

Chemie II

Vorlesung: Mo 11-13 Uhr, HCI D2

Übungen: Mo 14-16 Uhr, HCI H2.1, HCI J6

**Literatur: C. E. Mortimer, U. Müller: Chemie, 8. Auflage
Thieme-Verlag Stuttgart 2003**

Dr. Wolfram Uhlig

Laboratorium für Anorganische Chemie

Büro: HCI H105

Tel.: 044 633 4505

e-mail: uhlig@inorg.chem.ethz.ch

Schwerpunkte:

Quantenmechanisches Atommodell und chemische Bindung

- ✓ **Atombau, kovalente Bindung, Mesomerie, Hybridisierung**

Kohlenwasserstoffe

- ✓ **Alkane, Alkene, Alkine, Arene**
- ✓ **Radikalische Substitution, Addition, elektrophile Substitution**
- ✓ **Isomerie (Konstitution, Konfiguration, Konformation)**
- ✓ **Stereochemie**

Funktionelle Gruppen

- ✓ **Halogenalkane, nucleophile Substitution, Eliminierung**
- ✓ **Metallorganische Verbindungen**
- ✓ **Alkohole und Ether**
- ✓ **Aldehyde und Ketone**
- ✓ **Carbonsäuren und ihre Derivate**
- ✓ **Amine und Aminosäuren**
- ✓ **Kohlenhydrate, Fette, Proteine**

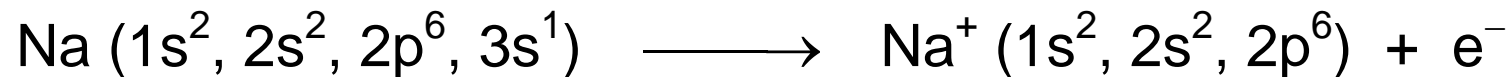
Kurzer Überblick über anorganische Stoffklassen

- ✓ **Herstellung der Elemente**
- ✓ **Oxide, Säuren und Basen**
- ✓ **Halogenide und Hydride**
- ✓ **Salze**

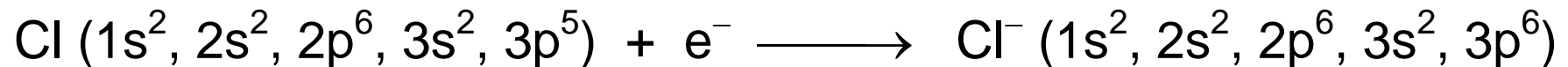
Bindungstheorie

**Elektronenoktett durch Übertragung von Elektronen:
Ionenbindung (MM Kap.7)**

NaCl: (Elektronegativität: Na 0.9 Cl 3.1)

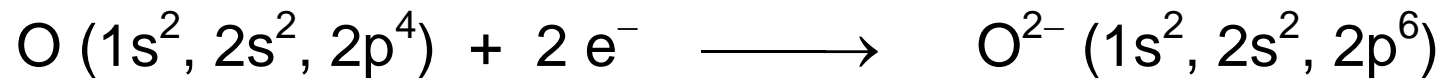
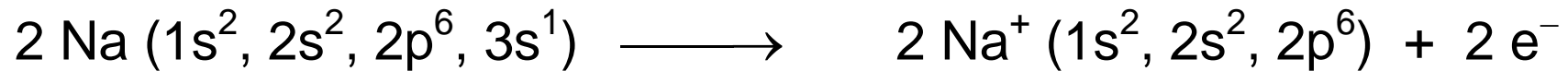


Neon-Konfiguration

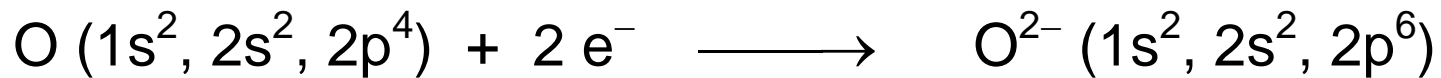
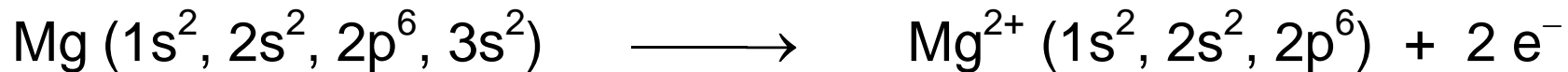


Argon-Konfiguration

Na₂O (EN: Na 0.9 O 3.5)

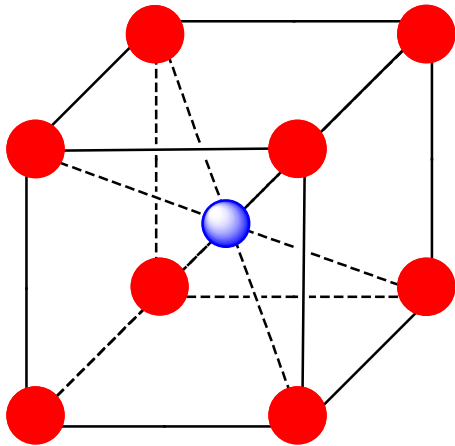


MgO (EN: Mg 1.2 O 3.5)

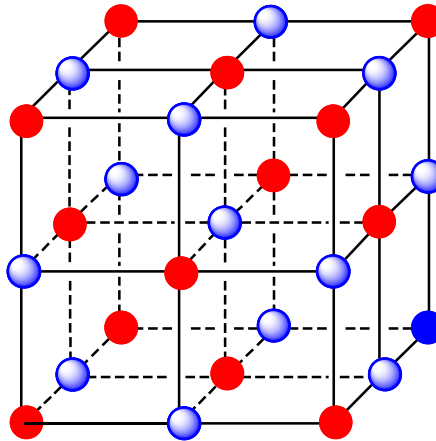


Ionische Verbindungen erfordern eine EN-Differenz > 1.5

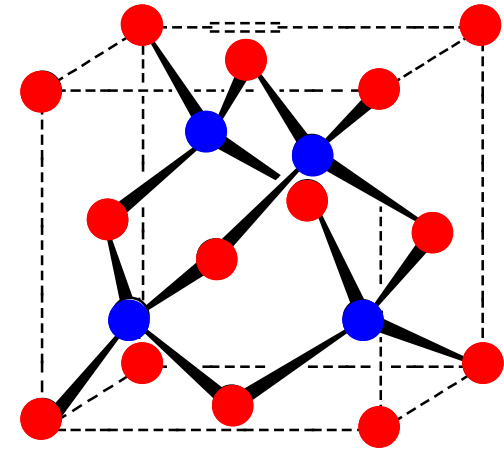
Kristallgitter der Salze des AB-Typs



CsCl - Gitter
KZ: 8
Radienverhältnis > 0.732

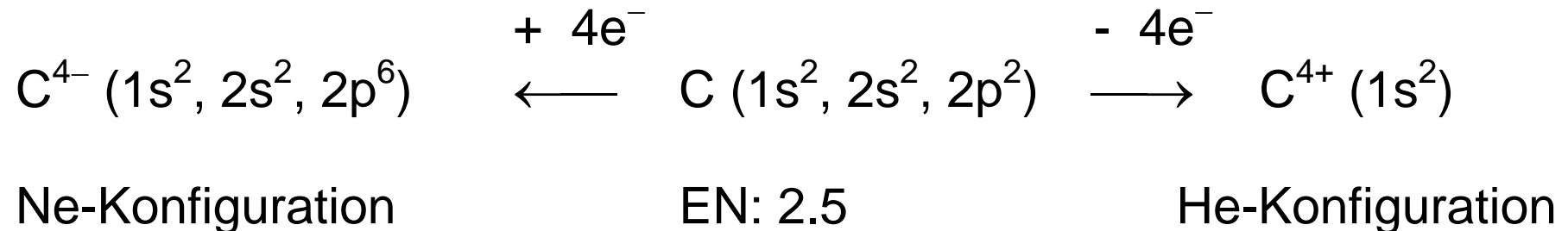


NaCl - Gitter
KZ: 6
Radienverhältnis:
 $0.414 < x < 0.732$



ZnS - Gitter
KZ: 4
Radienverhältnis:
 $0.225 < x < 0.414$

Elektronenoktett durch „gemeinsame“ Elektronen: Die kovalente Bindung (MM Kap.8, 9)



$C^{4+} (1s^2)$: Ionisierungsenergie ≈ 14280 kJ/mol

Unter normalen Bedingungen existieren keine C^{4+} - Ionen.

C^{4-} - Ionen werden nur mit sehr elektropositiven Kationen gebildet (z.B. Alkalimetalle).

Kovalente Bindung

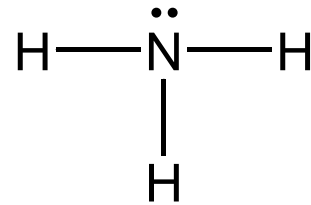
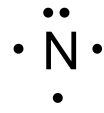
Bindung, die durch gemeinsame Elektronen zwischen zwei Atomen bewirkt wird. Bei einer Einfachbindung ist ein gemeinsames Elektronenpaar vorhanden.

Bei einer Doppel- oder Dreifachbindung sind es zwei bzw. drei gemeinsame Elektronenpaare.

Oktettregel

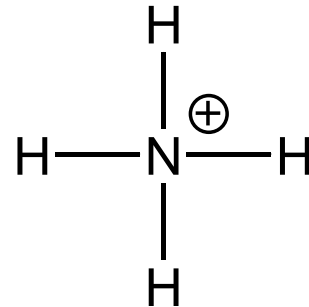
Nichtmetalle (ausser Wasserstoff) gehen so viele kovalente Bindungen ein, bis sie die acht Elektronen (Oktett) der folgenden Edelgaskonfiguration um sich haben. Das sind in der Regel **8-N kovalente Bindungen** (N = Hauptgruppennummer). Elemente der zweiten Periode können das Oktett in keinem Fall überschreiten, da sie nur s- und p-Valenzorbitale besitzen. Bei Elementen höherer Perioden ist hingegen eine Oktettaufweitung möglich.

