



# Experimentalvorlesung

## Hauptgruppenchemie

*Axel Schulz  
Institut für Chemie  
der Universität Rostock  
2015*



# Struktur und Bindung

## ■ Inhalt

- **Zur Geschichte**
- **Struktur und Symmetrie**
- **Die kovalente Bindung**
- **Die Ionenbindung**
- **Die Metallbindung**
- **Van-der-Waals-Wechselwirkungen**

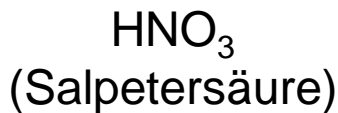
Alle Folien sind im Internet als pdf Dokument erhältlich:

<http://www.schulz.chemie.uni-rostock.de/>

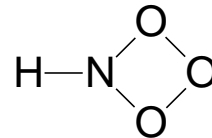
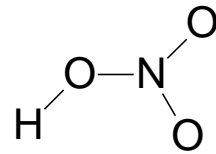


# Struktur, Bindung und Formelsprache in der Chemie

Summenformel



Strukturformel  
Konstitutionsformel



Konstitutionsisomere

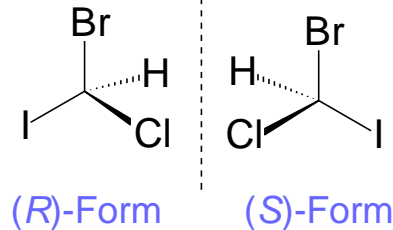
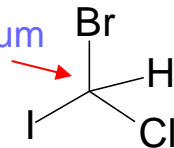


Stereoformel

Spiegelbildisomere  
(Enantiomere)



Chiralitätszentrum

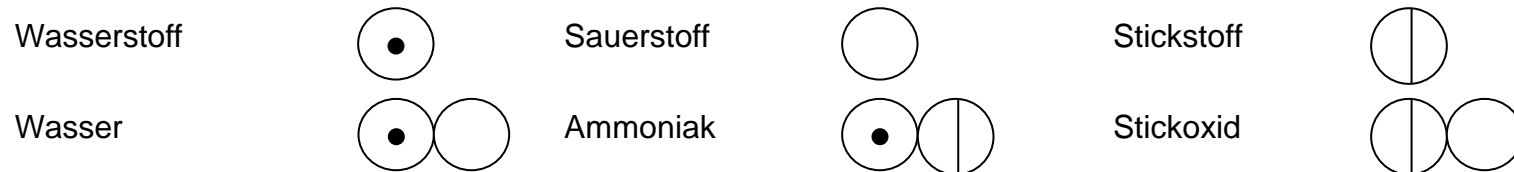


Die Struktur eines Moleküls umfaßt die Gesamtheit aller qualitativen und quantitativen Informationen über die Anordnung der Atomkerne, über die Wechselwirkungen zwischen den Atomen und über die Verteilung der Elektronendichte im Molekül.



# Zur Geschichte der Symbolik und Bindungsvorstellung

## J. Dalton (1766-1844)

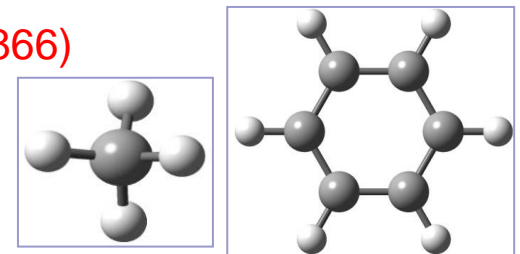


1814 J. J. Berzelius (1779-1848) **Chemische Symbolik:** H, O, S bzw. Wasser:  $2\text{H}+\text{O}$

1852 Sir E. Frankland (1825-1899) „atoms have a definite combining power“  $\text{PH}_3$ ,  $\text{PCl}_5$

1858 F. A. Kekule (1829-1896) **tetraedrisches  $\text{CH}_4$ , Benzol (1866)**

1858 A. S. Couper (1831-1892) **erste graphische Darstellung von Formeln**



1861 A. Butlerow **Strukturbegriff**

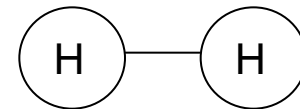
Die bekannte Regel, welche sagt, dass die Natur eines zusammengesetzten Molecül's durch die Natur, die Quantität und die Anordnung seiner elementaren Bestandtheile bedingt wird, könnte dann vorläufig folgendermassen umgeändert werden: die chemische Natur eines zusammengesetzten Molecül's wird durch die Natur und die Quantität seiner elementaren Bestandtheile und durch seine chemische Structur bedingt.



# 1916: Der Beginn einer modernen Bindungstheorie

1868 H. Wickelhaus **Begriff Valenz eingeführt**: *lat.* „valentia“ = Stärke, Kapazität

1886 E. Frankland **publiziert als erster eine Valenzformel**



- „pair of shared electrons = covalent bond“
- Edelgaskonfiguration (Oktettregel)
- Elektronentransfer, Teilen von Elektronen
- Grenzfälle  $\text{Na}^+\text{Cl}^-$  vs  $\text{H}-\text{H}$   
ionisch vs kovalent

• **Kovalenz:**  
*Elektronenpaar wird von beiden Bindungspartnern zu gleichen Teilen beansprucht*

**Nachteile:**

- Strukturableitung?
- Abstände
- Bindungsstärke OH in  $\text{H}_2\text{O}$  vs. In  $\text{R}-\text{OH}$
- Genaue Winkel z.B. Tetraeder im  $\text{CH}_4$



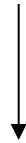
**G. N. Lewis**



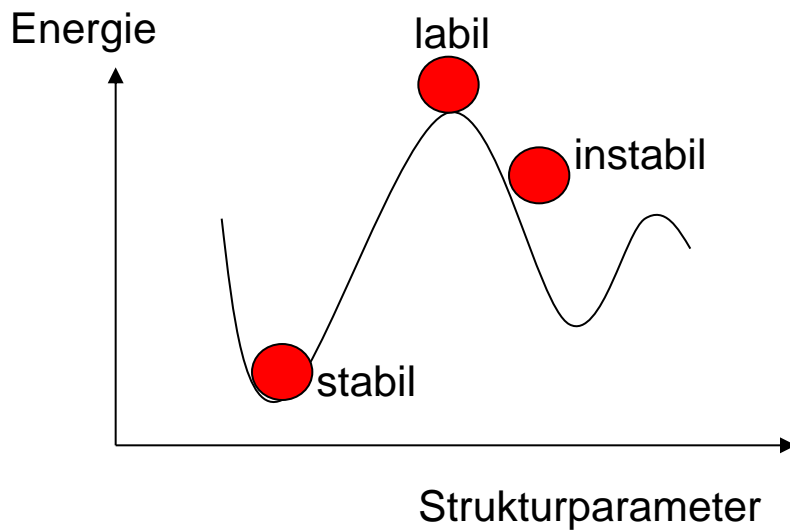
**W. Kossel**



# Struktur und Symmetrie

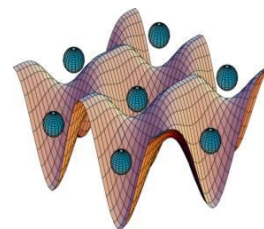
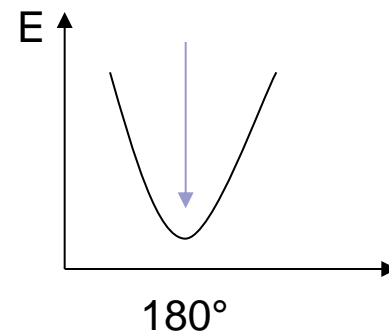
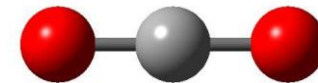
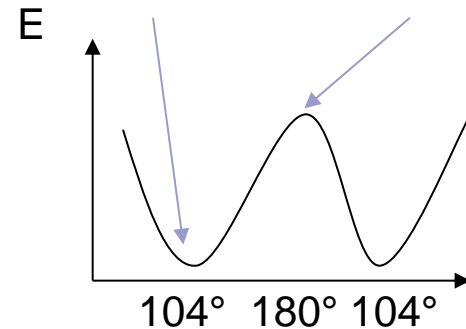


Interne Parameter:  
**Abstand, Winkel, Diederwinkel**  
 oder **kartesische Koordinaten**



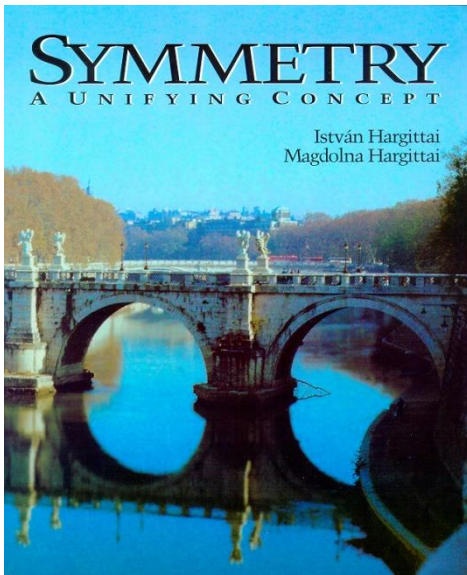
H<sub>2</sub>O

CO<sub>2</sub>





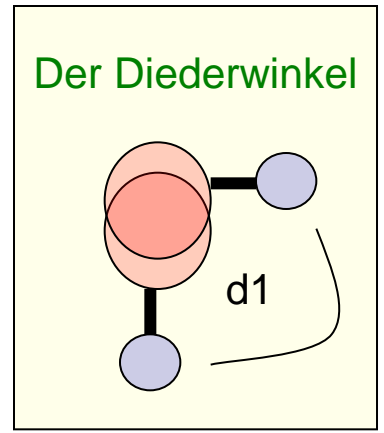
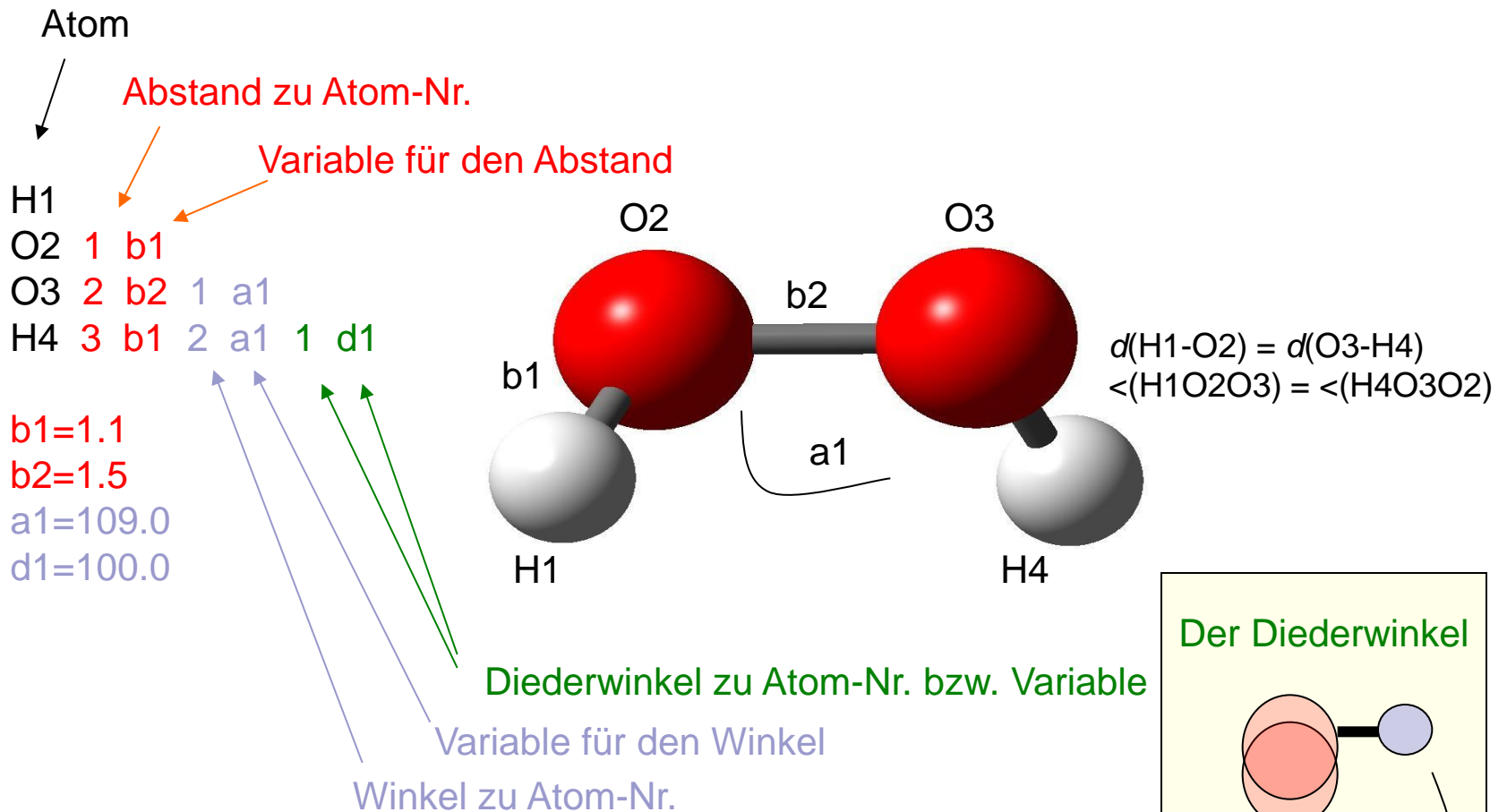
# Symmetrie = Gleich-, Ebenmaß; Spiegeligkeit, Spiegelbildlichkeit



