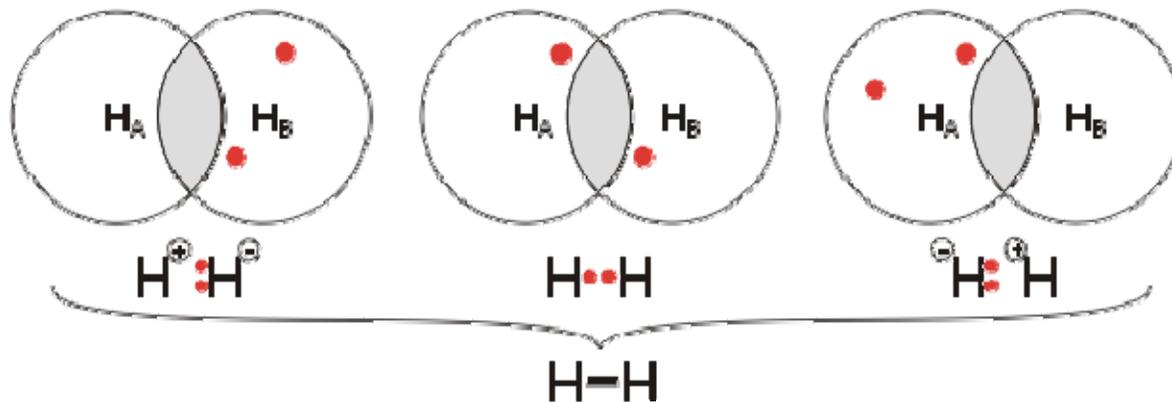
Die Ausbildung von Bindungen durch gemeinsame Nutzung von Valenzelektronen lässt sich durch Überlappung von Atomorbitalen beschreiben, wobei anziehende und abstoßende Wechselwirkungen auftreten (rein elektrostatisches Modell).





Einfachbindungen

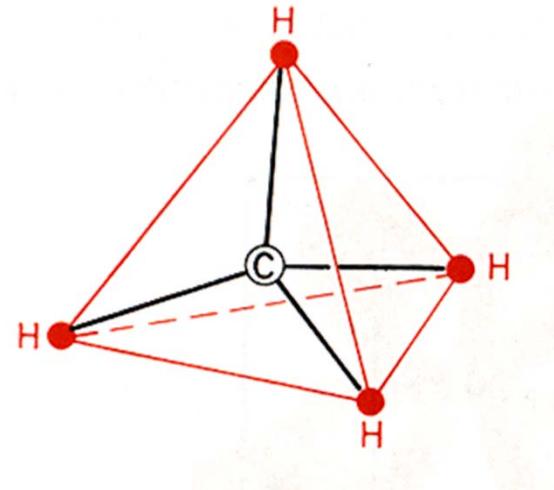
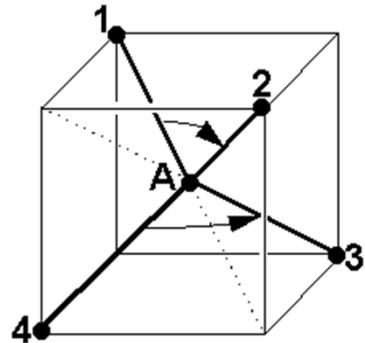
Chemische Bindungen durch Überlappung von Orbitalen,
(und damit Bildung neuer, größerer Orbitale)
die auch jeweils mit 2 Elektronen besetzt werden können.





Einfachbindungen

CH_4 Methan; gleiche Winkel und
gleiche Bindungslängen
Winkel H-C-H: $109,5^\circ$
Bindungslänge C-H: $1,09 \text{ \AA}$