3 H ·



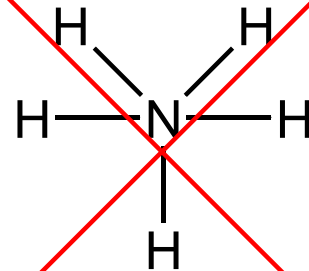
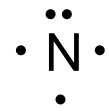
8 Valenzelektronen

4 H ·



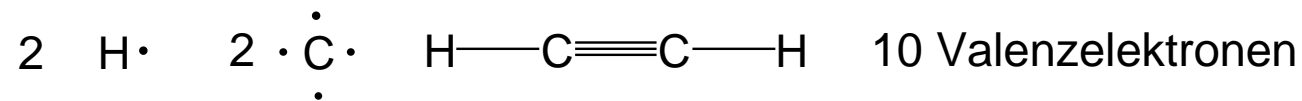
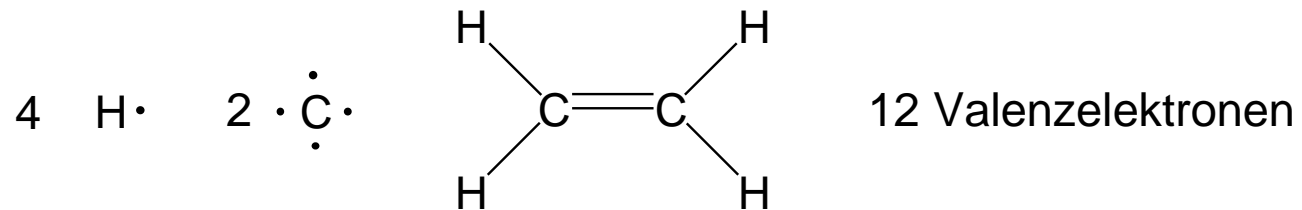
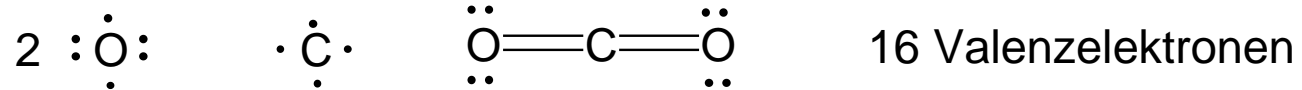
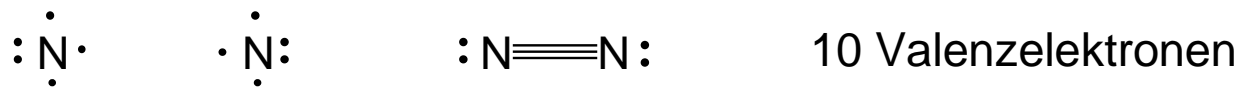
8 Valenzelektronen

5 H ·

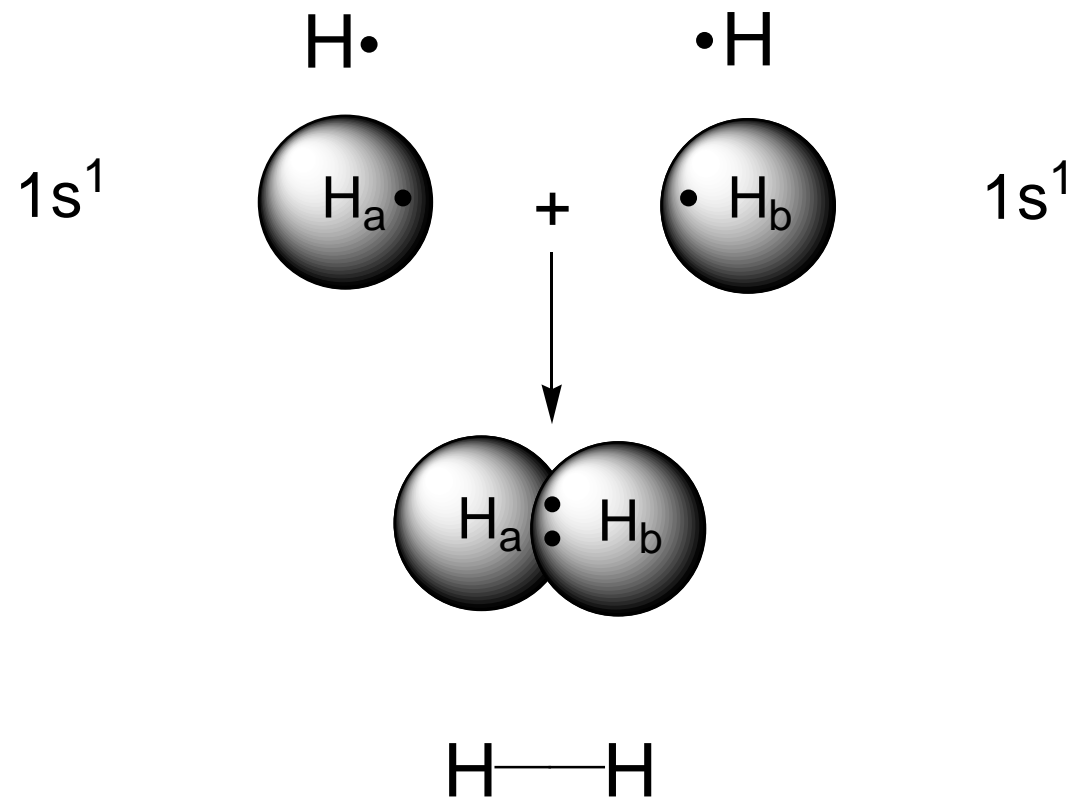


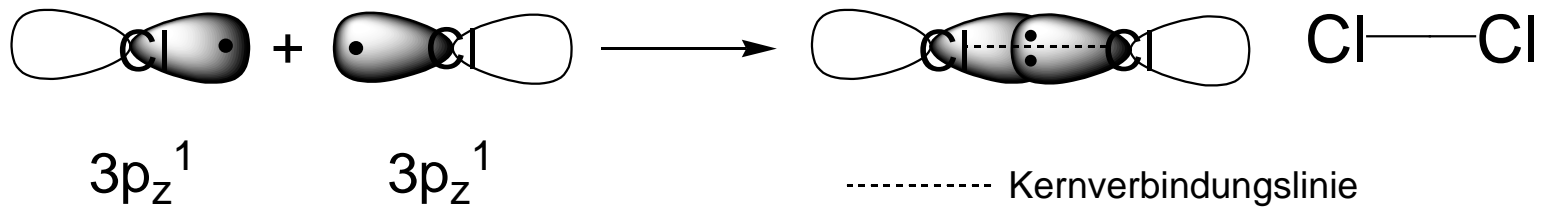
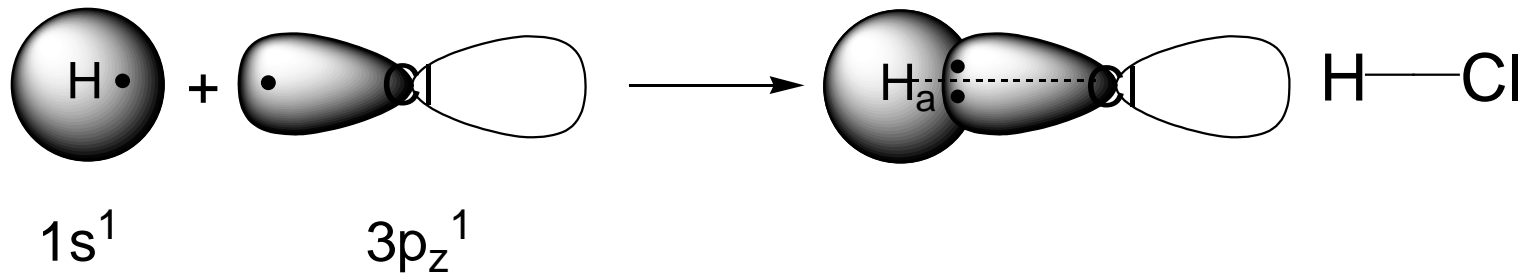
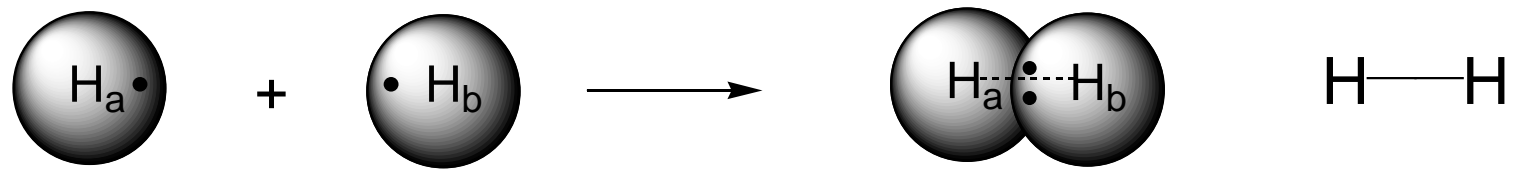
10 Valenzelektronen

verboten!



Die kovalente Bindung im Wasserstoffmolekül





σ -Bindungen entstehen durch Überlappung von s- bzw. p-Orbitalen rotationssymmetrisch zur Kernverbindungsline

Bindung in mehratomigen Molekülen: Hybridorbitale

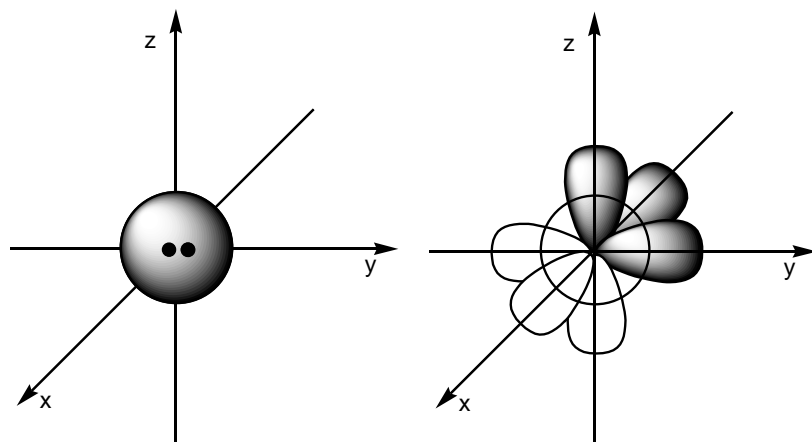
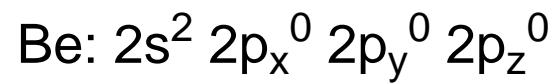
„Berylliumhydrid BeH_2 “

BeH_2 ist als Monomer nicht existent. Es dient hier als Modellverbindung für das lineare $\text{Be}(\text{CH}_3)_2$.