Symmetrie Operation	Element	Symbol	Bemerkung
Inversion	Inversionszentrum	$i$	
Drehung	Drehachse	$C_n$	
Spiegelung	Spiegelebene	$\sigma$	



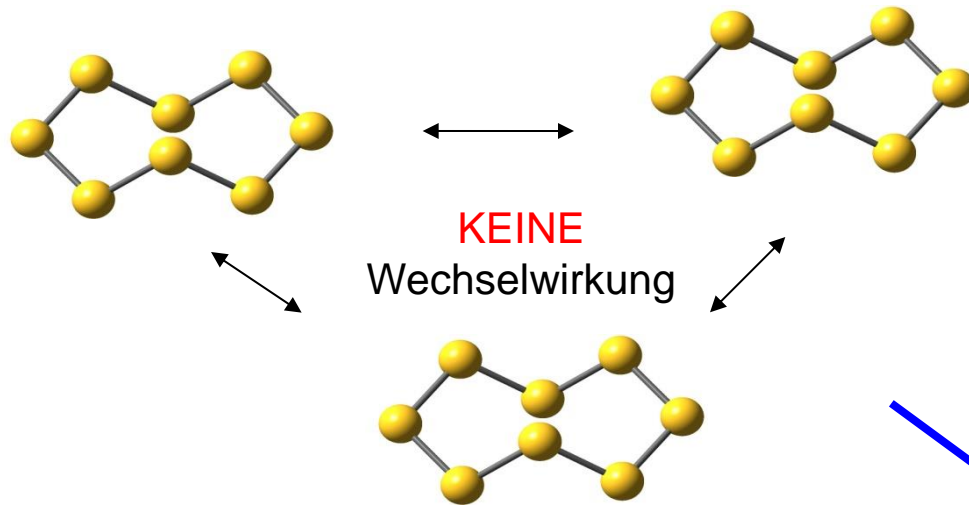
# Die Z-Matrix zur Beschreibung der Struktur





# Gasphasenstruktur

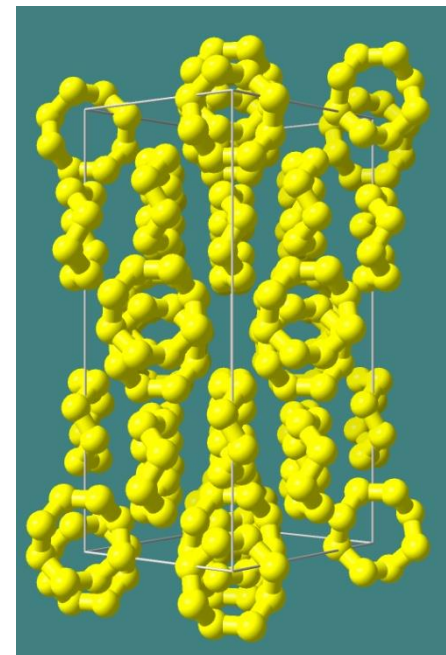
Isolierte Moleküle in der Gasphase



Modell des Idealen Gases  
Es gilt:  $pV = nRT$

Aggregierte Moleküle im Festkörper

**Intermolekulare**  
Wechselwirkungen

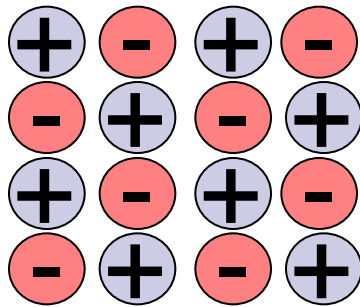




# Lösungen

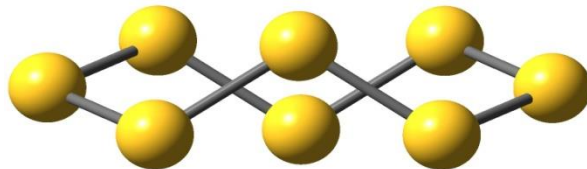
Große strukturelle Änderungen

Salz  
Stoffe, die leicht Ionen bilden



**Solvatation**

Moleküle



Bildung von solvatisierten Ionen,  
starke Wechselwirkung mit Lösemittel

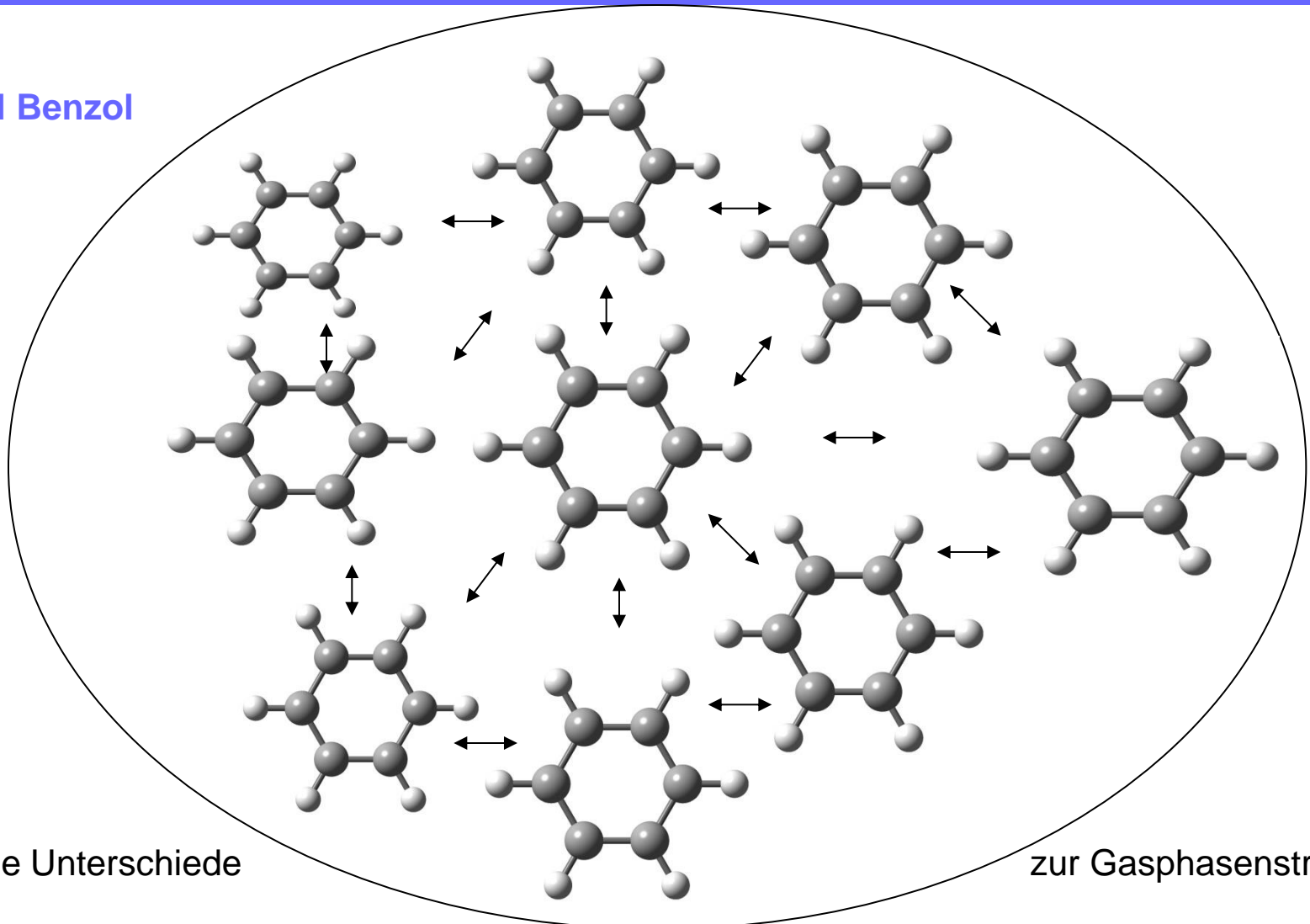
Molekular gelöst, oft nur schwache  
Wechselwirkungen mit Lösemittel

Geringfügige Strukturänderung



Schwache zwischenmolekulare Wechselwirkungen → definierte Nahordnung, KEINE Fernordnung

Beispiel Benzol

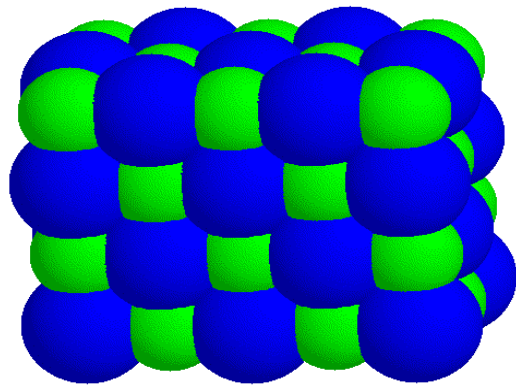
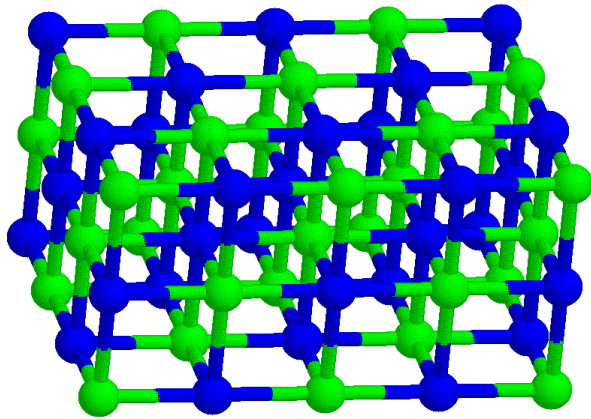


Nur kleine Unterschiede

zur Gasphasenstruktur

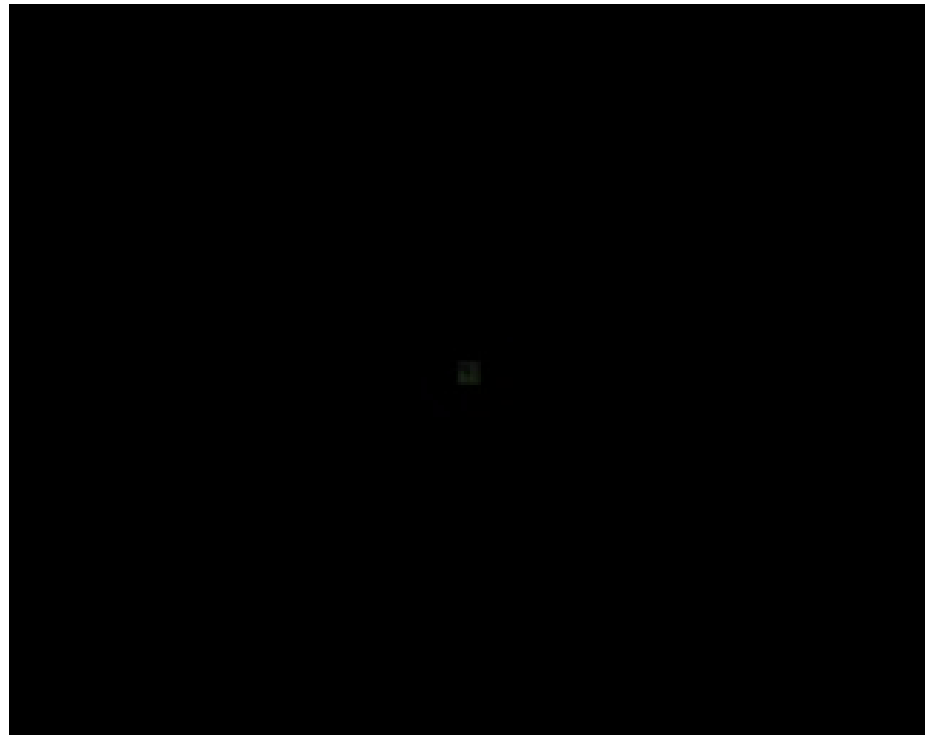


# Festkörperstruktur



Kristall = Regelmäßige 3d-Anordnung von  
**Atomen** oder **Molekülen** oder **Ionen**