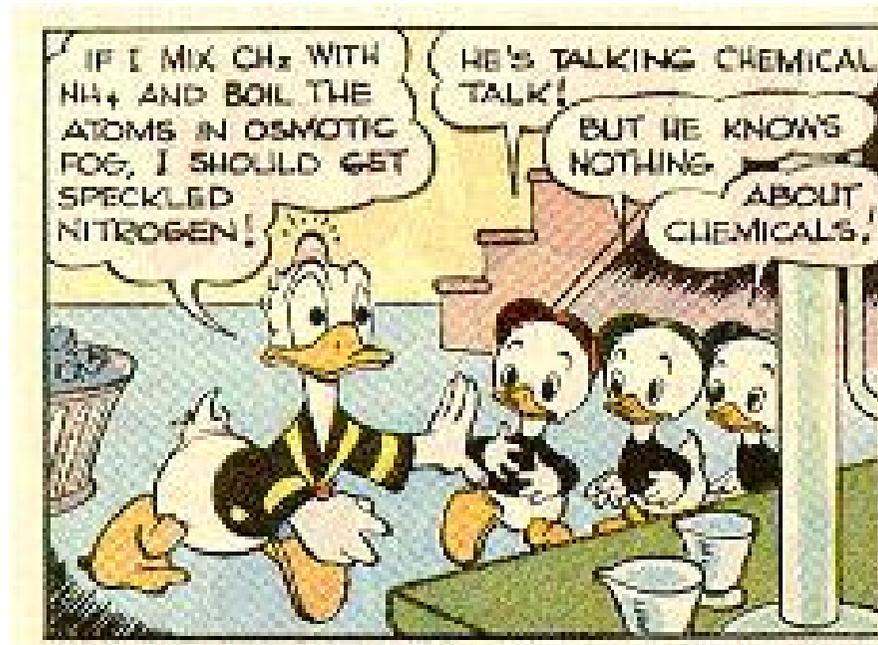




Kohlenstoff im Grundzustand: $2s^2 2p^2$

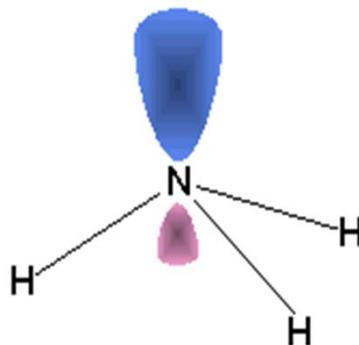
→ CH_2 ?, → nicht stabil !

→ 4 Einfachbindungen: Oktettregel





Beispiel: Ammoniak, NH_3



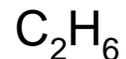
Struktur: trigonale Pyramide, wenn freies Elektronenpaar berücksichtigt wird:
Tetraeder, Winkel H-N-H: 107° .



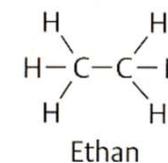
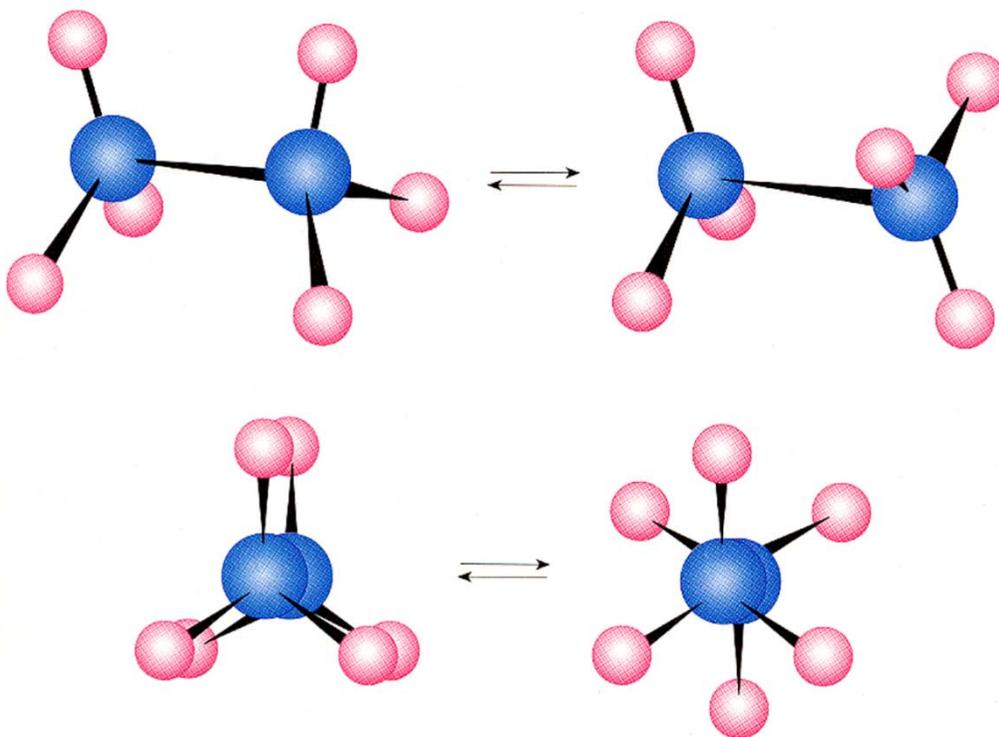
Einfachbindung - σ -Bindung