Elektronenkonfiguration: Be ($1s^2, 2s^2$)

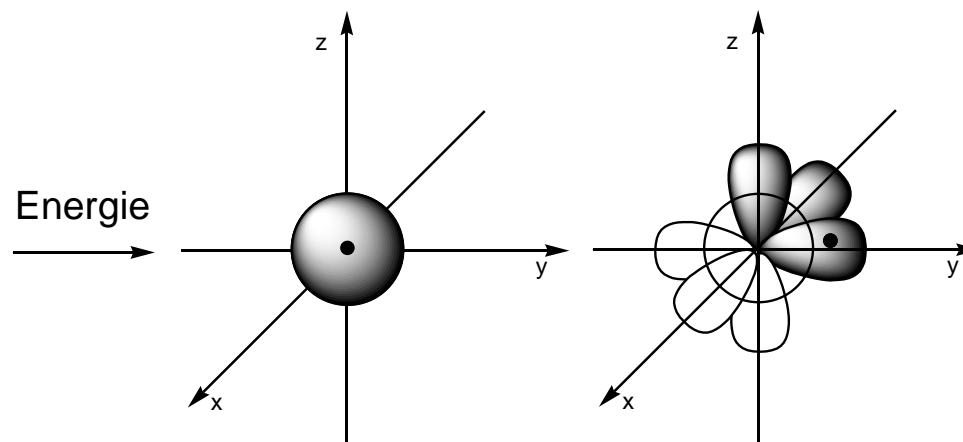
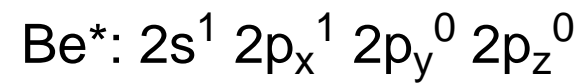
Be (Grundzustand)



s-AO

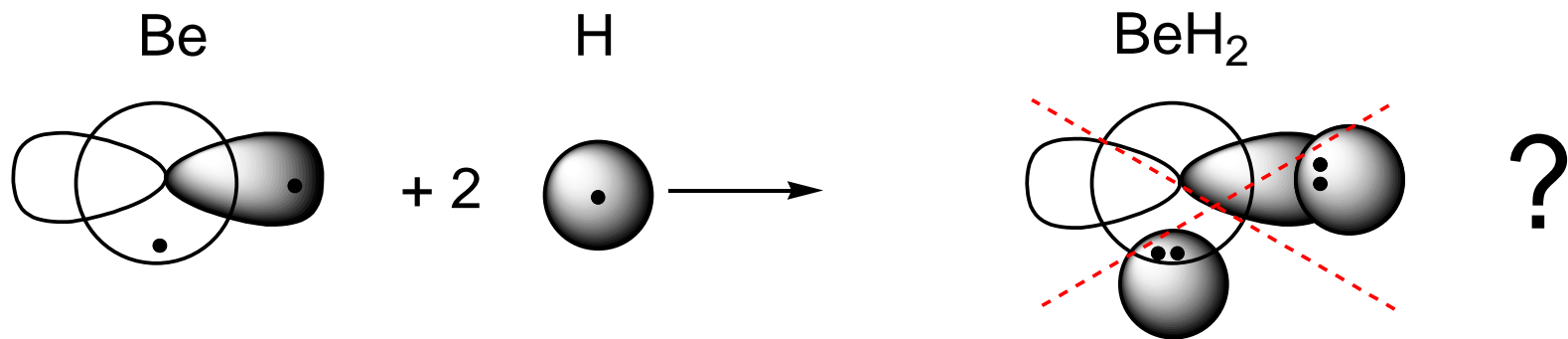
p_x^- , p_y^- , p_z^- -AO

Be* (angeregter Zustand)

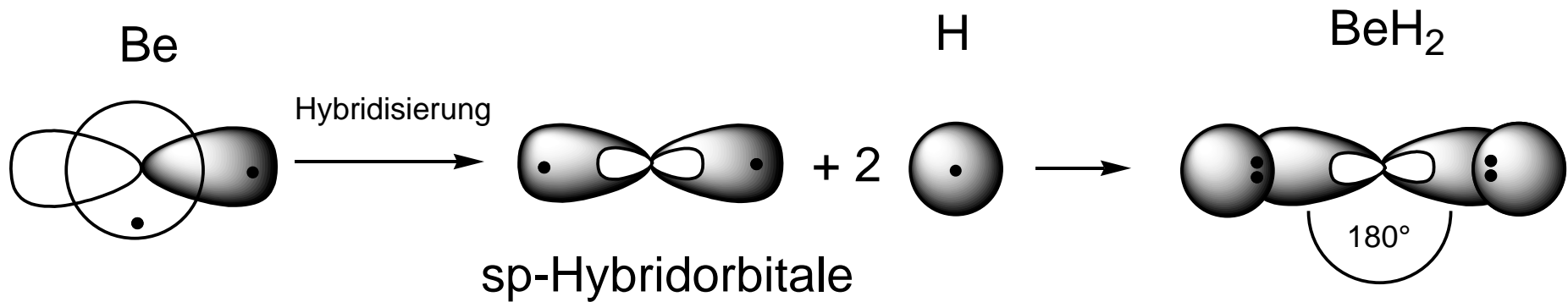


s-AO

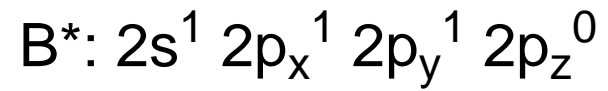
p_x^- , p_y^- , p_z^- -AO



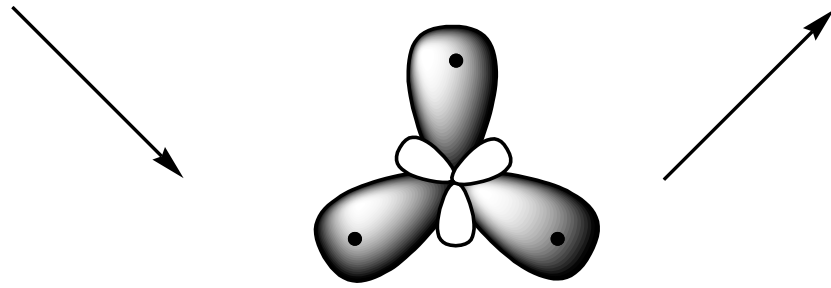
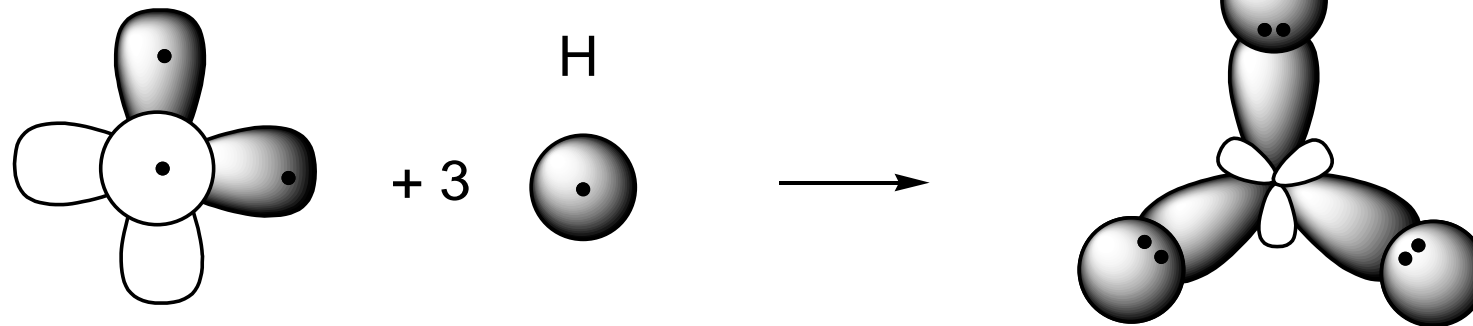
Dieses BeH₂-Molekül hätte unterschiedliche Bindungslängen und wäre gewinkelt.



B* (angeregter Zustand)



" BH₃ "

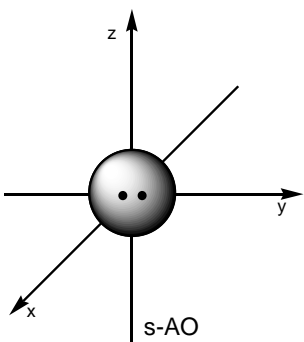
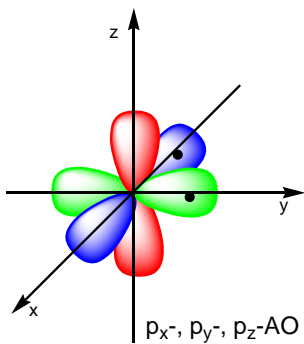
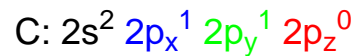


Modellsubstanz für trigonal-
planares B(CH₃)₃

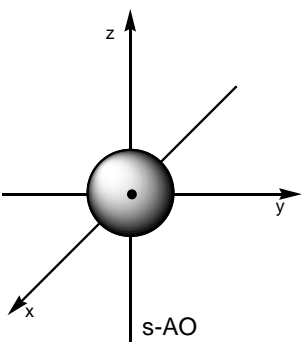
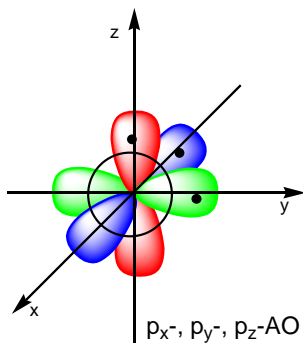
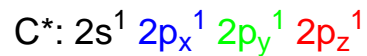
drei sp²-Hybridorbitale
Bindungswinkel: 120°

Bindungsverhältnisse im Methan CH₄

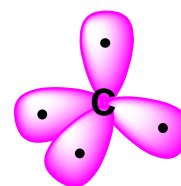
C (Grundzustand)



C* (angeregter Zustand)

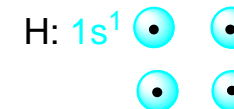


C* (hybridisierter Zustand = "Valenzzustand")

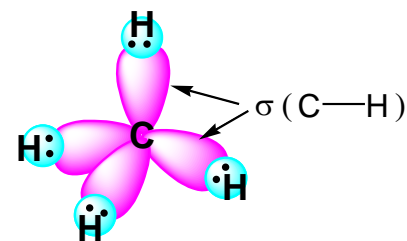


sp^3 -Hybrid-AO

+ 4 H·



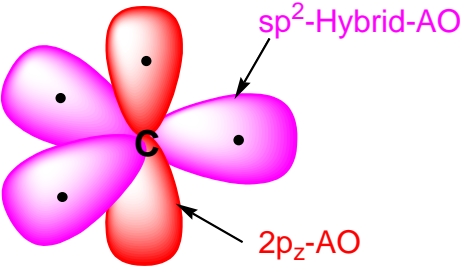
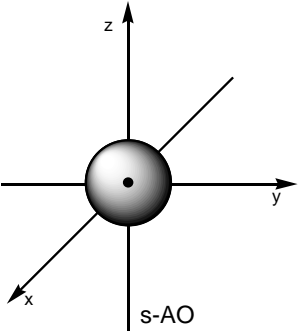
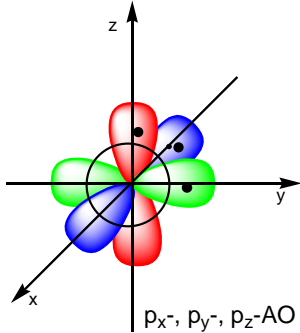
CH₄-Tetraeder