Kristallstruktur = Gitter + Basis

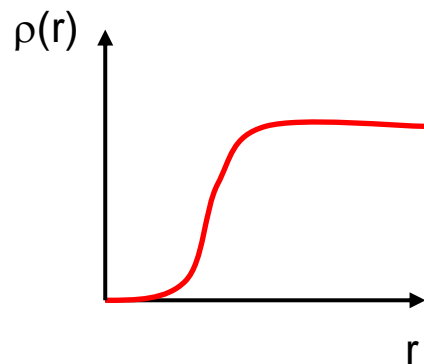




# Gas vs Flüssigkeit vs Feststoff

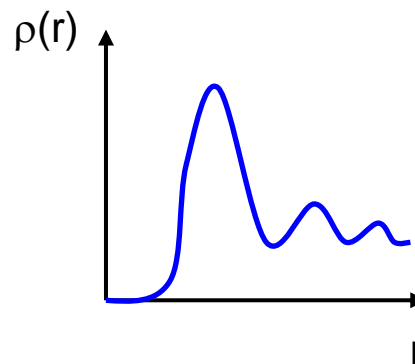
Kondensierte Phasen

**Gas**



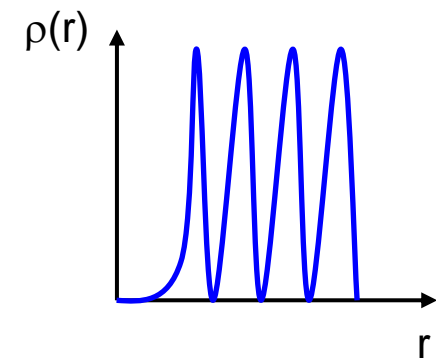
Wechselwirkung zwischen den Teilchen  $<$  Wärmebewegung

**Flüssig**



Wechselwirkung zwischen den Teilchen  $>$  Wärmebewegung

**Fest**

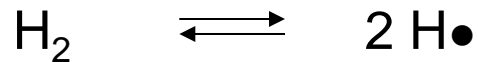




# Atombindung (kovalente Bindung)

Die H-H-Bindung im molekularen Wasserstoff ist SEHR stark!

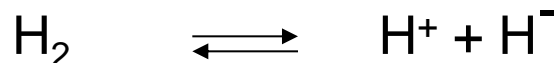
Homolytische Dissoziation:



Bindungsdissoziationsenthalpie  
 $\Delta H = +436 \text{ kJ/mol}$

T[K]	300	1500	2000	3000	4000	5000	6000
Spaltung [%]	$10^{-34}$	$10^{-3}$	0.081	7.85	62.2	95.4	99.3

Heterolytische Dissoziation:



$\Delta H = +1675 \text{ kJ/mol}$



# Experimente

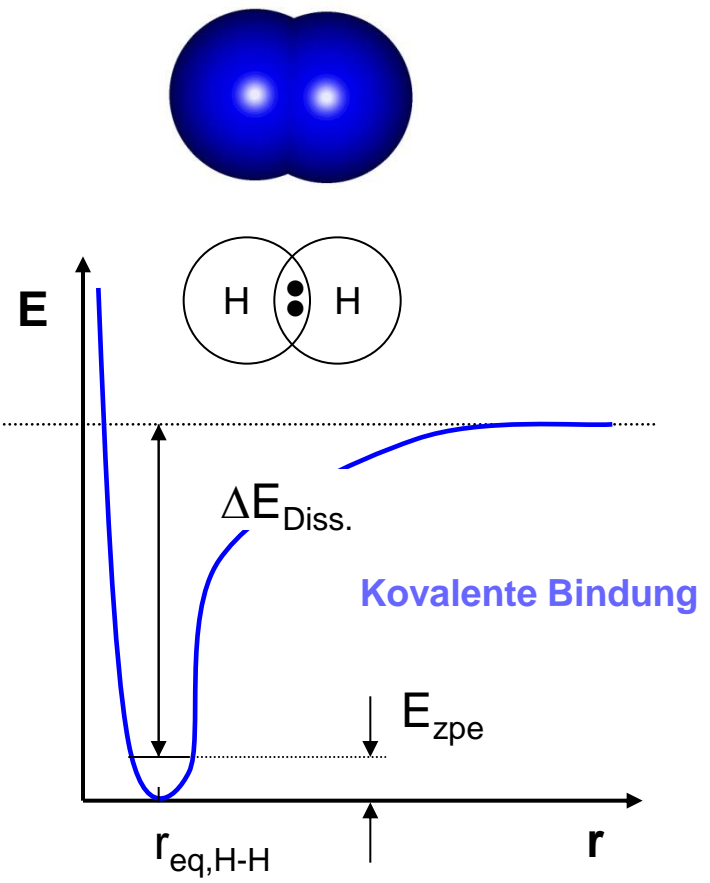
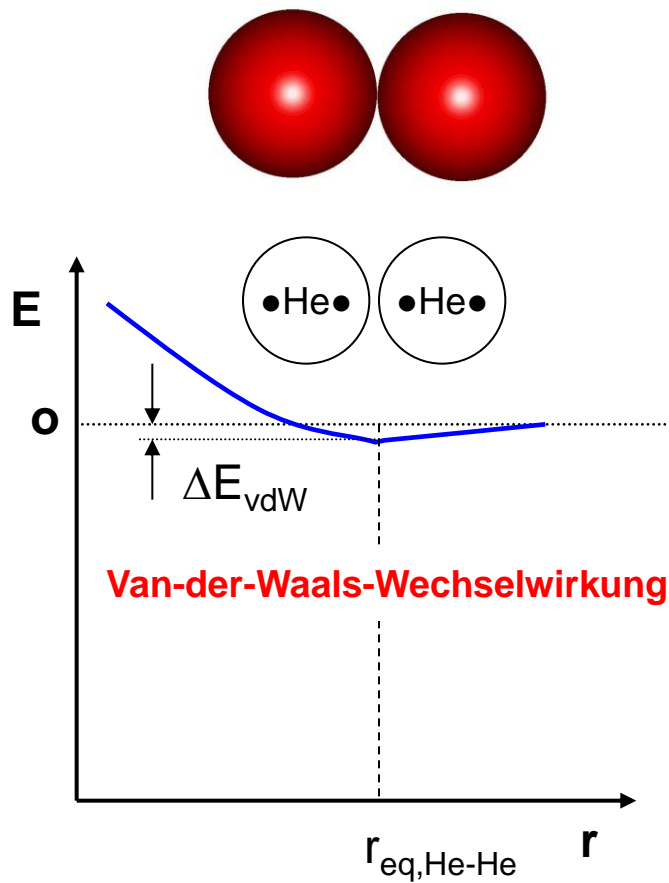
## ■ Vergleich Atombindung und Ionenbindung

Chloroform wird mit einer 1M Silbernitratlösung versetzt. Es bilden sich zwei Phasen aber kein Niederschlag.

Eine 1%ige Natriumchloridlösung wird mit einer 1M Silbernitratlösung versetzt. Es fällt ein weißer Niederschlag von Silberchlorid aus.



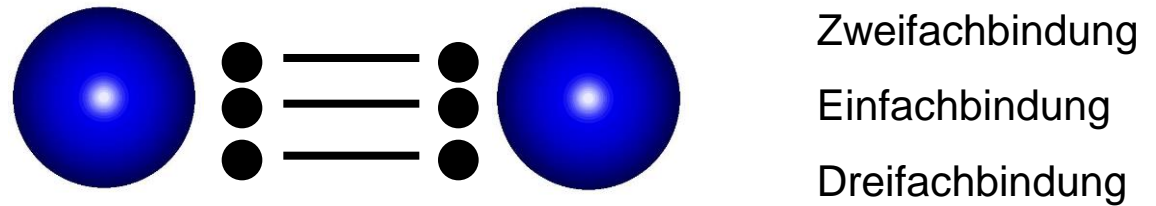
# He<sub>2</sub> versus H<sub>2</sub>





# Homoatomare Moleküle

Beispiele: H-H, O-O, O-O-O, N-N, F-F ....



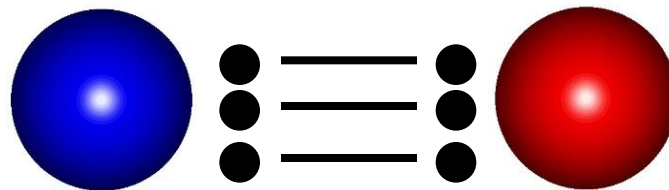
Beide Elektronen werden zu gleichen Teilen beansprucht!

**Kovalente Bindung**



# Heteroatomare Moleküle

Beispiele: H-Cl, H-O-H, O-S-O, N-O, Cl-F ....



Zweifachbindung  
Einfachbindung  
Dreifachbindung

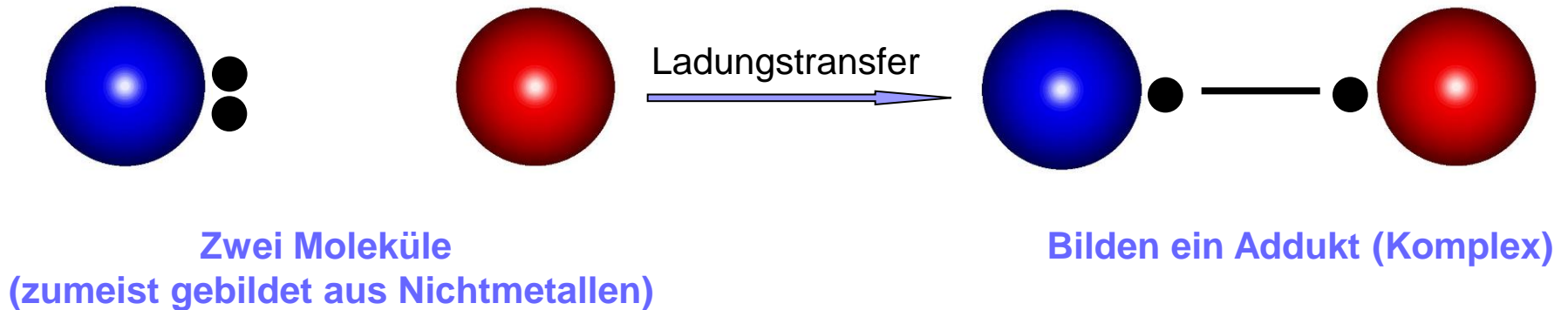
Beide Elektronen werden zu unterschiedlichen Teilen beansprucht!

polare (kovalente) Bindung



# Dative Bindung

Beispiele:  $\text{H}_3\text{N}-\text{BH}_3$ ;  $\text{CO}-\text{BF}_3$ ,  $\text{SiF}_6^{2-}$  ....