größte Elektronendichte rotationssymmetrisch zur Verbindungsachse

C-H und C-C – Bindungen im Ethan



Bindungswinkel $109,5^\circ$

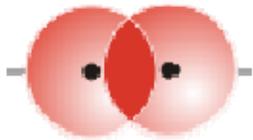


Drehung um die C–C-Bindung im Ethan-Molekül ($\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$)

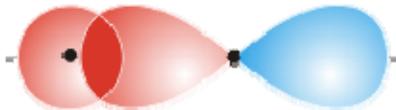


Einfachbindung - σ -Bindung (Sigma-Bindungen)

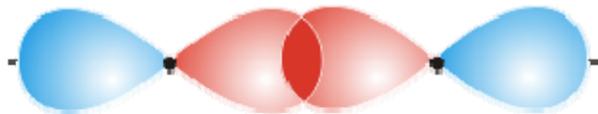
Größte Elektronendichte **rotationssymmetrisch** zur Verbindungsachse



Überlappung zweier s-Orbitale



Überlappung eines s- mit einem p-Orbital

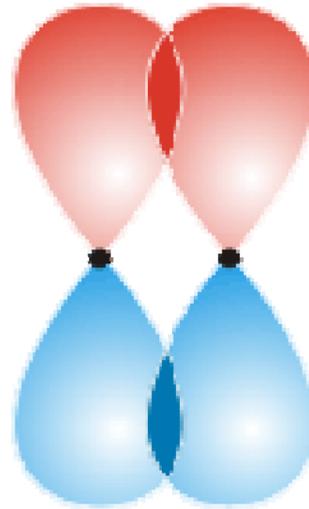


Überlappung zweier p-Orbitale



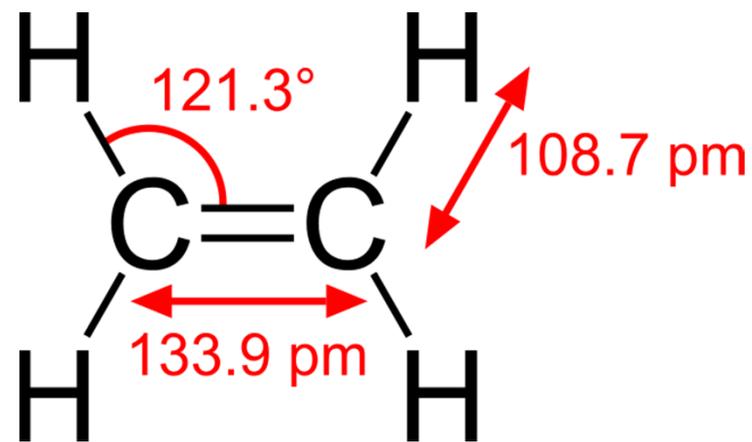
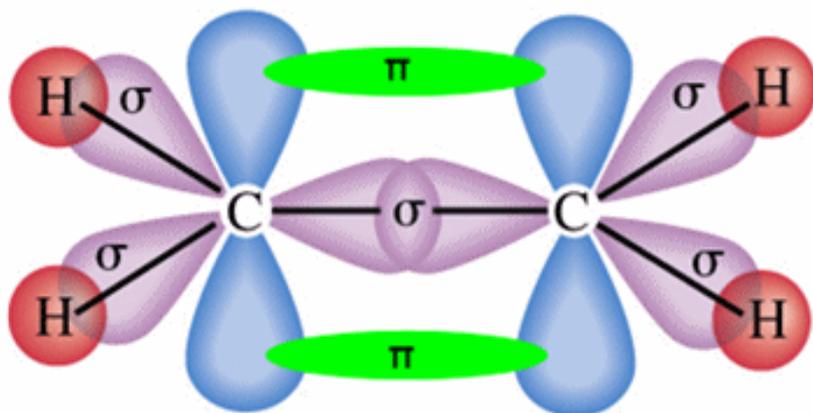
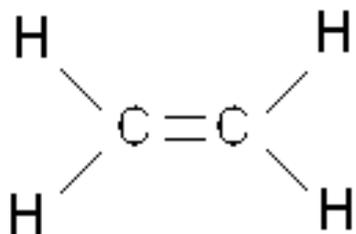
Doppelbindung:

**Es kommt zu einer seitlichen Überlappung von p- (oder p- + d-) Orbitalen
Bei einer Doppelbindung liegt immer auch eine σ -Bindung vor (daher
Doppelbindung).**





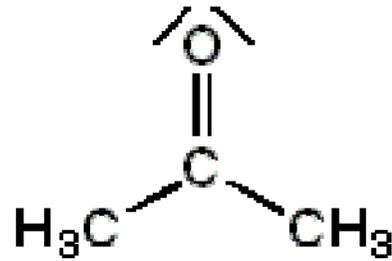
Doppelbindung:
Beispiel: Ethen (Äthen, Ethylen), C₂H₄



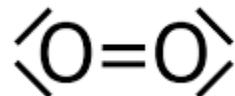


Beispiele von Verbindungen mit Doppelbindungen

Aceton



Sauerstoff, O₂

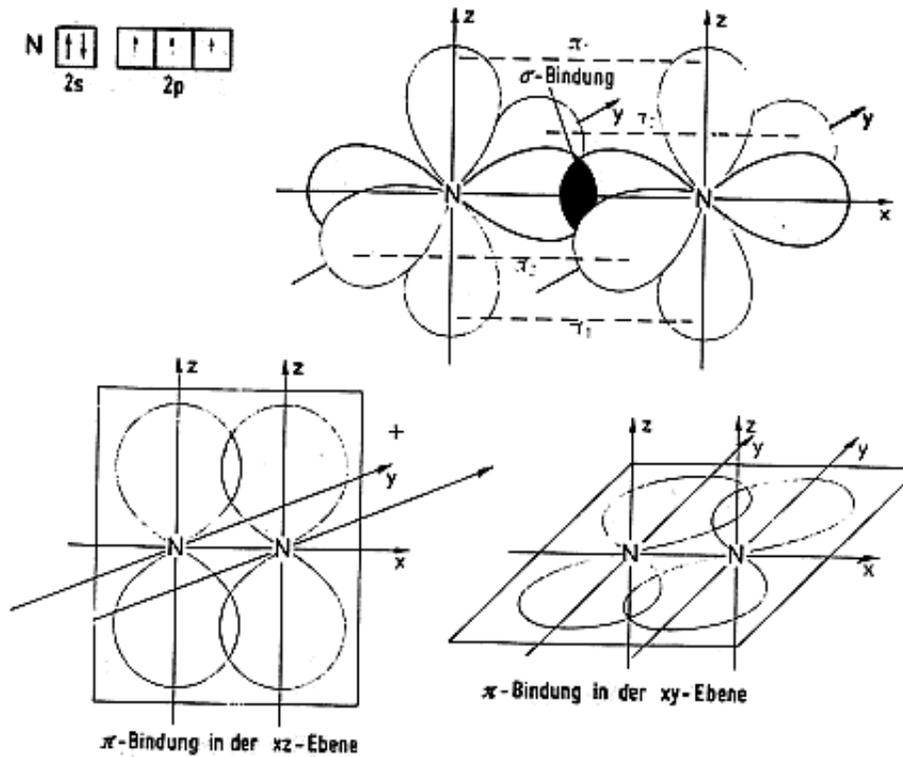




Dreifachbindung:

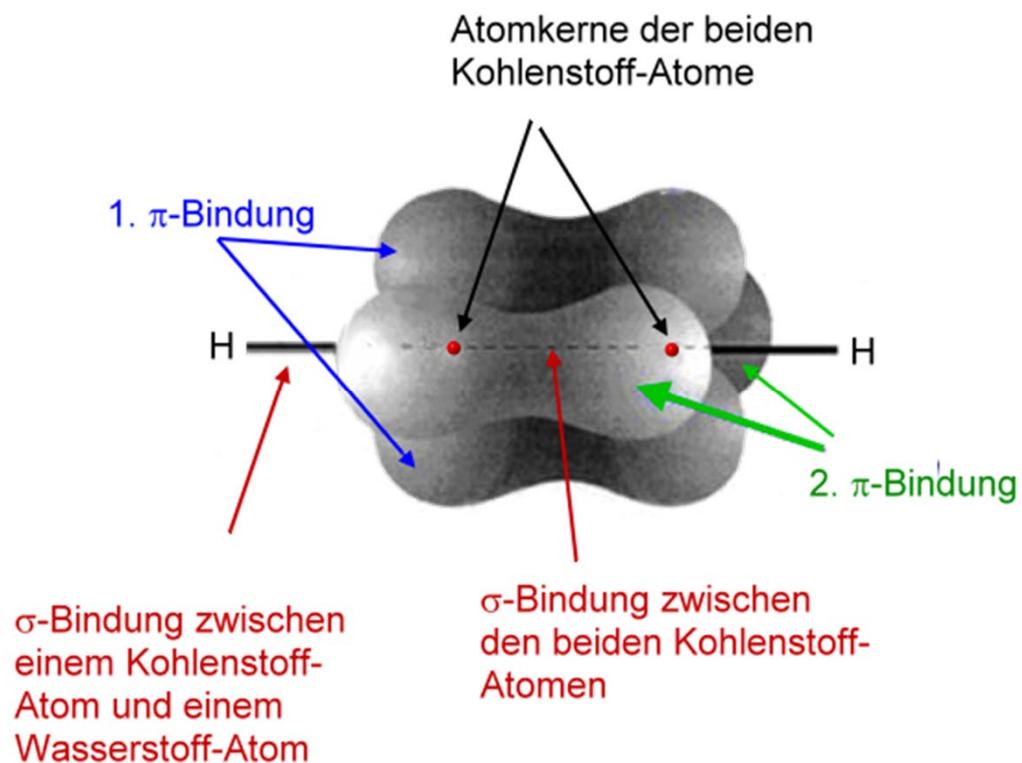
Es kommt zu einer seitlichen Überlappung von **zwei** p- (oder p- + d-) Orbitalen.

σ -, π -Bindungen am Beispiel vom Distickstoff, N_2 :





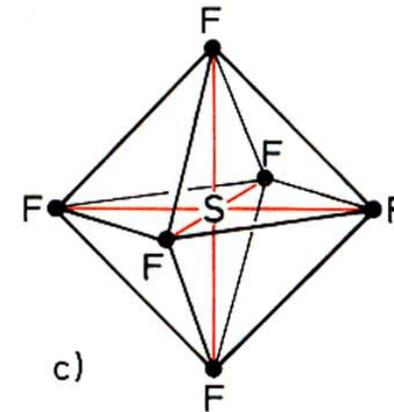
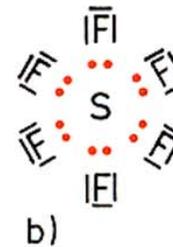
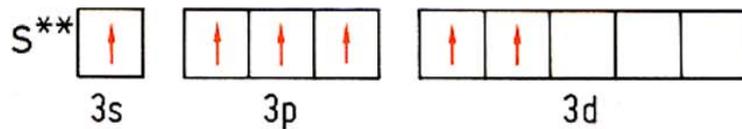
Acetylen (Ethin), C_2H_2





Oktetterweiterung

bei Atomen der 3. oder höheren Periode, Beispiel SF_6 :