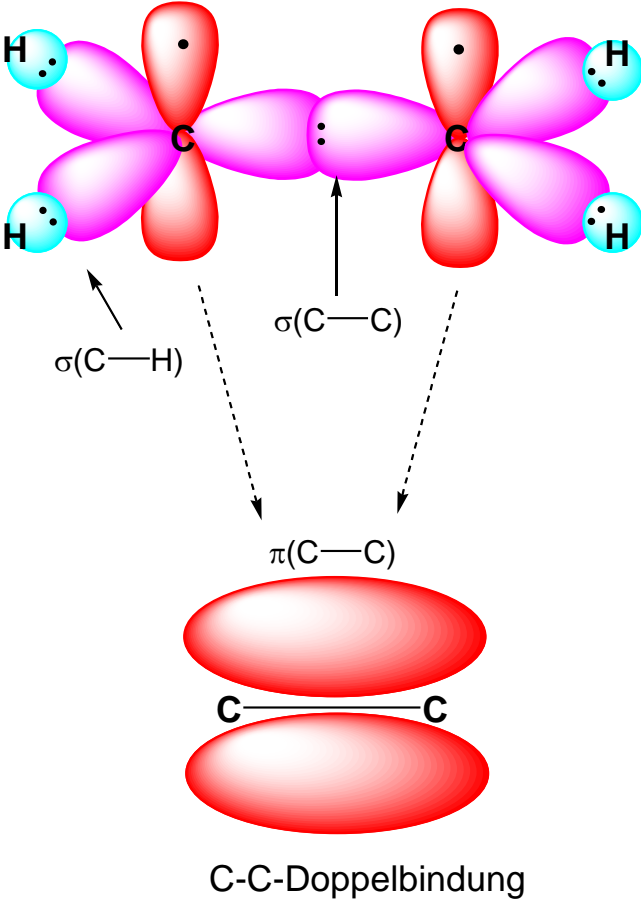
Bindungswinkel HCH: 109.5°

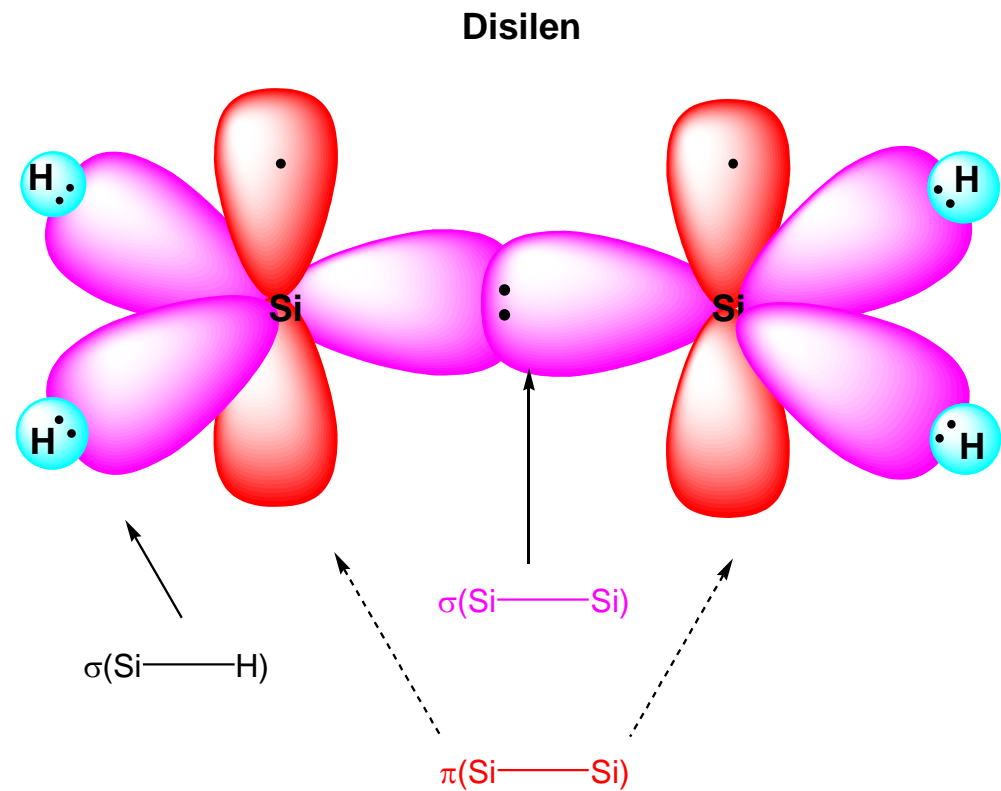
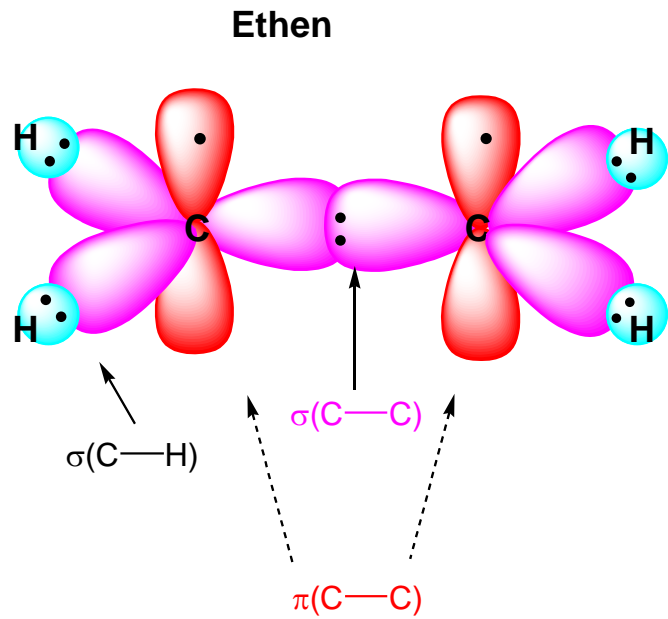
Bindungsverhältnisse im Ethen C₂H₄

C* (angeregter Zustand) C (hybridisierter Zustand)



Ethen





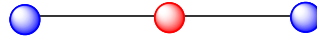
keine Wechselwirkung der p_z -Orbitale
wegen zu grossem Atomabstand
Doppelbindung wird nicht beobachtet.

"Klassische Doppelbindungsregel": Elemente der höheren Perioden können keine $p_\pi - p_\pi$ -Doppelbindungen ausbilden.

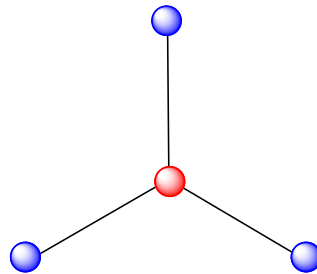
Hybridorbitale

AO	Typ	Anzahl	Räumliche Anordnung	Beispiel
s, p _x	sp	2	linear	Be(CH ₃) 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 _{z²} , s, p _x , p _y , p _z	dsp ³	5	trigonal- bipyramidal	PF ₅
d _{z²} , d _{x²-y²} , s, p _x , p _y , p _z	d ² sp ³	6	oktaedrisch	SF ₆

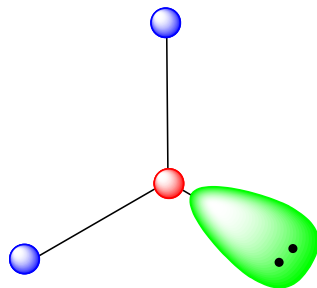
VSEPR-Modell: 2 oder 3 Aufenthaltsräume



Einsame E-Paare: 0
Molekültyp: AL_2
Geometrie: linear
Beispiele: BeH_2 , CO_2 , $HgCl_2$

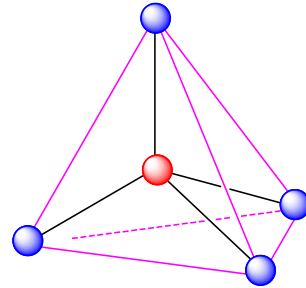


Einsame E-Paare: 0
Molekültyp: AL_3
Geometrie: trigonal-planar
Beispiele: BF_3 , SO_3 , NO_3^-

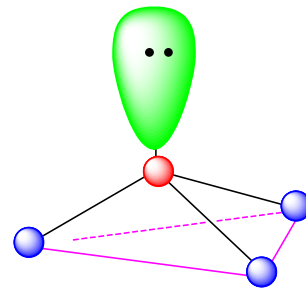


Einsame E-Paare: 1
Molekültyp: AL_2E
Geometrie: V-förmig
Beispiele: NO_2 , SO_2 , O_3

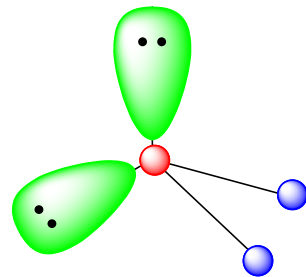
VSEPR-Modell: 4 Aufenthaltsräume



Einsame E-Paare: 0
Molekültyp: AL_4
Geometrie: tetraedrisch
Beispiele: CH_4 , NH_4^+ , SO_4^{2-} ,
 $POCl_3$, SO_2Cl_2

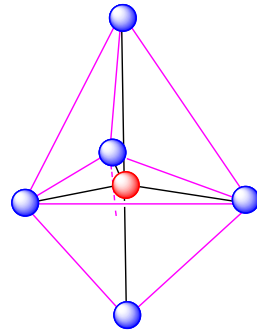


Einsame E-Paare: 1
Molekültyp: AL_3E
Geometrie: trigonal pyramidal
Beispiele: NH_3 , SO_3^{2-} , H_3O^+ , $SbCl_3$

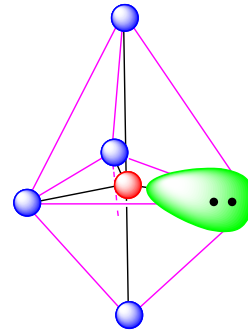


Einsame E-Paare: 2
Molekültyp: AL_2E_2
Geometrie: V-förmig
Beispiele: H_2O , H_2S , SCl_2

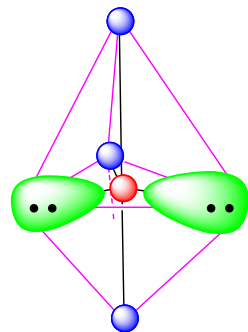
VSEPR-Modell: 5 Aufenthaltsräume



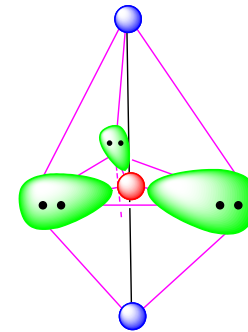
Einsame E-Paare: 0
 Molekültyp: AL_5
 Geometrie: trigonal-bipyramidal
 Beispiele: PF_5 , PCl_5 , SOF_4



Einsame E-Paare: 1
 Molekültyp: AL_4E
 Geometrie: verzerrt tetraedisch
 Beispiele: SF_4 , SeF_4 , XeO_2F_2