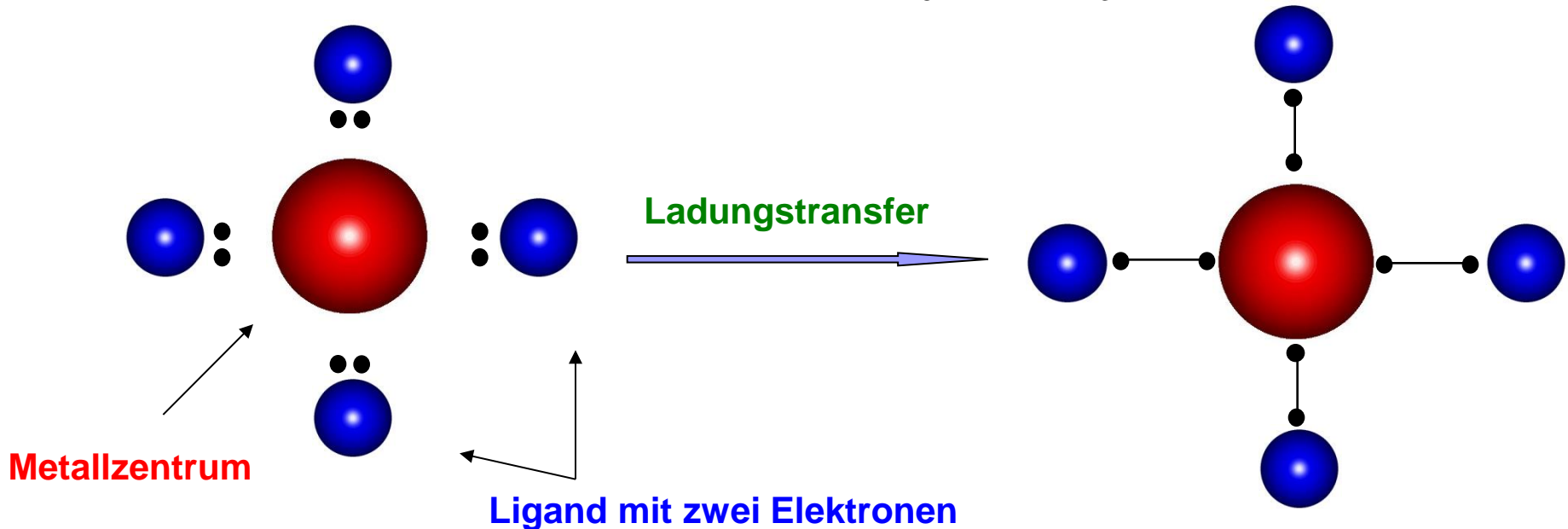
Zwei Elektronen eines Moleküls werden zu unterschiedlichen Teilen von **beiden** Molekülen beansprucht!

polare Bindung



# Koordinative Bindung

Beispiele:  $\text{AuCl}_4^-$ ,  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6^+$ ,  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  ....

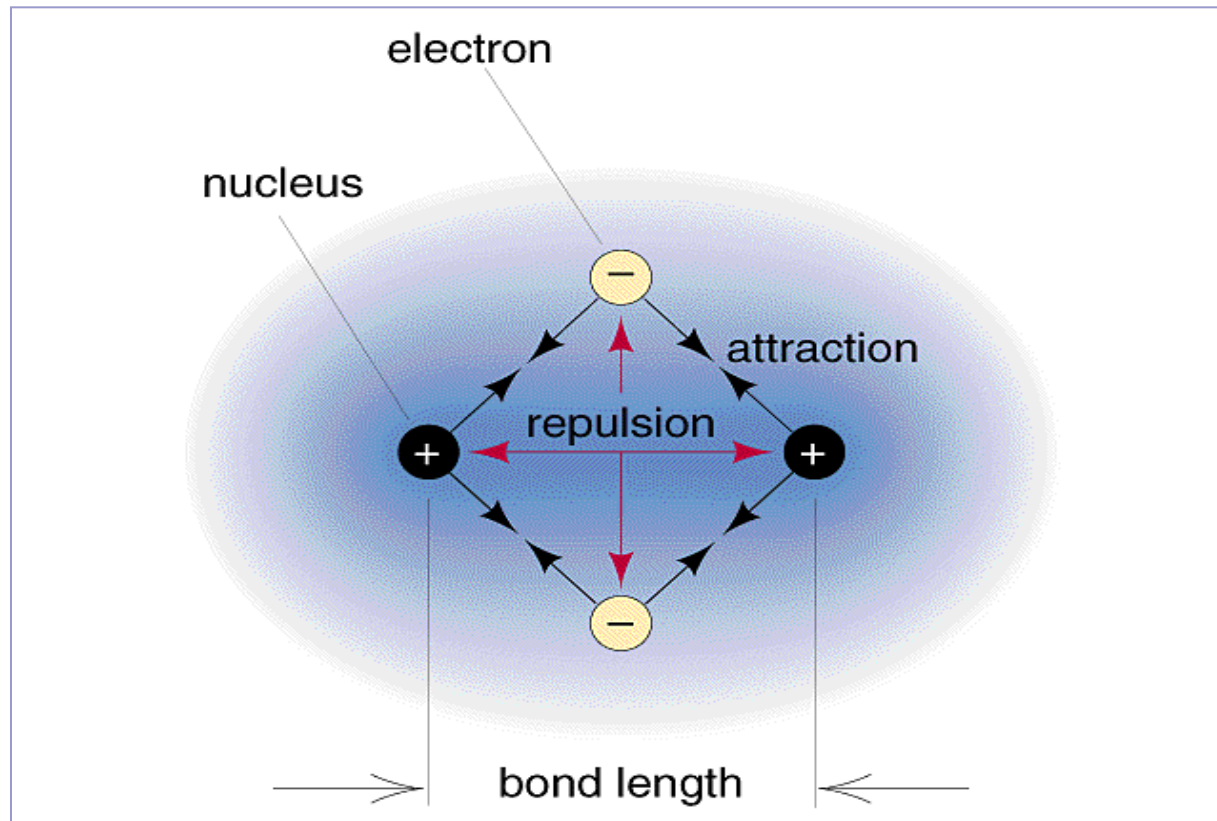


Zwei Elektronen eines Liganden werden zu unterschiedlichen Teilen vom **Metallzentrum** und **Ligand** beansprucht!

*Koordinative Bindung wird oft auch synonym für dative Bindung verwendet!*

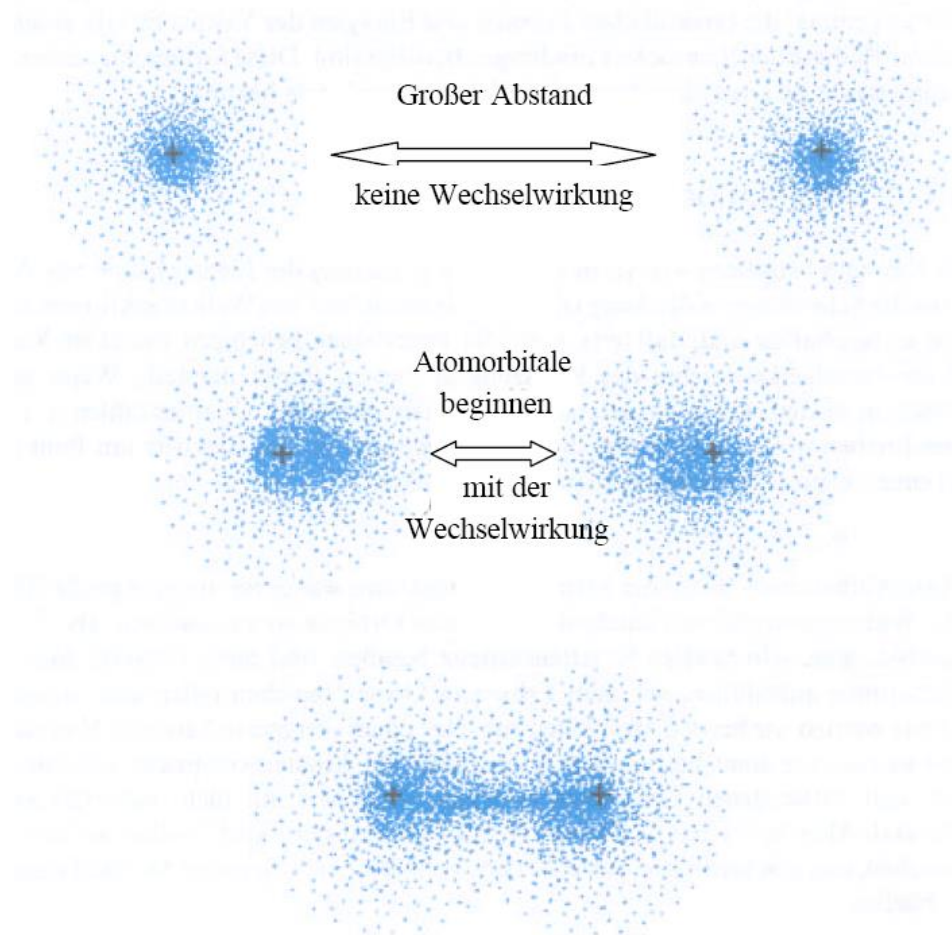


# Wie kommt die chemische Bindung zustande?



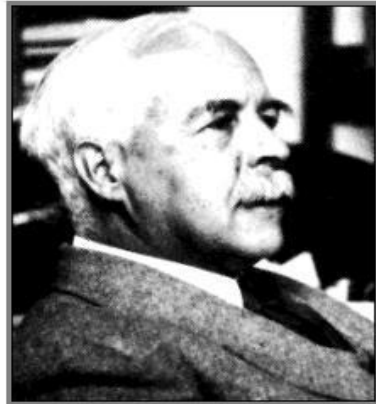


# Kovalenz: Kurze Reichweite – gerichtete Bindung



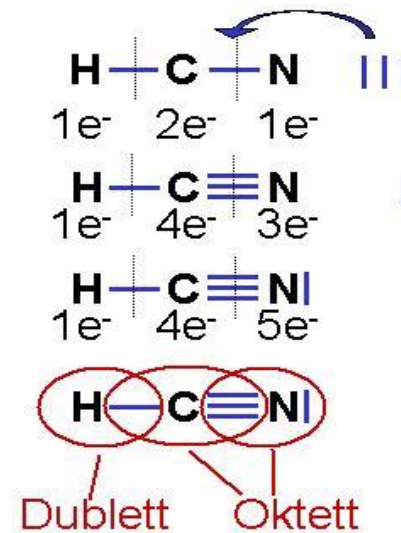


# Einführung in die VB- und MO-Theorie



Gilbert Newton Lewis

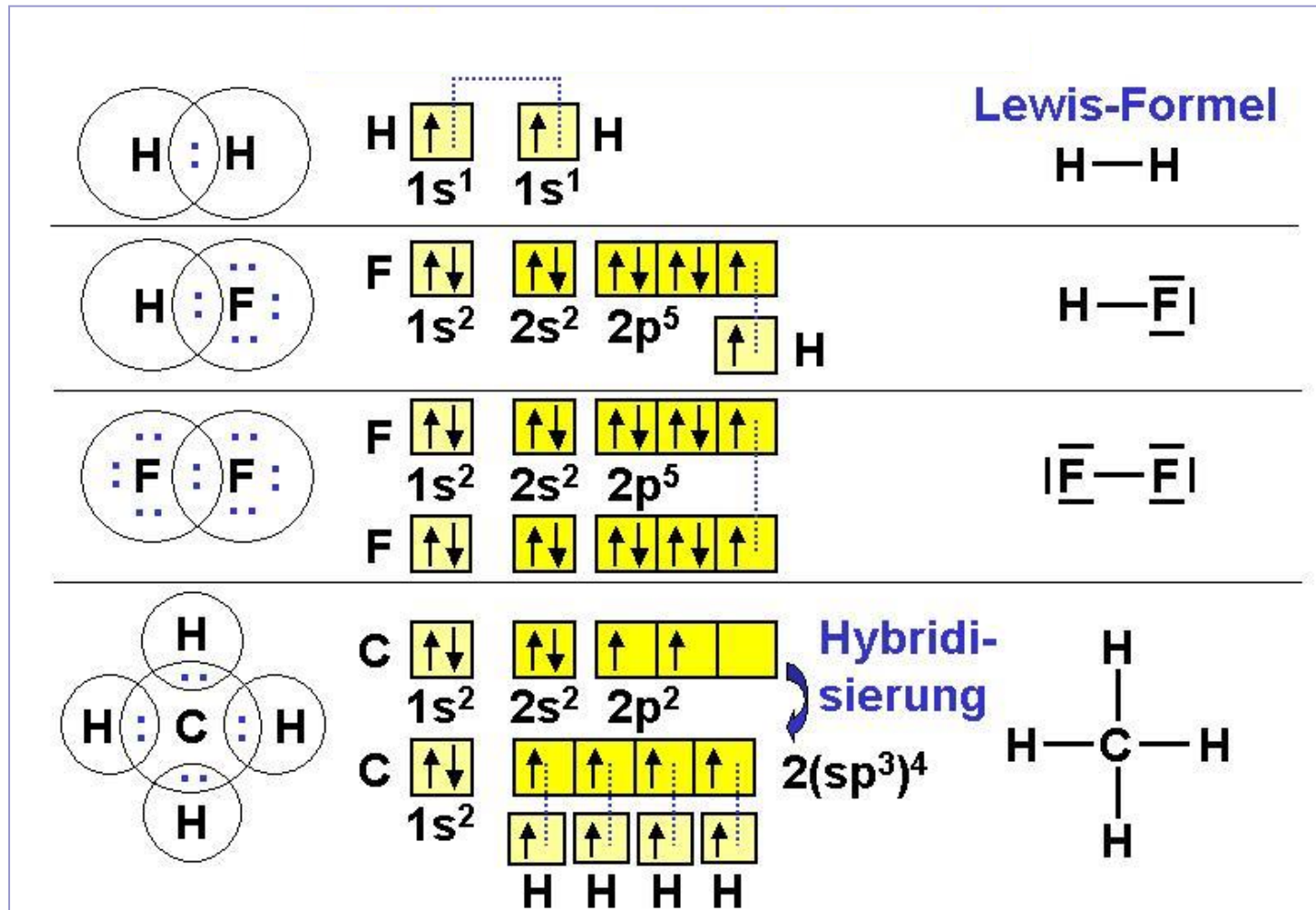
**HCN:** H 1e<sup>-</sup>  
 C 4e<sup>-</sup>  
 N 5e<sup>-</sup>  
 ⇒ 10e<sup>-</sup>  
 ⇒ 5 e<sup>-</sup>-Paare