- a) Valenzelektronenkonfiguration des angeregten S-Atoms.
- b) Lewisformel von SF_6 .
- c) Geometrische Anordnung der Atome im Molekül SF_6 . S bildet mit den sechs F-Atomen sechs σ -Bindungen, die oktaedrisch ausgerichtet sind



Molekül	PF ₅	SF ₄	ClF ₃
Elektronenkonfiguration	P^* 	S^* 	Cl^*
Lewisformel			
Räumlicher Bau			

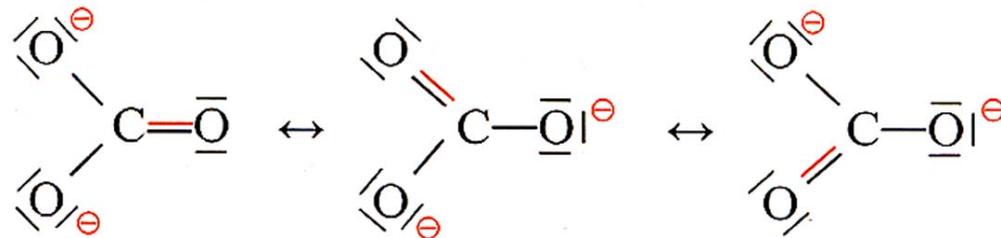


Mesomerie / Resonanz

Besteht für eine chemische Verbindung die Notwendigkeit der Formulierung verschiedener elektronischer Anordnungen hinsichtlich ihrer chemischen Bindung, dann liegt Mesomerie bzw. Resonanz vor.

Grenzformeln beschreiben nichtexistente Grenzzustände. Real ist nur ein Zustand.

Beispiel: Carbonat-Anion:



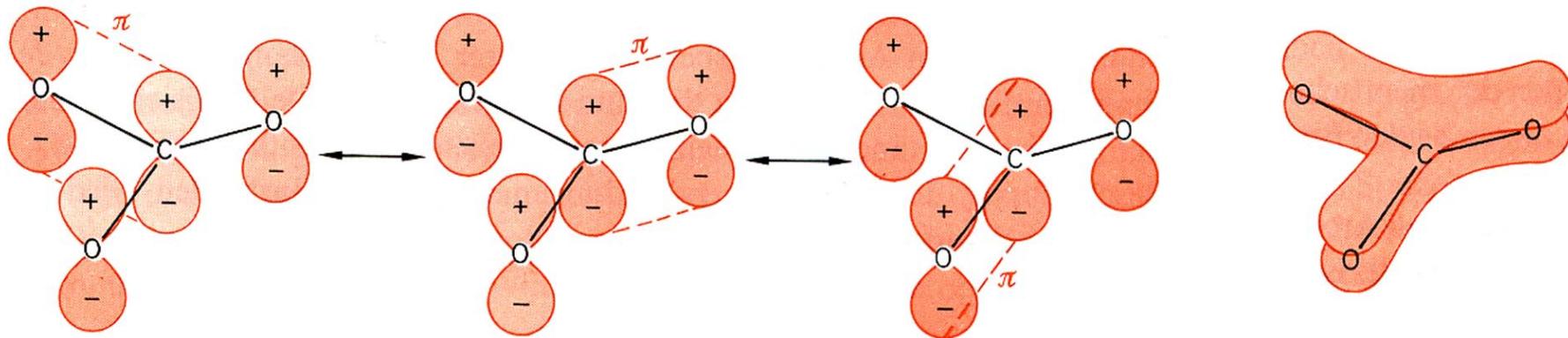
C-O-Bindungslänge im Carbonat	131 pm
reine C=O Doppelbindung	122 pm
reine C-O Einfachbindung	143 pm

Der Mesomeriepfeil \leftrightarrow bedeutet, dass der wahre Zustand zwischen den Grenzformeln liegt.

- Grenzformeln sind energetisch gleichwertig.
- Mesomerie verändert nur die Elektronenverteilung, aber nicht die Struktur.



Bindungswinkel 120° , das Carbonat-Ion



Mesomerie: äquivalente Wechselwirkung der p_z Orbitale des Kohlenstoffs und der Sauerstoffatome