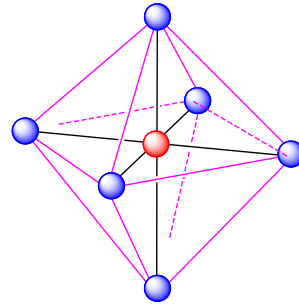


Einsame E-Paare: 2
 Molekültyp: AL_3E_2
 Geometrie: T-förmig
 Beispiele: ClF_3 , BrF_3

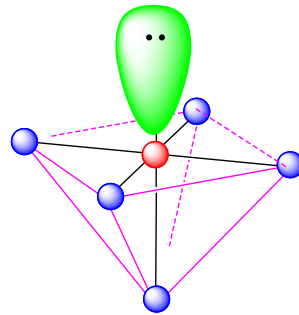


Einsame E-Paare: 3
 Molekültyp: AL_2E_3
 Geometrie: linear
 Beispiele: XeF_2 , I_3^- , ICl_2^-

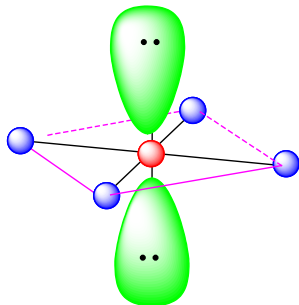
VSEPR-Modell: 6 Aufenthaltsräume



Einsame E-Paare: 0
Molekültyp: AL_6
Geometrie: **oktaedrisch**
Beispiele: SF_6 , PCl_6^-



Einsame E-Paare: 1
Molekültyp: AL_5E
Geometrie: **quadratisch**
pyramidal
Beispiele: BrF_5 , IF_5



Einsame E-Paare: 2
Molekültyp: AL_4E_2
Geometrie: **quadratisch**
planar
Beispiele: XeF_4 , ICl_4^-

Mesomerie

Formulierungsmethode für Bindungsverhältnisse in Molekülen, die durch eine einzige Lewisformel nicht richtig wiedergegeben werden können.

Die tatsächlichen Bindungsverhältnisse sind als Mittel zwischen mehreren Grenzformeln anzusehen (Delokalisation von Elektronen).

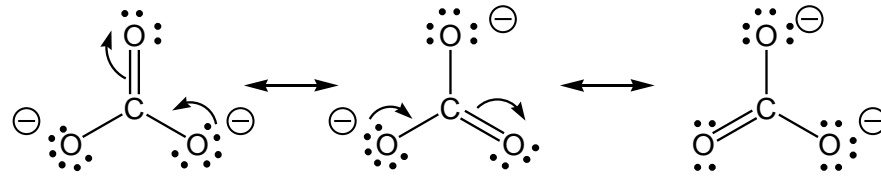
Formalladungen

Eine willkürlich dem Atom zugewiesene elektrische Ladung, die sich ergibt, wenn die Bindungselektronen gleichmässig auf die beteiligten Atome aufgeteilt werden. Formalladungen dienen zur Bewertung und Interpretation von Formeln, Struktur und Eigenschaften von Molekülen.

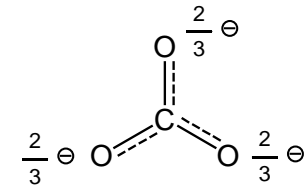
Sie geben nicht in jedem Fall die tatsächliche Ladungsverteilung wieder.

Äquivalente Resonanzstrukturen

Carbonat CO_3^{2-} :
24 Valenzelektronen



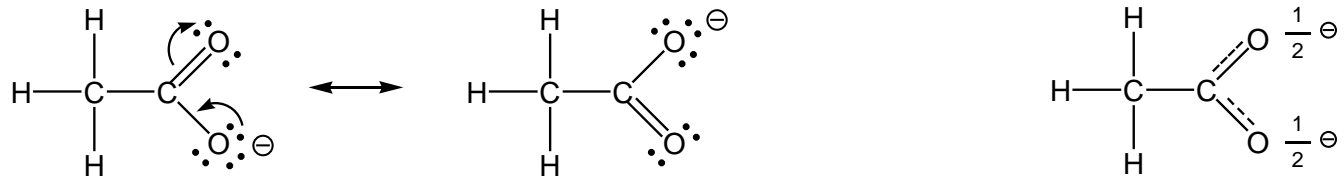
mesomere Grenzstrukturen



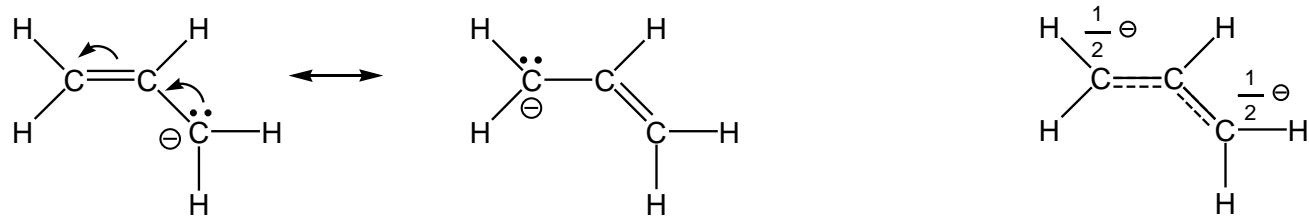
Resonanzhybrid

Das Carbonat-Ion ist ein Resonanzhybrid der drei mesomeren Grenzstrukturen.

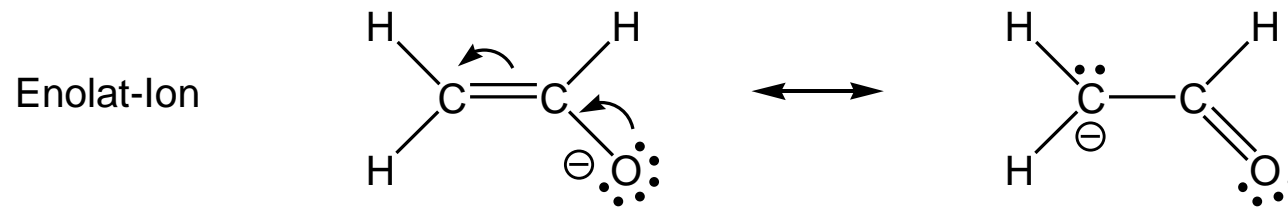
Acetat-Ion



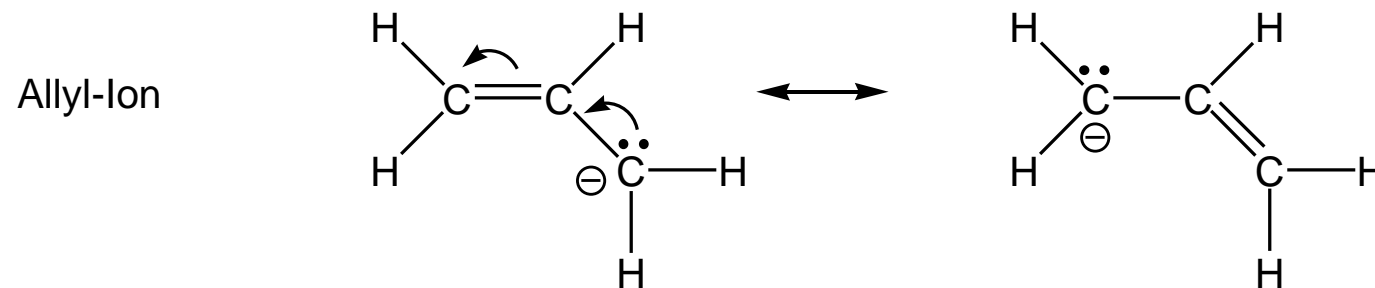
Allyl-Ion



Nicht-äquivalente Resonanzstrukturen des Enolat-Ions



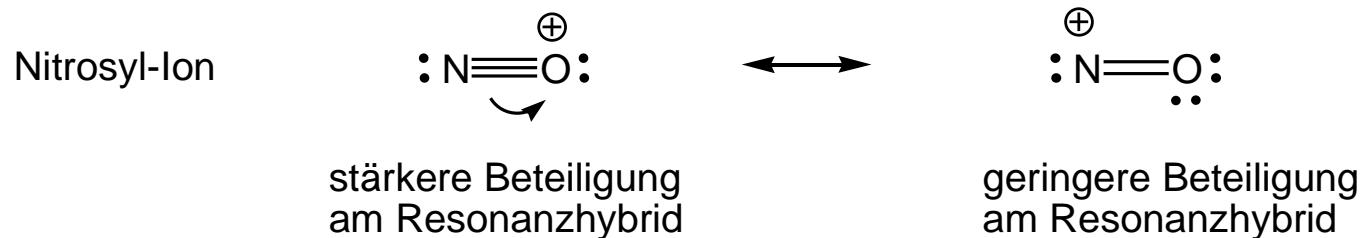
zum Vergleich:



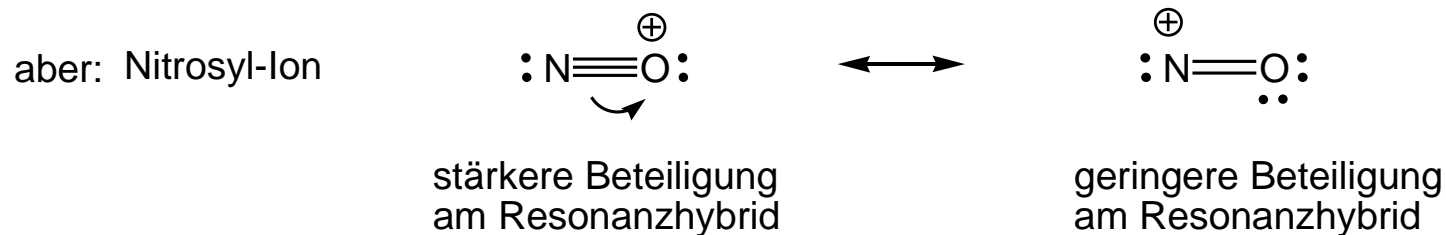
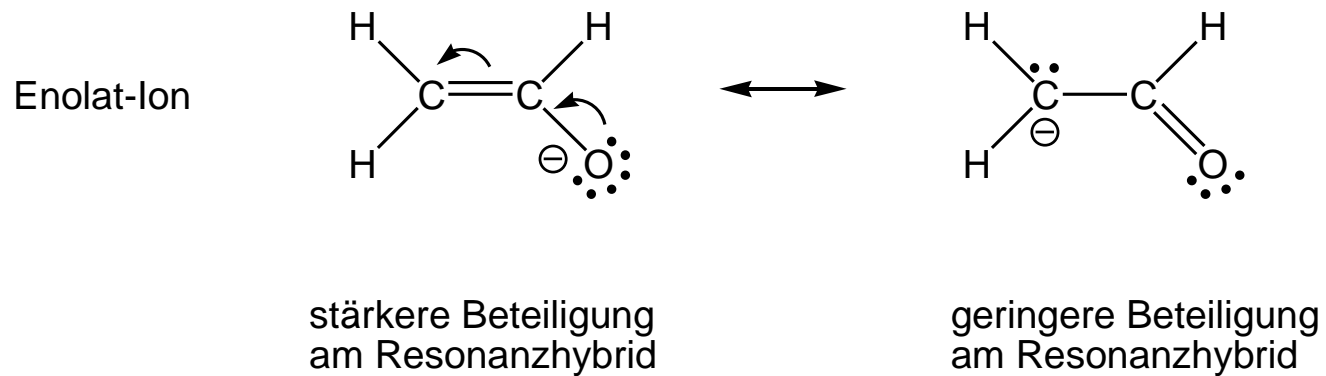
Regeln zur Formulierung mesomerer Grenzformeln

Für alle mesomeren Grenzformeln muss die räumliche Anordnung der Atomkerne gleich sein. Grenzformeln unterscheiden sich nur in der Verteilung der Elektronen.