Oktettregel gilt für ALLE Hauptgruppenelemente



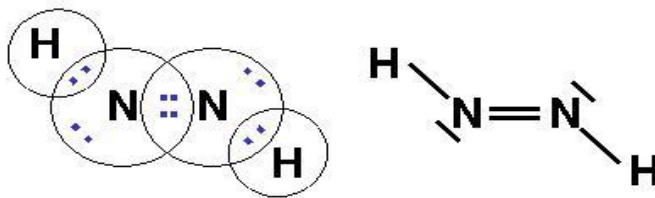
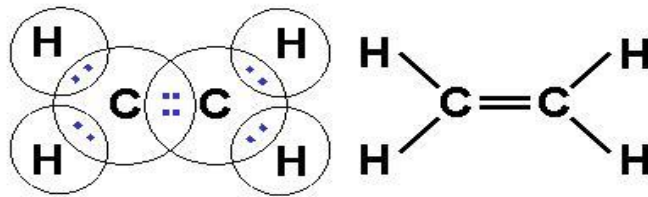
# Einfache Lewis-Formeln



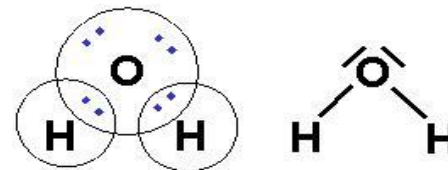
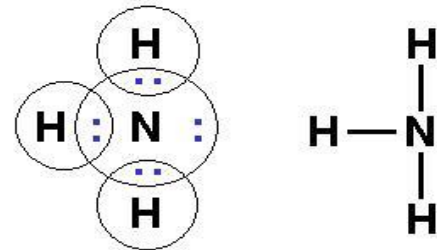


# Doppelbindung und Freies Elektronenpaar

## Doppelbindungen

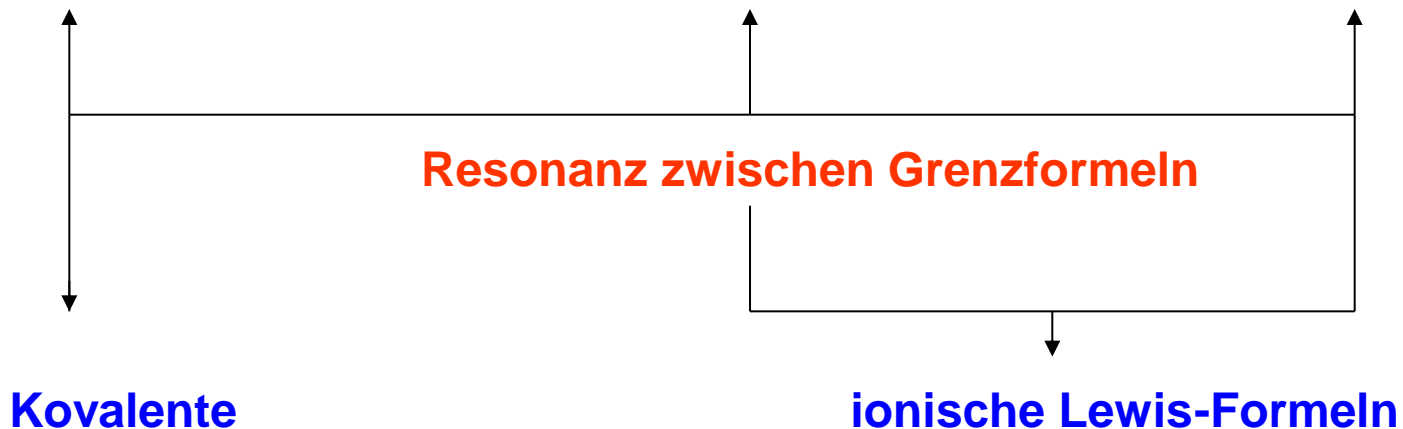
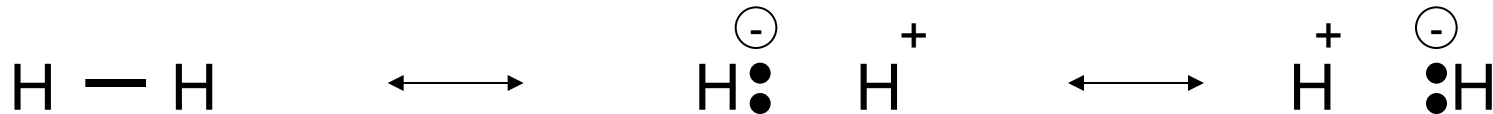


## Freie (nichtbindende) Elektronenpaare





# Moderne VB-Methode



**Lokalisierte Bindungen** (durch Strich gekennzeichnet) und **freie Elektronenpaare**

Gewicht jeder Struktur und Energie kann über die Schrödinger-Gleichung berechnet werden

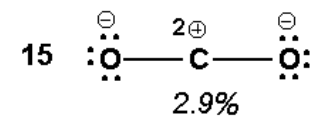
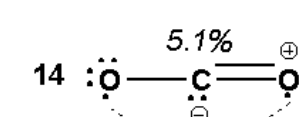
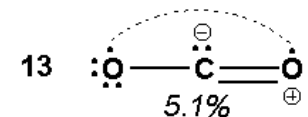
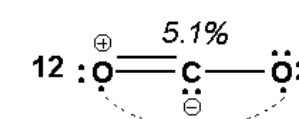
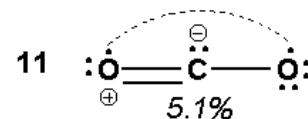
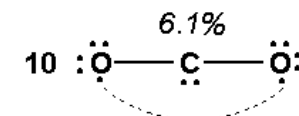
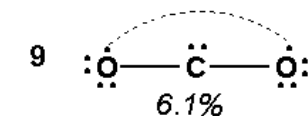
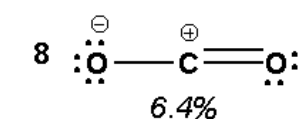
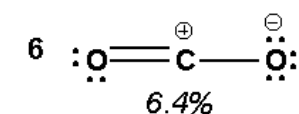
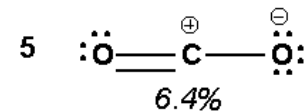
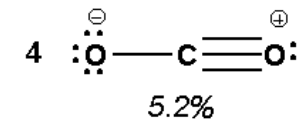
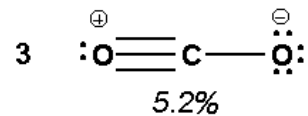
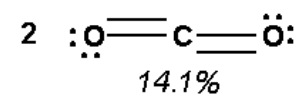
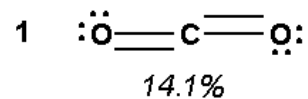


# Regeln zum Aufstellen von Lewis Formeln

- 1. Oktettregel beachten!** (Hauptgruppenelemente, d-Orbitalbeteiligung ist meist nur sehr gering!)
- 2. Multiplizität muss in einem Resonanzschema gleich sein!**
- 3. Polarität der Bindung unter Verwendung der Elektronegativität untersuchen!**  
(Entscheidung treffen ionische oder kovalente Bindung oder Resonanz, im Zweifelsfall immer Resonanz!)
- 4. Anzahl der Bindungen sollte maximal sein!** (Resonanz bei Mehrfachbindungen beachten)
- 5. Anzahl der Formalladungen sollte minimal sein!**
- 6. Untersuchen, ob Formalladung im Einklang mit der Polarität einer Bindung steht!**  
(Vorsicht: es gibt Ausnahmen z.B. Borverbindungen; Problem Formalladung *versus* Partialladung)

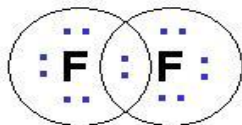
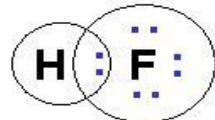


# CO<sub>2</sub> im VB-Bild





# Elektronegativität



## Bindungspolarität

**Elektronegativität** ist ein Maß für die Fähigkeit eines Atoms, die Elektronen in einem Molekül an sich zu ziehen

↓ für kJ/mol

$$E_{D(\text{H-F})} = \frac{1}{2} (E_{D(\text{H-H})} + E_{D(\text{F-F})}) + 96 (\chi_{\text{F}} - \chi_{\text{H}})^2$$

$$E_{D(\text{A-B})} = \frac{1}{2} (E_{D(\text{A-A})} + E_{D(\text{B-B})}) + 96 (\chi_{\text{B}} - \chi_{\text{A}})^2$$

Effektive

Kernladungen:

H 1.0

F 5.2

Elektro-

negativitäten ( $\chi$ ):

H 2.2

F 4.0

Abweichung  
entspricht  
ionischem Anteil



Linus Pauling



# Trends in der Elektronegativität

1 H 2.30							2 He
3 Li 0.91	4 Be 1.58	5 B 2.05	6 C 2.54	7 N 3.07	8 O 3.61	9 F 4.19	10 Ne 4.79
11 Na 0.87	12 Mg 1.29	13 Al 1.61	14 Si 1.92	15 P 2.25	16 S 2.59	17 Cl 2.87	18 Ar 3.24
19 K 0.73	20 Ca 1.30	31 Ga 1.76	32 Ge 1.99	33 As 2.21	34 Se 2.42	35 Br 2.69	36 Kr 2.97
37 Rb 0.71	38 Sr 0.96	49 In 1.66	50 Sn 1.82	51 Sb 1.98	52 Te 2.16	53 I 2.36	54 Xe 2.58
55 Cs (0.7)	56 Ba (0.9)	81 Tl (1.6)	82 Pb 2.33	83 Bi 2.02	84 Po	85 At	86 Rn

(nach Allen, 1989)

nimmt zu

nimmt zu

$$\chi_{\text{spec}} = (m \varepsilon_P + n \varepsilon_S) / (m + n)$$

Orbitalenergien    Elektronenanzahl

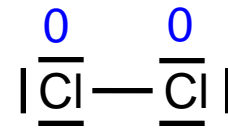


# Oxidationszahlen

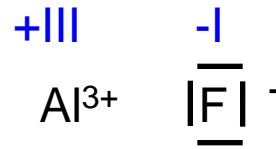
B	C	N	O	F
2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
Al	Si	P	S	Cl
1.5	1.7	2.1	2.5	3.0



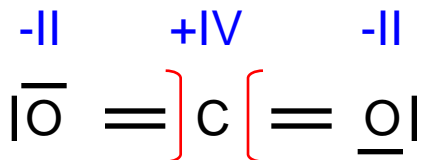
Elektronegativität



Elemente: Oxidationszahl = 0



Einfache Ionen:  
Oxidationszahl = Ladung



Moleküle:

1. Lewis-Formel
2. Heterolytische Bindungsspaltung bei unterschiedlichen Atomen bzw. homolytische Bindungsspaltung bei gleichen Atomen
3. Formale Ladung = Oxidationszahl