Regel 1: *Strukturen mit der grösstmöglichen Anzahl von Elektronenoktets sind bevorzugt.*

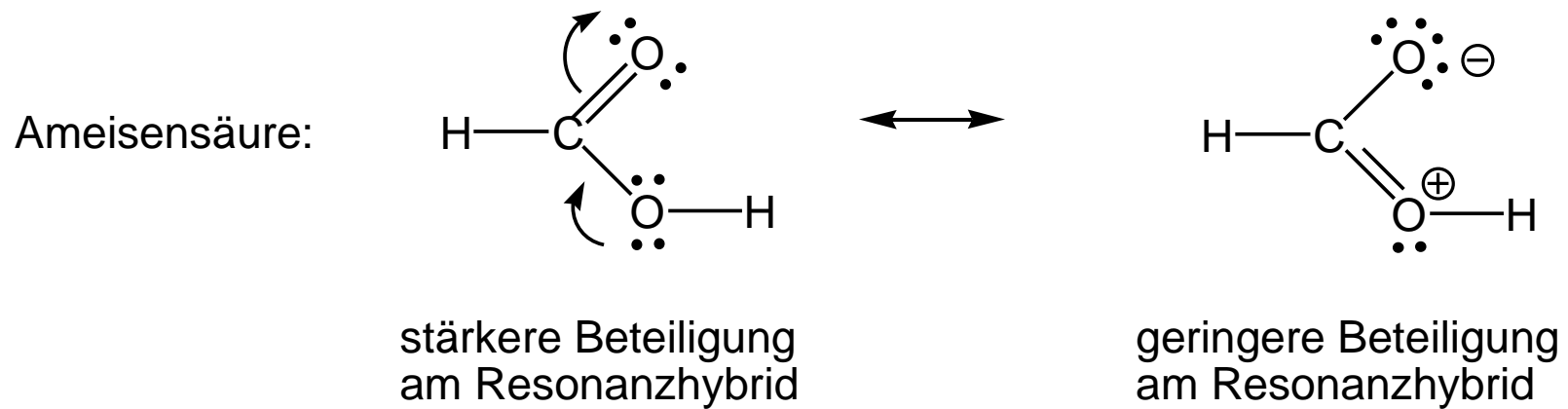


Regel 2: Negative Ladungen sollten bevorzugt am Atom mit der grössten, positive Ladungen am Atom mit der geringsten Elektronegativität lokalisiert sein.



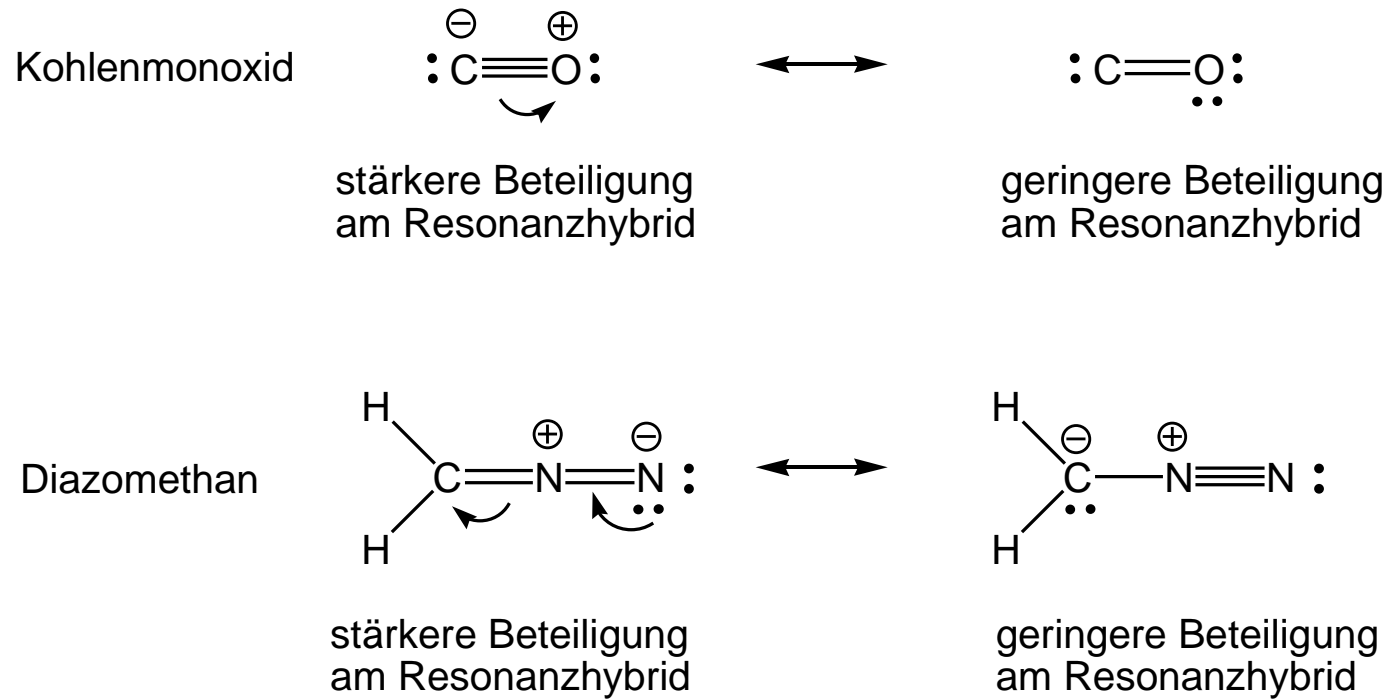
Regel 1 dominiert gegenüber Regel 2!

Regel 3: *Strukturen mit geringerer Ladungstrennung sind bevorzugt.*



Neutrale Strukturen sind gegenüber dipolaren begünstigt.

Regel 4: *Trennung von Ladungen kann durch die Oktettregel erzwungen werden.*

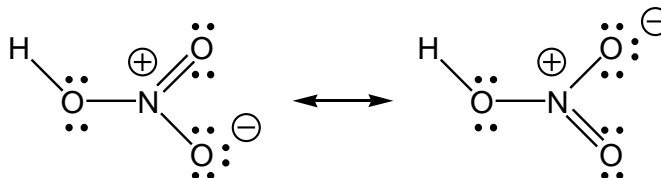


Regel 1 besitzt höhere Priorität als Regel 3. Bei mehreren ladungsgetrennten Resonanzstrukturen dominiert Regel 2.

Mesomere Grenzstrukturen von Säuren und ihren konjugierten Basen

Salpetersäure HNO_3 :

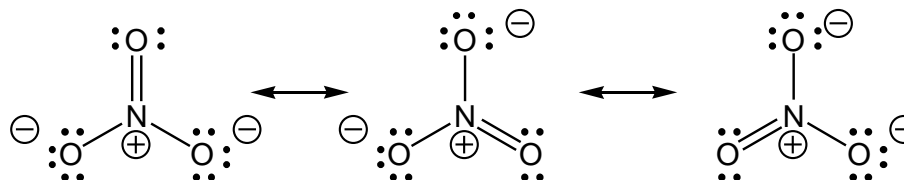
24 Valenzelektronen



Oktettregel
streng gültig

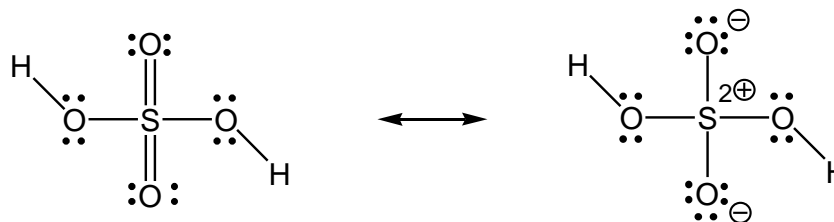
Nitrat NO_3^- :

24 Valenzelektronen



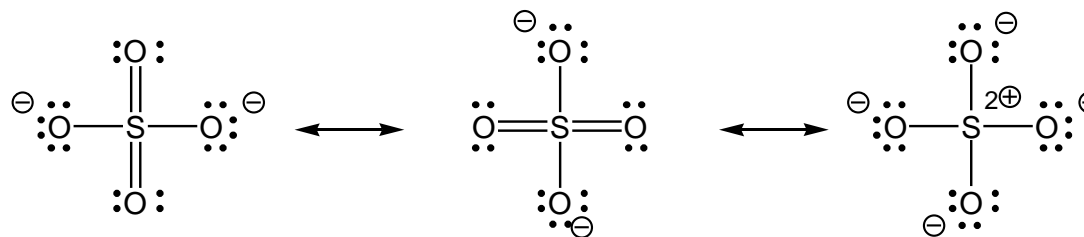
Schwefelsäure H_2SO_4 :