**Summe der Oxidationszahlen = Summe der Ladungen**



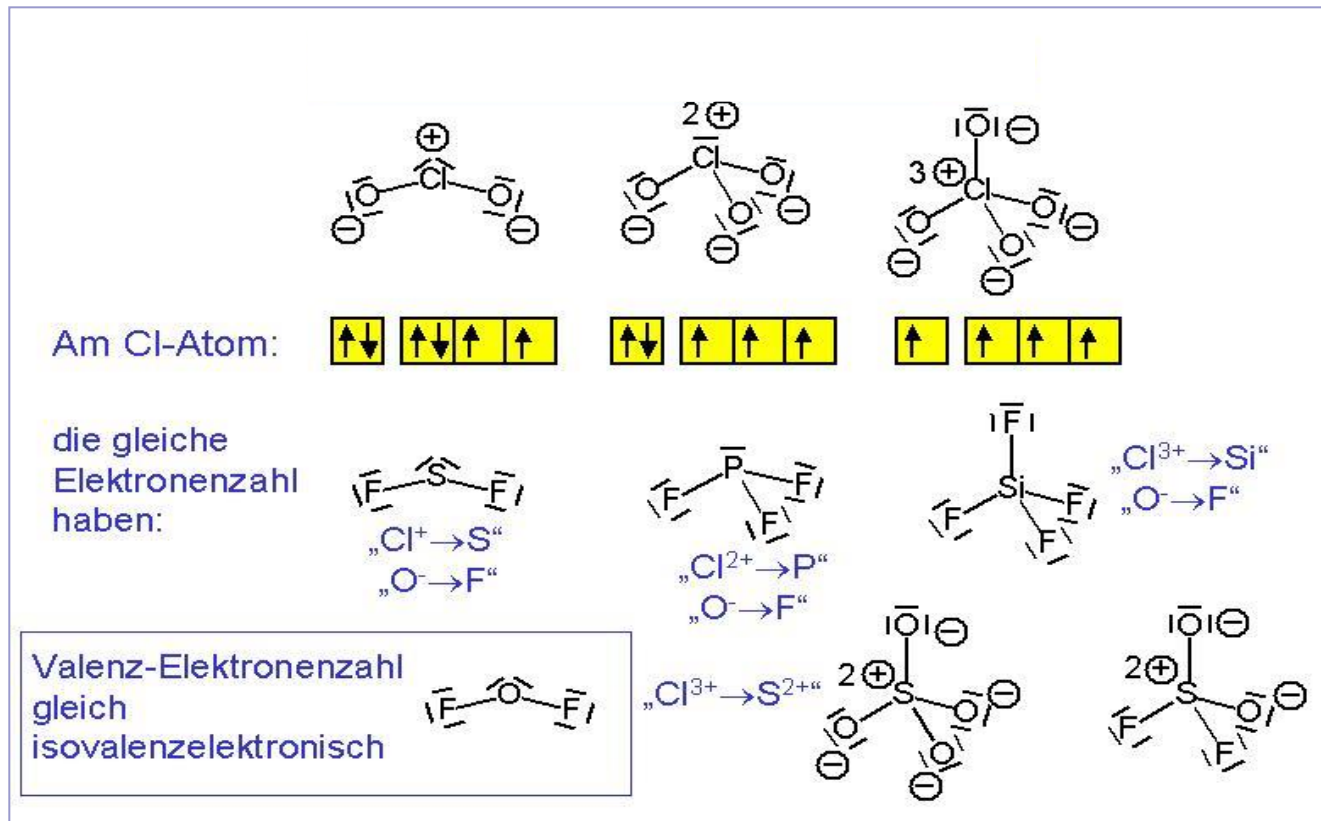
# Übung

Finden Sie mehrere Lewis-Formeln für die folgenden Moleküle und kennzeichnen Sie diejenige Lewis-Formel mit dem größten Gewicht im Resonanzschema:

$\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{IF}_5$	$\text{B}(\text{OH})_3$	$\text{NOCl}$	$\text{HCN}$	$\text{SF}_6$	$\text{XeF}_4$
------------------------	---------------	-------------------------	---------------	--------------	---------------	----------------



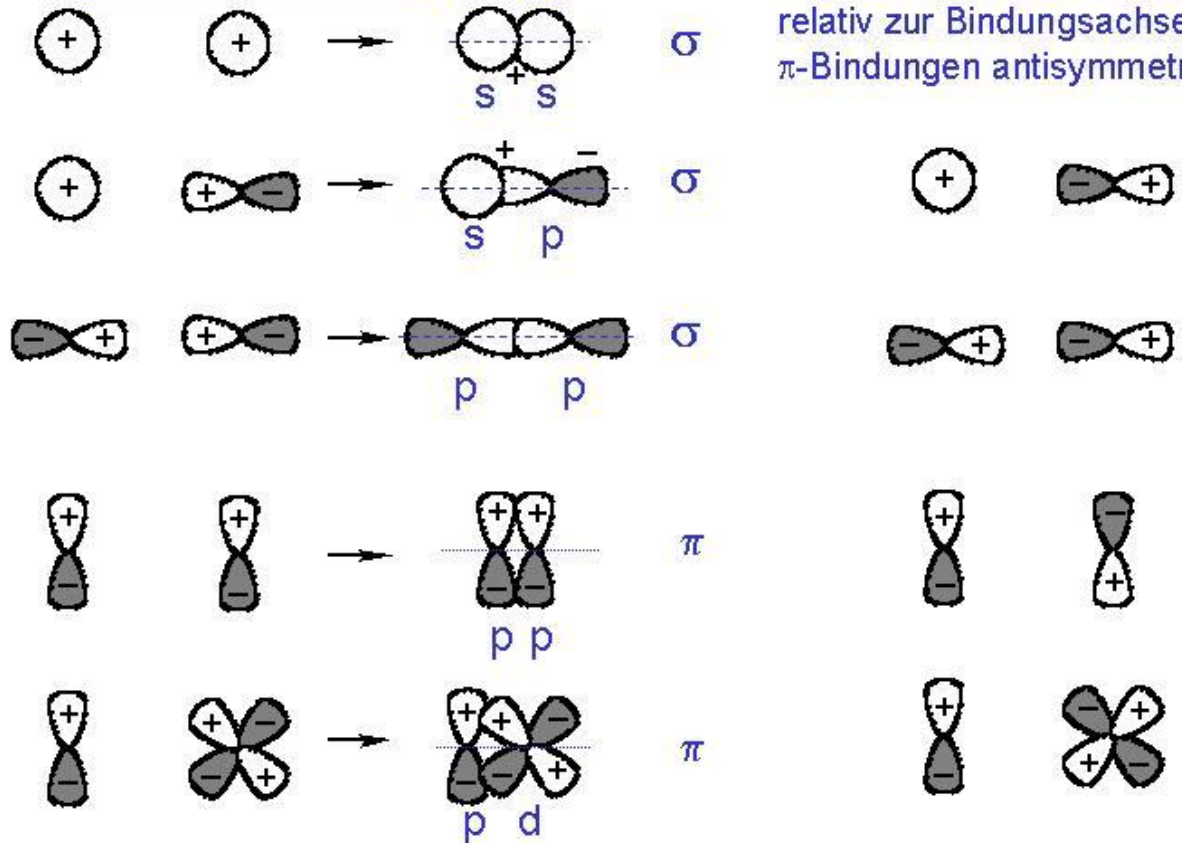
# Isoelektronische Verbindungen





# Bindungstypen

## Orbitalüberlappung



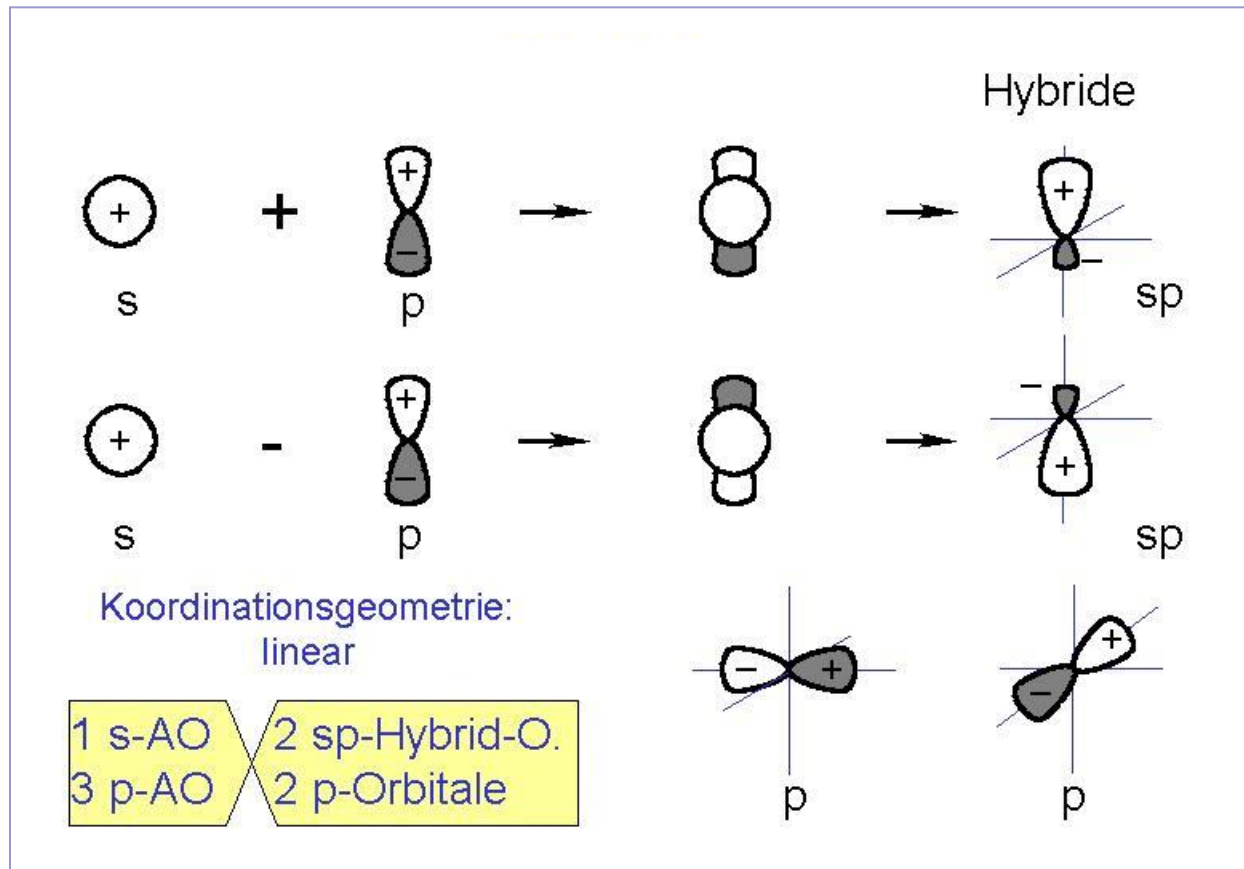
$\sigma$ -Bindungen sind symmetrisch  
relativ zur Bindungsachse,  
 $\pi$ -Bindungen antisymmetrisch

konstruktiv  $\Rightarrow$  bindend

destruktiv  $\Rightarrow$  antibindend

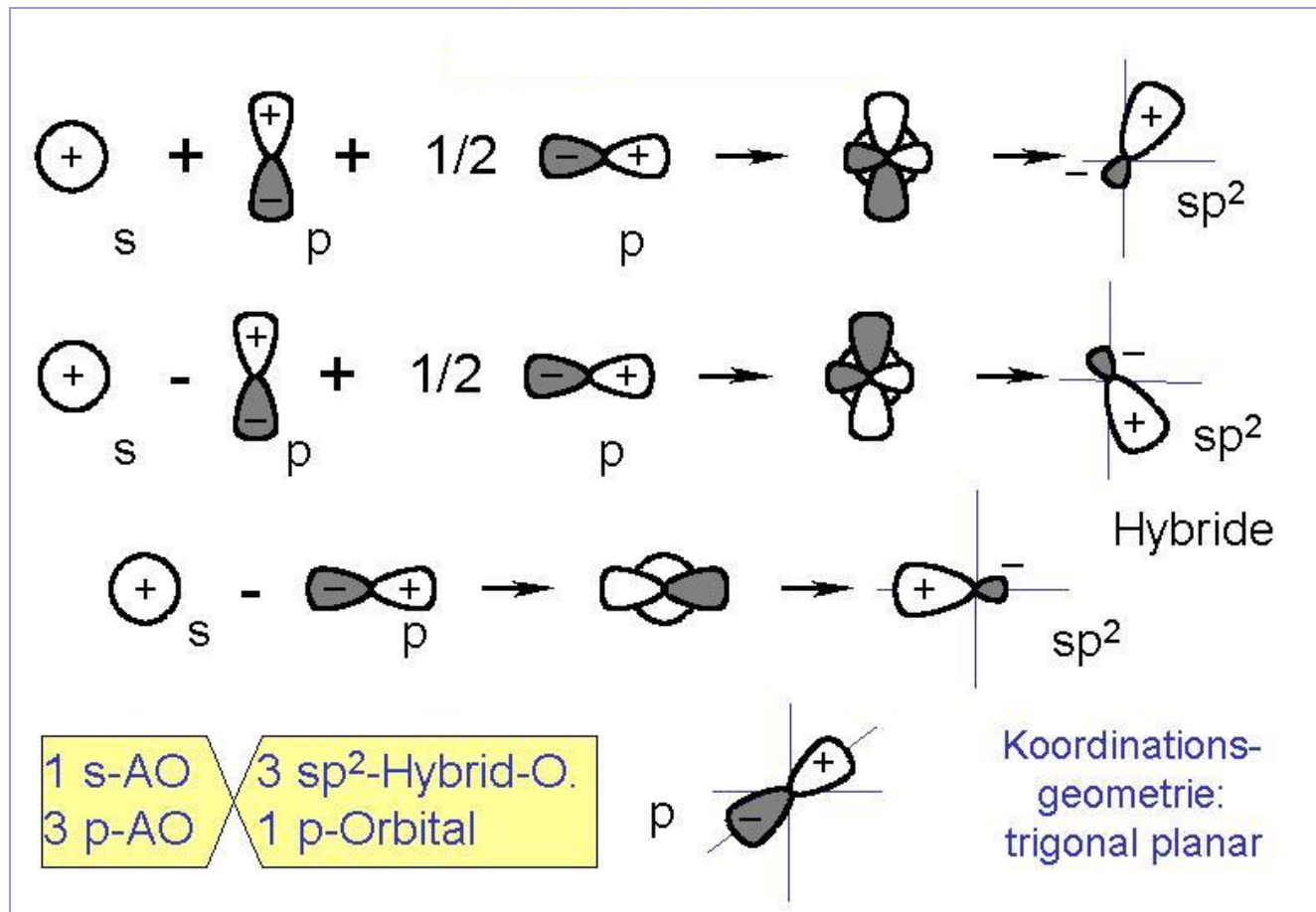


# Hybridisierung I: sp-Hybride



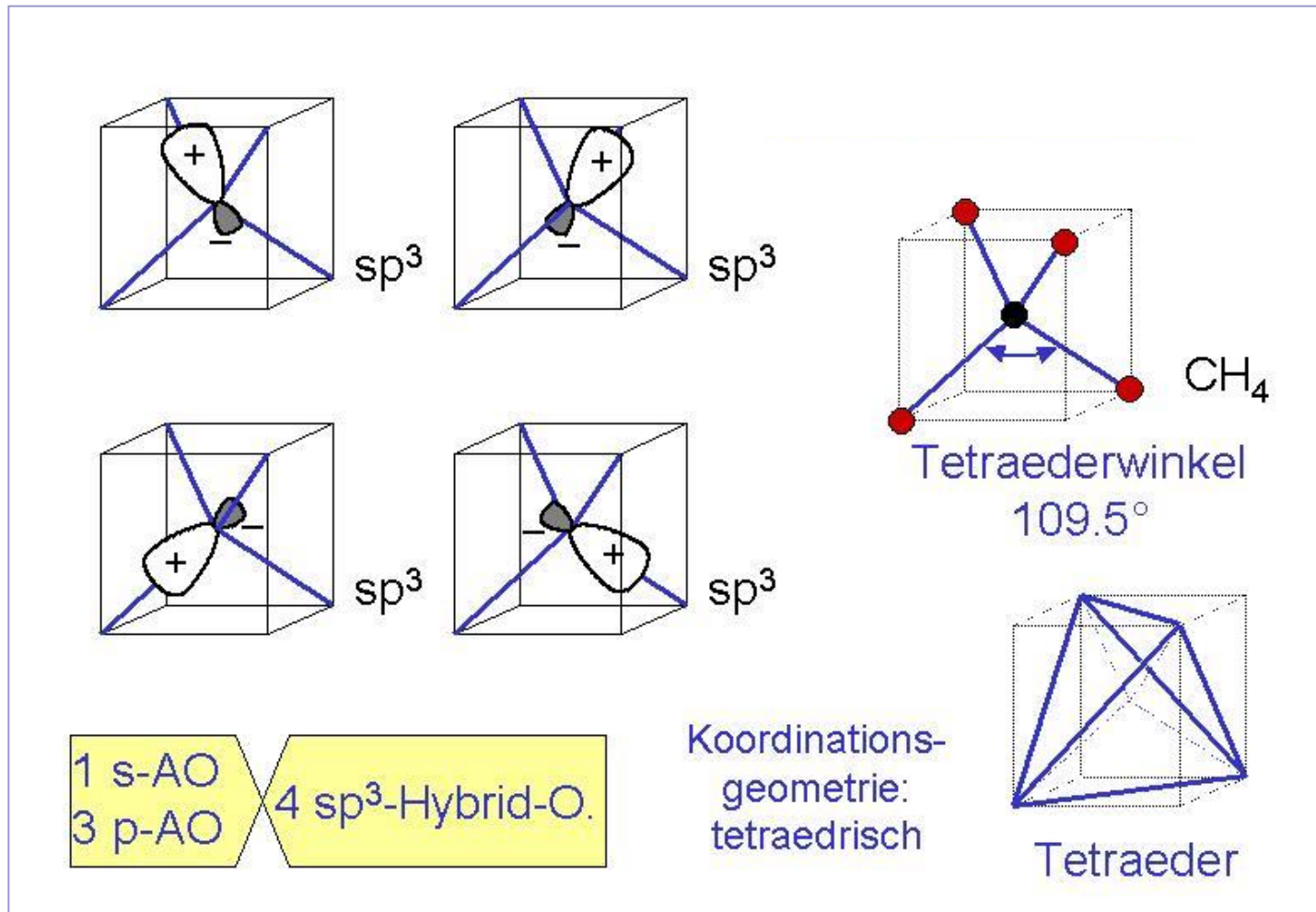


# Hybridisierung II: $sp^2$ -Hybride



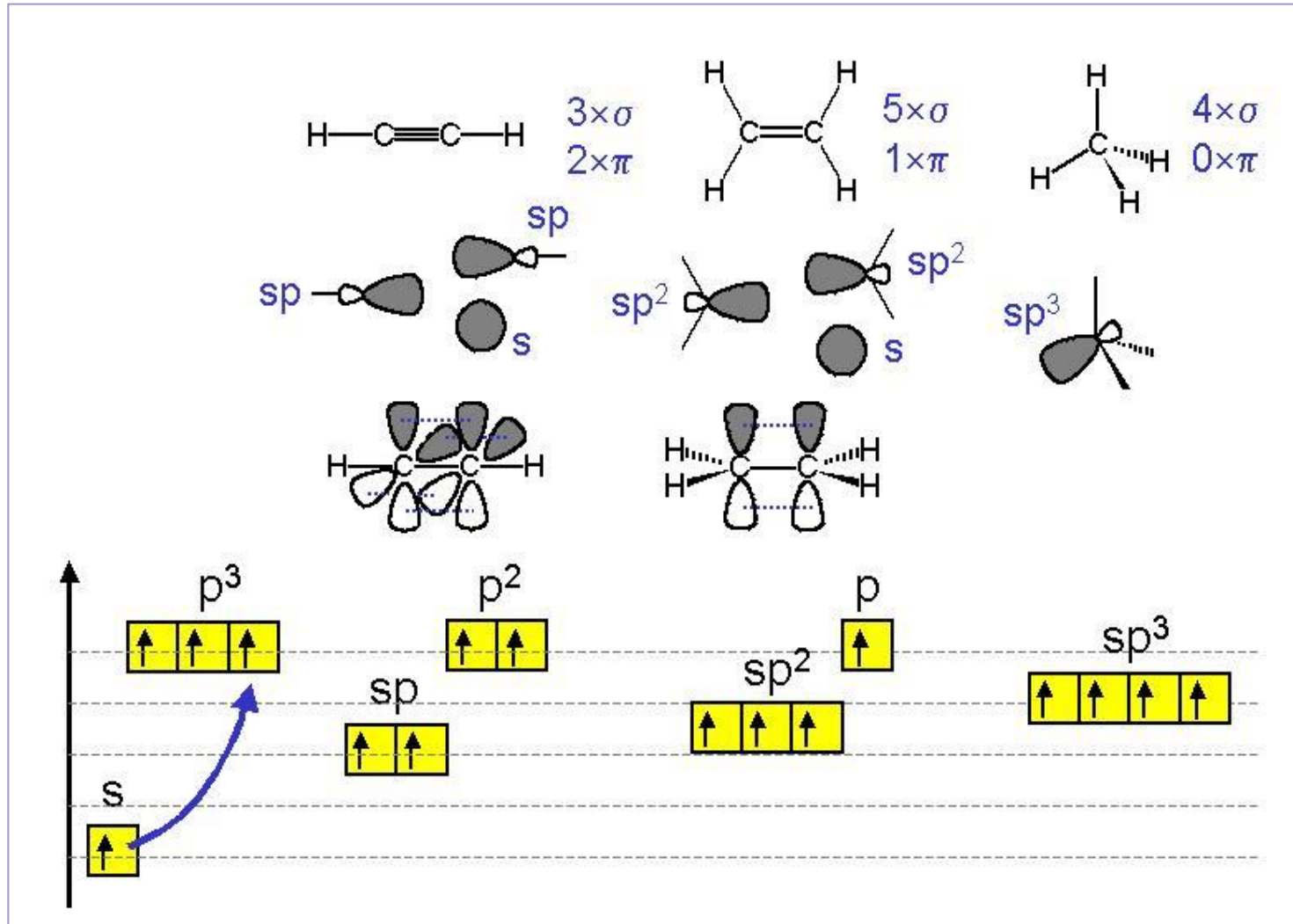


# Hybridisierung II: $sp^3$ -Hybride



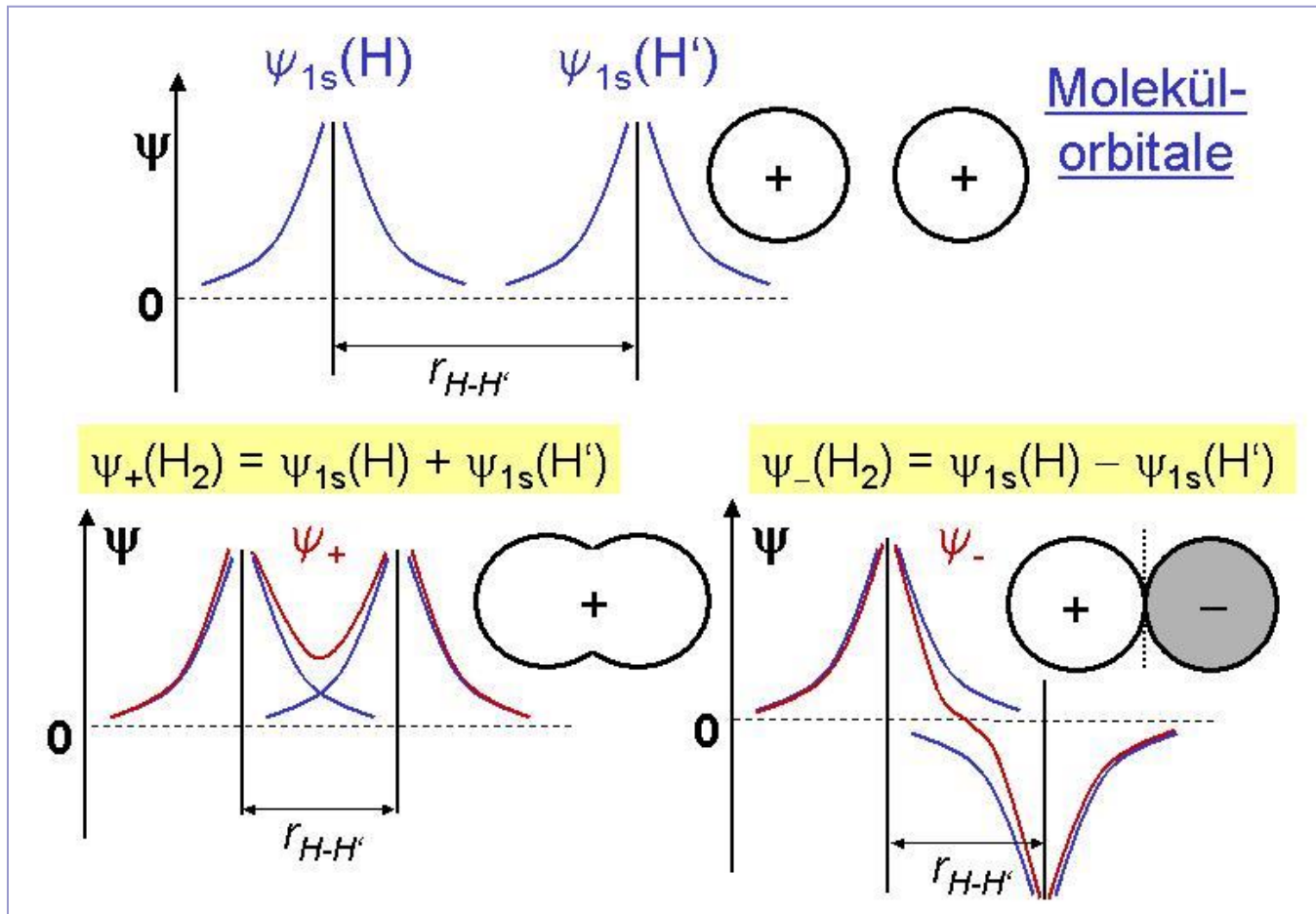


# Beispiele für Hybridisierung



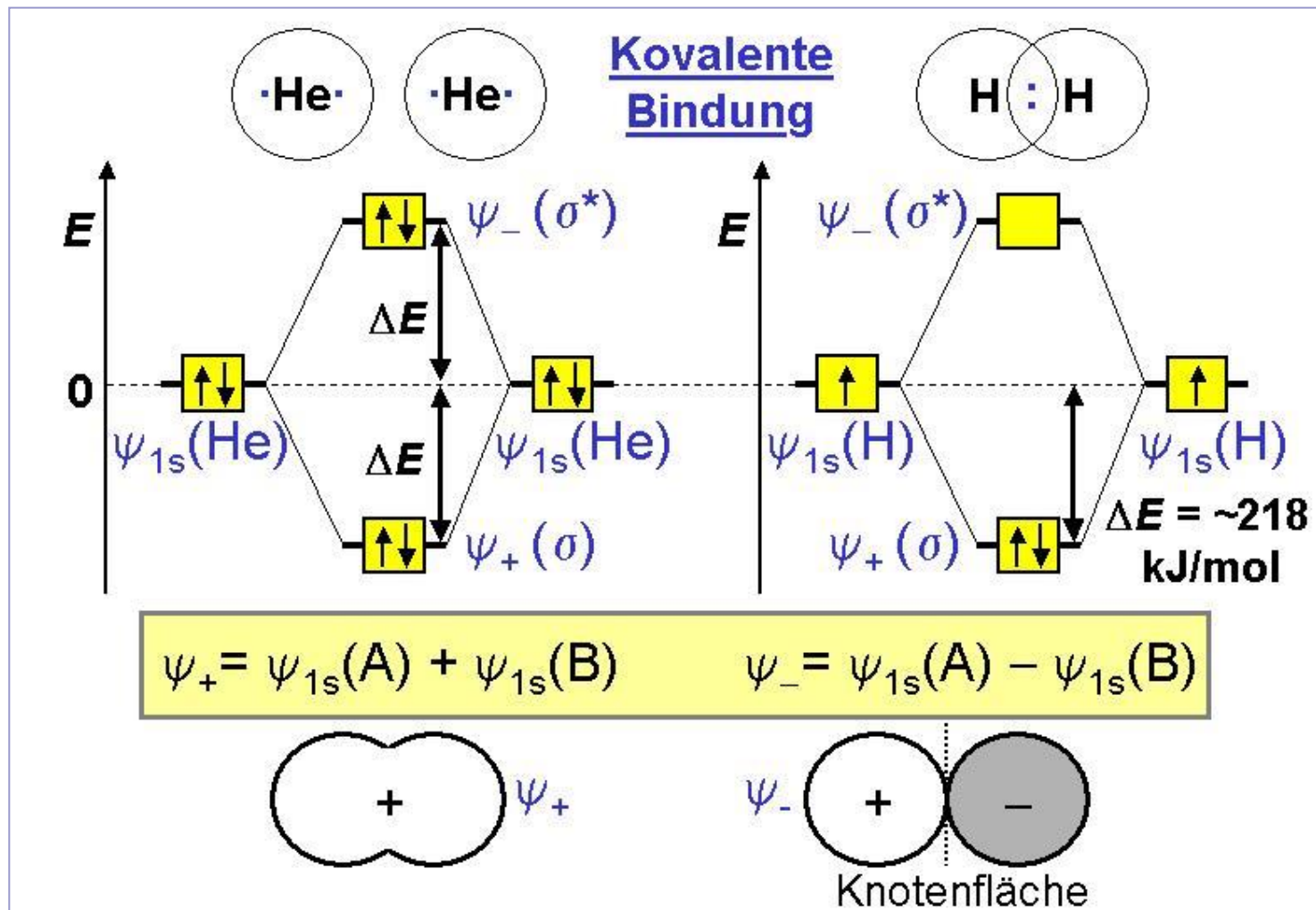


# Molecular-Orbital-(MO)-Theorie



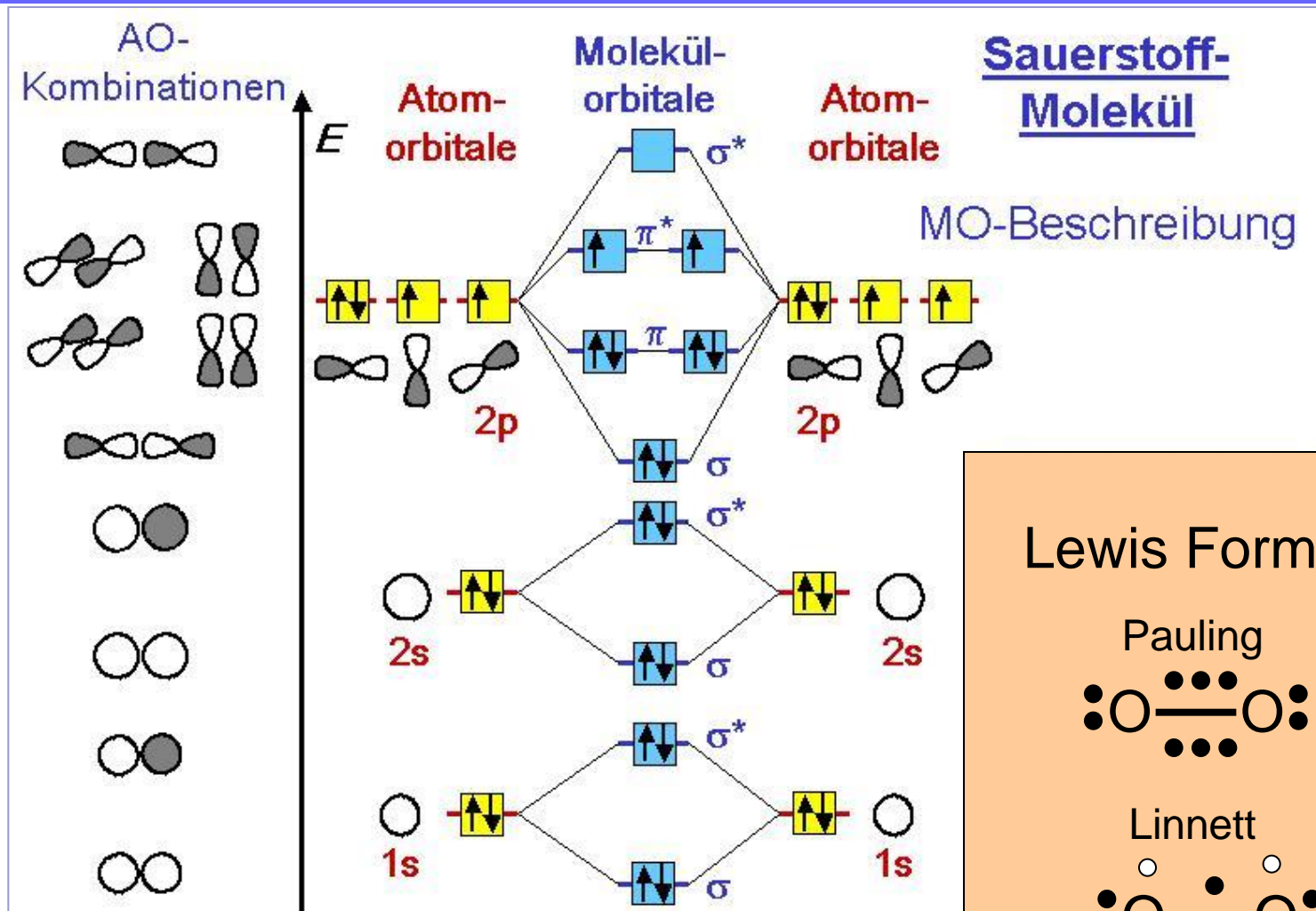


# H<sub>2</sub> vs He<sub>2</sub>





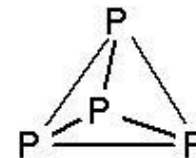
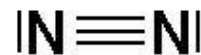
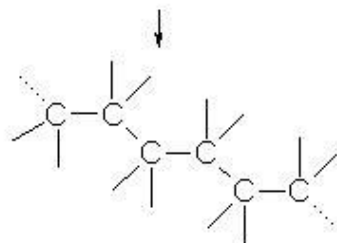
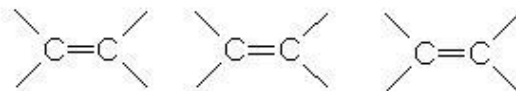
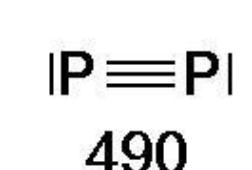
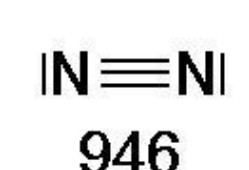