32 Valenzelektronen

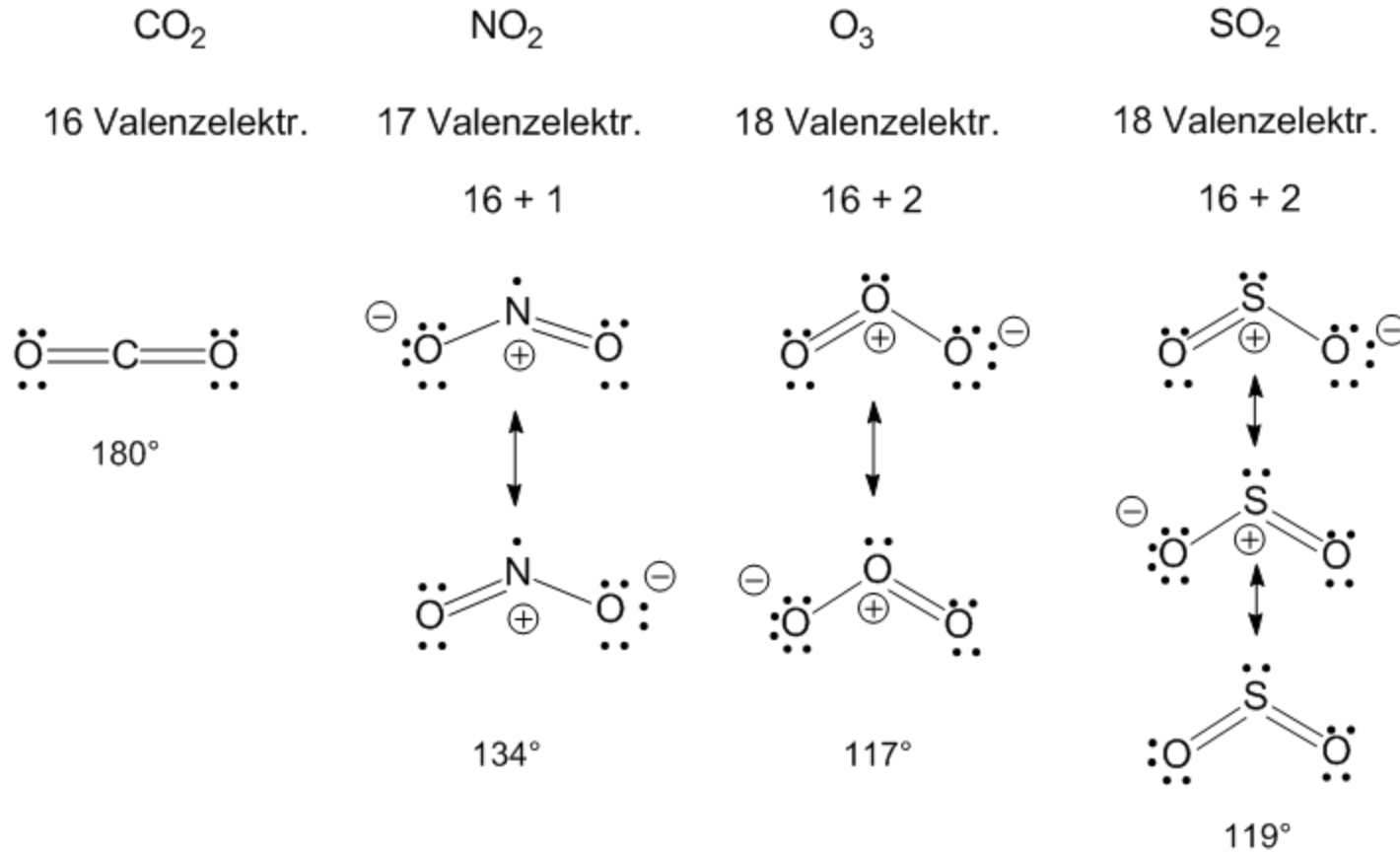


Sulfat SO_4^{2-} :

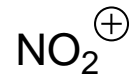
32 Valenzelektronen



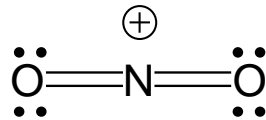
Struktur der Verbindungen EO₂



Struktur von NO_2 sowie der vom Oxid abgeleiteten Ionen



16 Valenzelektr.

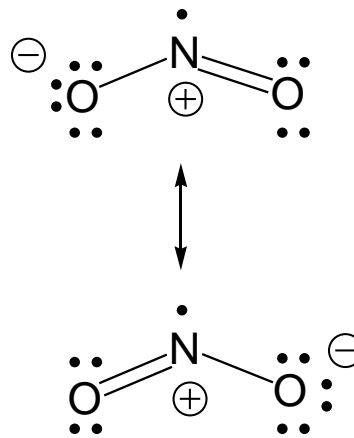


Abstand: 115 pm
Winkel ONO: 180°

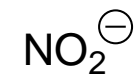


17 Valenzelektr.

16 + 1

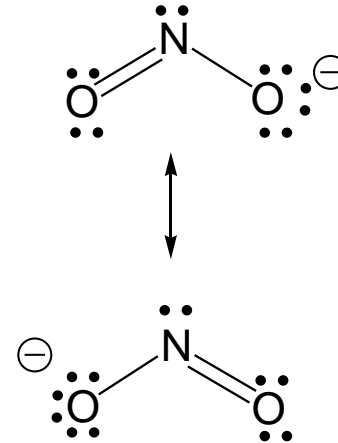


119 pm
 134°



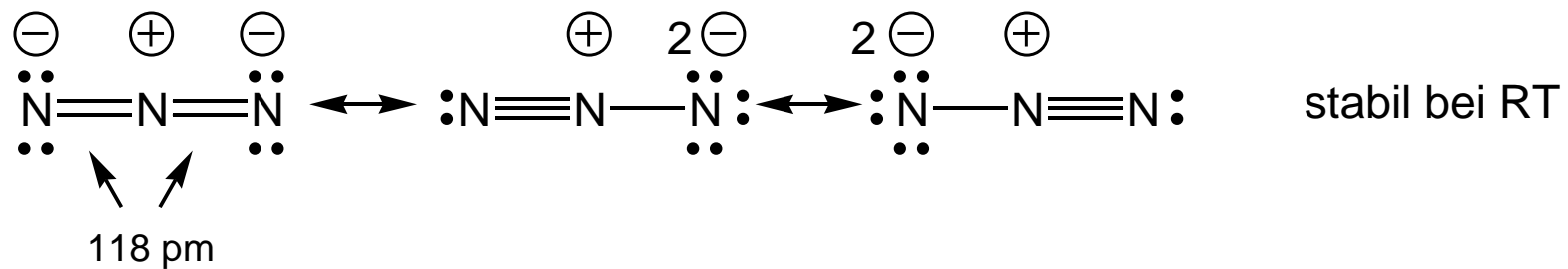
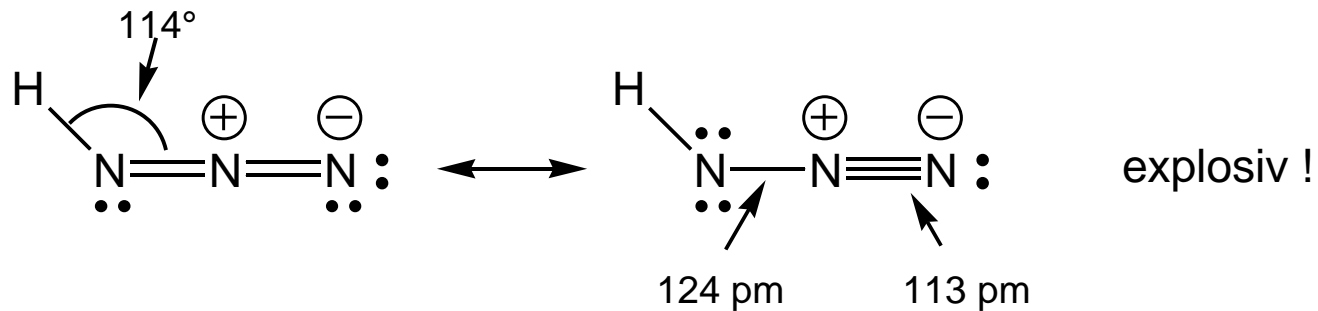
18 Valenzelektr.