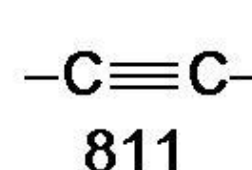
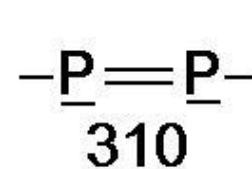
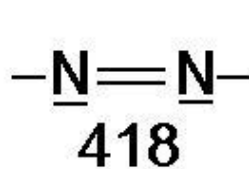
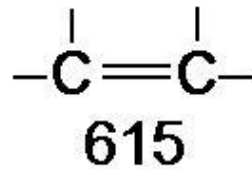
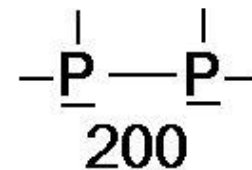
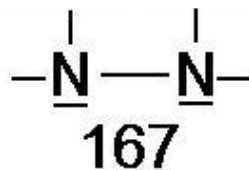
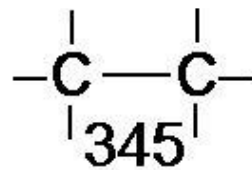
# MO vom Sauerstoff







# Einfach- vs Doppel- vs Dreifachbindung

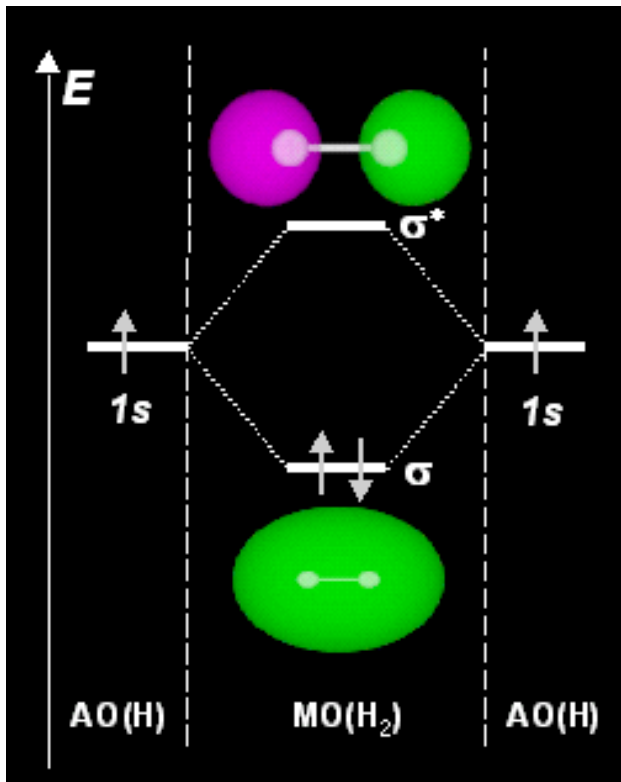


**Doppelbindungsregel:**

Elemente der 2. Periode bilden erheblich stabilere Doppelbindungen als die höherer Perioden



# Zusatz zur MO-Theorie



$\Psi = 1s_A + 1s_B$ : (ohne Normierung)

$$(1s_A + 1s_B)^2 dV = (1s_A)^2 dV + (1s_B)^2 dV + 2(1s_A)(1s_B) dV$$

$$(1s_A - 1s_B)^2 dV = (1s_A)^2 dV + (1s_B)^2 dV - 2(1s_A)(1s_B) dV$$

Erhöhung der Elektronendichte

Verminderung der Elektronendichte