16 + 2



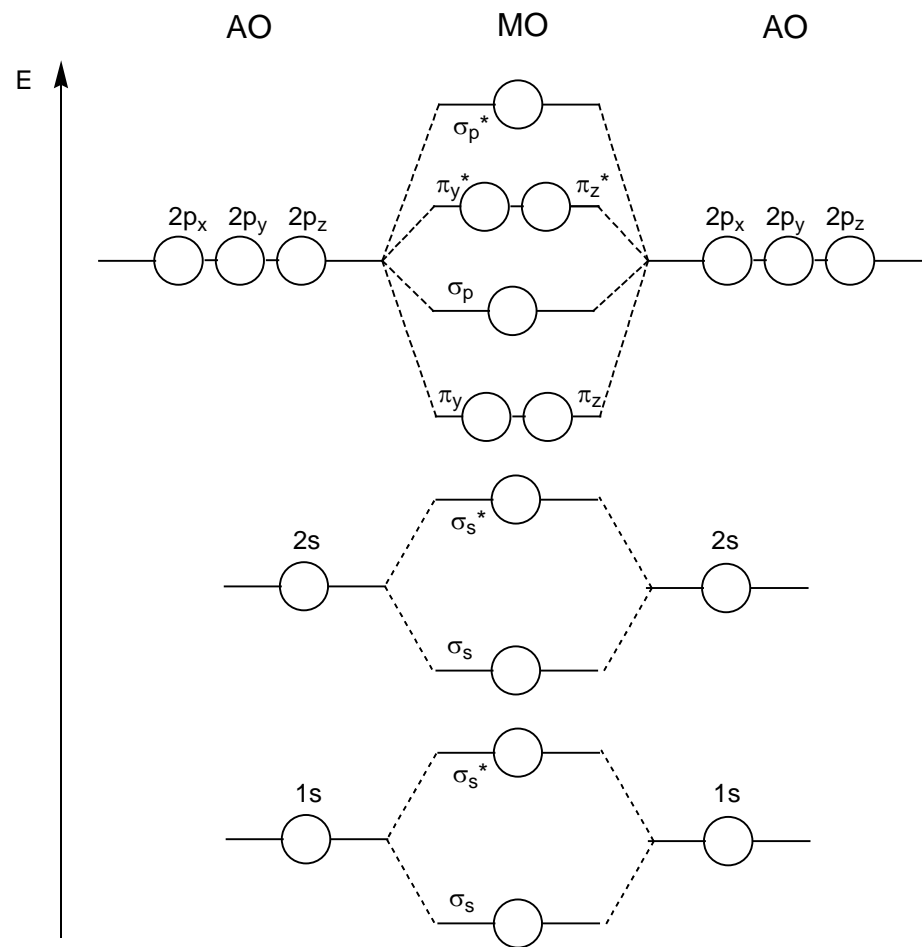
124 pm
 115°

Struktur-Reaktivitätsbeziehung am Beispiel der Stickstoffwasserstoffsäure HN_3

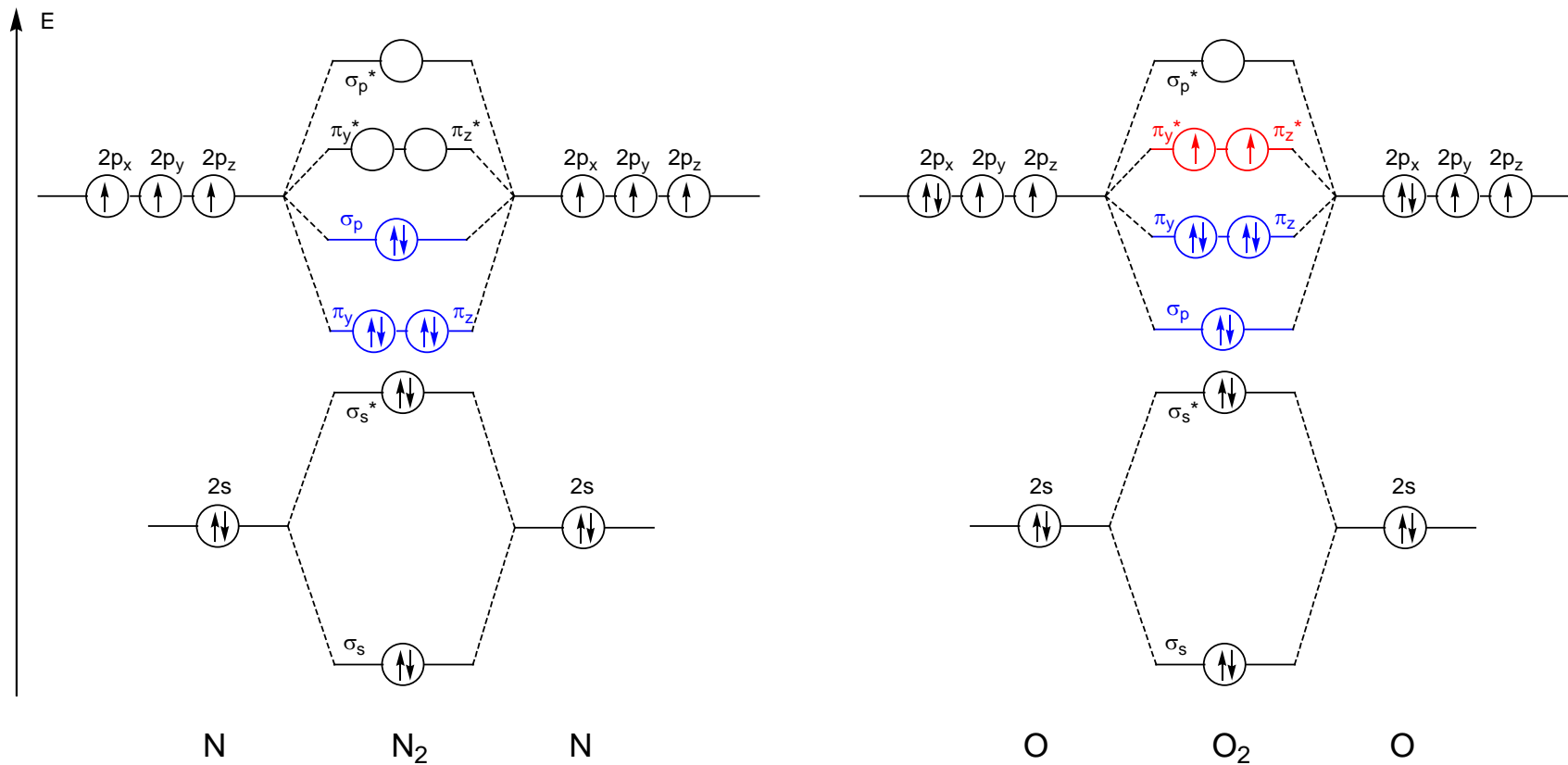


Mittlere Bindungslängen:	$\text{N}-\text{N}$	140 pm
	$\text{N}=\text{N}$	120 pm
	$\text{N}\equiv\text{N}$	110 pm

MO-Schema für zweiatomige Moleküle



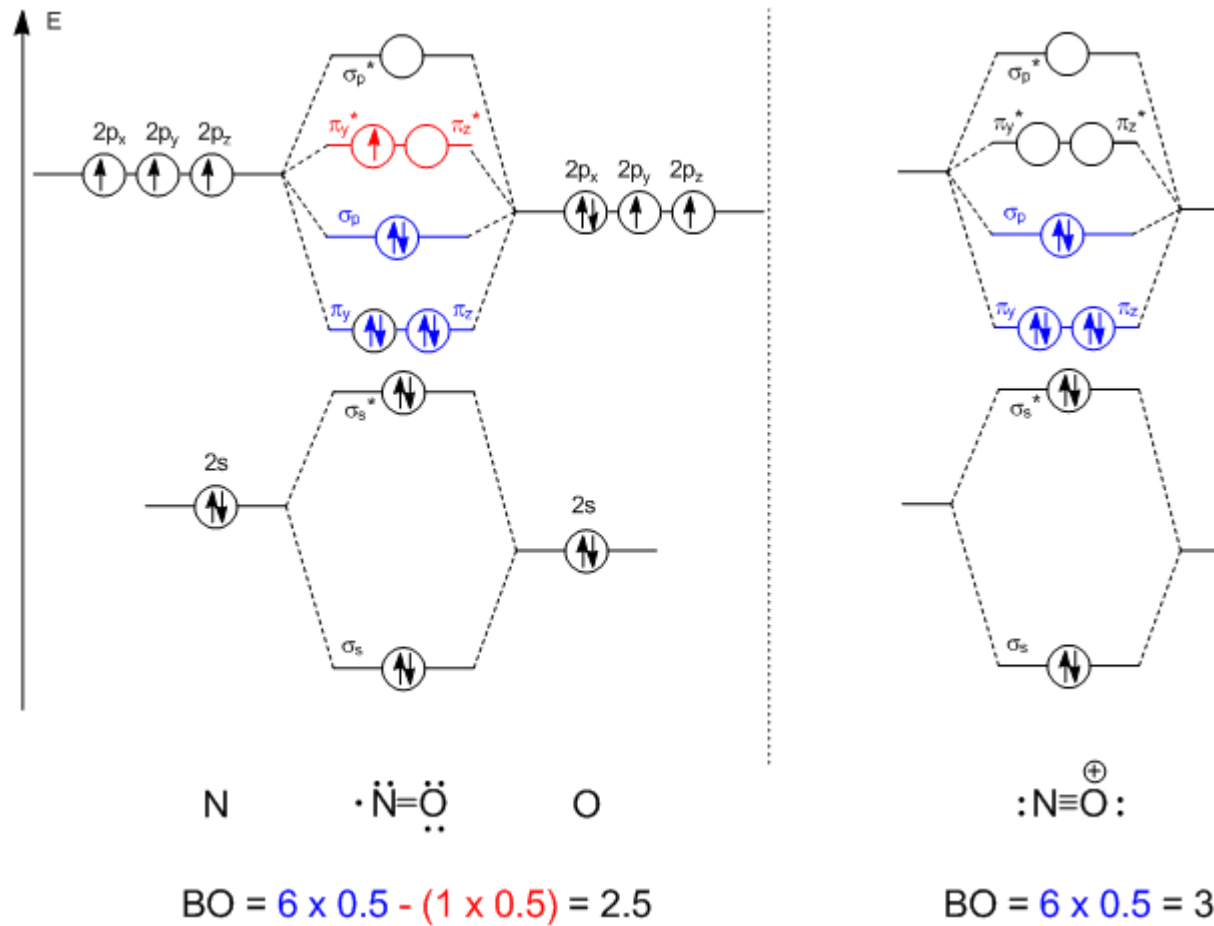
MO-Schema für zweiatomige Moleküle am Beispiel von Stickstoff und Sauerstoff



$$BO = 6 \times 0.5 = 3$$

$$BO = 6 \times 0.5 - (2 \times 0.5) = 2$$

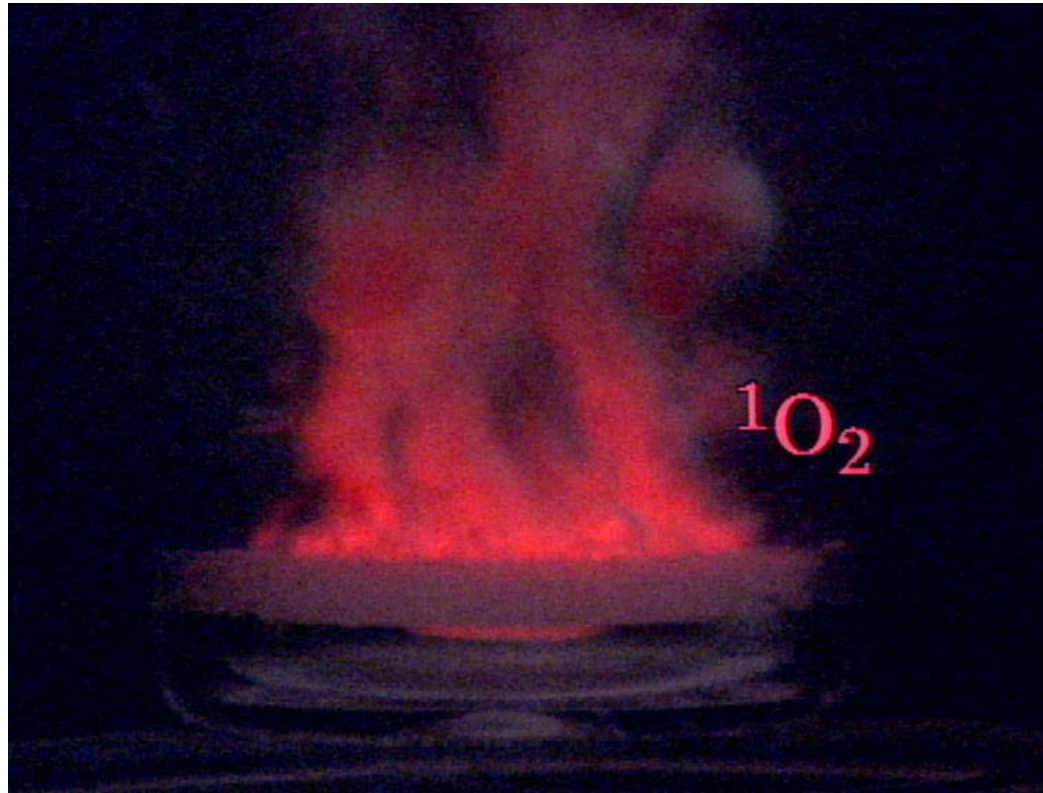
Vergleich der MO-Schemata von NO und NO⁺



MO-Schemata der $O_2^{n(+)}$ - Spezies

	Dioxygenyl-Kation	Triplett-Sauerstoff	Singulett-Sauerstoff	Hyperoxid-Anion	Peroxid-Anion
σ_z^*	—	—	—	—	—
π_x^*, π_y^*					
π_x, π_y					
σ_z					
σ_s^*					
σ_s					
	O_2^+	3O_2	1O_2	O_2^-	O_2^{2-}
BO:	2.5	2.0	2.0	1.5	1.0
Bindungs- länge:	112 pm	121 pm		133 pm	149 pm

Singulett-Sauerstoff



<https://www.cci.ethz.ch/mainpic.html?picnum=-1&control=0&language=0&ismovie=1&expnum=80>