

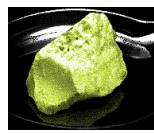
Nichtmetalle, Chemische Bindung, VSEPR

Schwefel

Gelb, F.P. 119.6 °C, Dichte: 2.06 g/cm³; EN: 2.5, Elektronenaffinität: 200 kJ/Mol; Ionisierungsenergie: 1000 kJ/Mol, Kovalenter Radius: 100 pm; Wärmeleitfähigkeit: 0.00269 W/cmK; Isolator (Nichtleiter); elektrische Leitfähigkeit (**temperaturabhängig**): 5.0 x 10⁻¹⁶ S/cm.



Beller Photo from MSL courtesy of the Franklin Institute Foundation



Periodensystem

1	2													18			
Li	Be													He			
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12						
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La ... + Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac ... + Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Uuu	Uub						

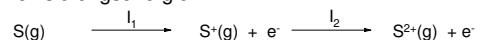
*Lanthanoide La Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu

**Actinoide Ac Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No Lr

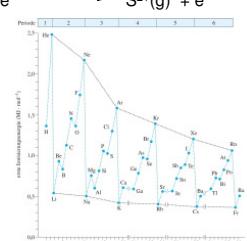
Elemente periodisch entsprechend zunehmender Kernladungszahl angeordnet

Aus "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binnwies, Jackel, Willner, Reyner-Centham), erschienen bei Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg; © 2004 Elsevier GmbH München. Abbildung03-07.jpg

Ionisierungsenergien



Element	I ₁ (eV)	I ₂ (eV)	I ₃ (eV)
Na	5.13	47.28	-
Mg	7.64	15.03	80.14
Al	5.98	18.83	28.44
Si	8.15	16.34	33.49
P	10.49	19.72	30.18
S	10.36	23.33	34.83



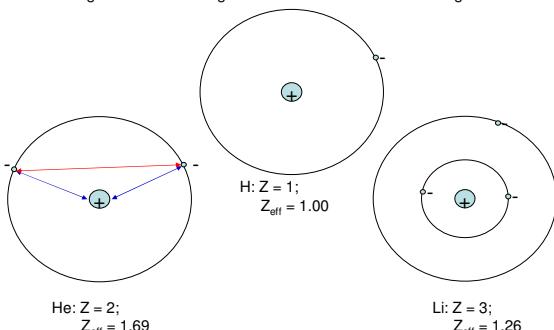
Trend im Periodensystem:

- innerhalb einer Periode steigt I_i mit zunehmender Kernladungszahl
- innerhalb einer Gruppe nimmt I_i ab mit zunehmender Kernladungszahl
- Übergangsmetalle geringere Änderungen

Effektive Kernladungszahl: $Z_{\text{eff}} = Z - \sigma$

Abschirmung

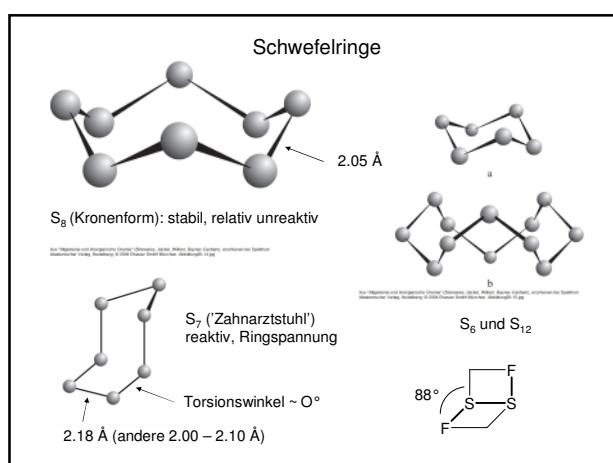
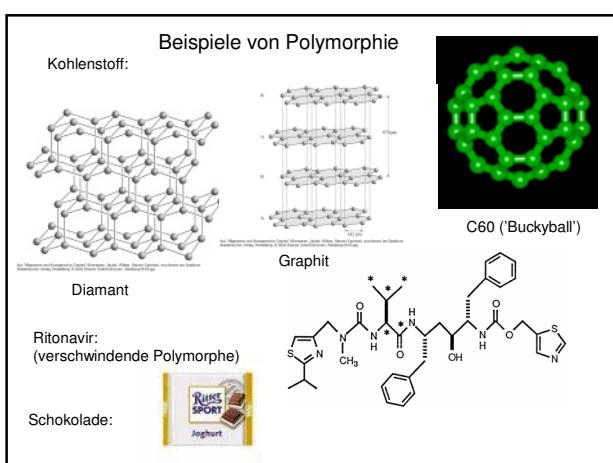
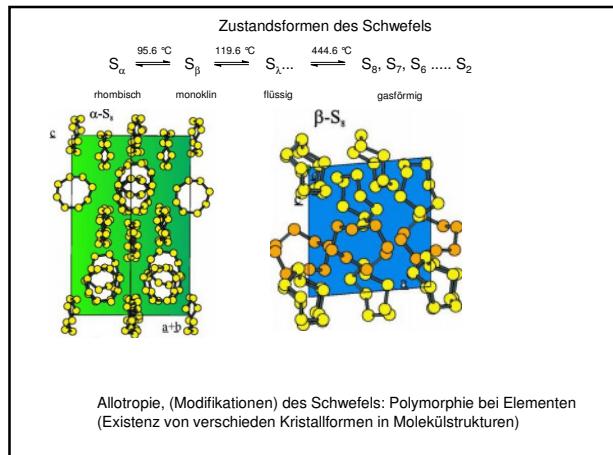
Die Anziehung auf Valenzelektronen ist niedriger als für kernnahe Elektronen als eine Folge von Abschirmung und interelektronischer Abstoßung



Effektive Kernladungszahl: $Z_{\text{eff}} = Z - \sigma$

Table 1.3 Effective nuclear charges, Z_{eff}

H								He	
Z	1	B	C	N	O	F	Ne		
1s	1.00							2	1.69
Li		Bc	B	C	N	O	F	Ne	
Z	3	4	5	6	7	8	9	10	
1s	2.69	3.68	4.68	5.67	6.66	7.66	8.65	9.64	
2s	1.28	1.91	2.58	3.22	3.85	4.49	5.13	5.76	
2p			2.42	3.14	3.83	4.45	5.10	5.76	
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar		
Z	11	12	13	14	15	16	17	18	
1s	10.63	11.61	12.59	13.57	14.56	15.54	16.52	17.51	
2s	6.57	7.39	8.21	9.02	9.82	10.63	11.43	12.23	
2p	6.80	7.83	8.96	9.94	10.96	11.98	12.99	14.01	
3s	2.51	3.31	4.12	4.90	5.64	6.37	7.07	7.76	
3p			4.07	4.29	4.89	5.48	6.12	6.76	



Kovalente Bindung und Molekülgeometrie

Lewis Konzept:

- zwei Atome teilen sich ein Bindungselektronenpaar
- Oktettregel (streng nur für 2. Periode)

S: [Ne] →

2 x F:

Regeln:

- Berechne Gesamtelektronenzahl
- Zeichne Molekülskelett (elektropositives Element als Zentralatom)
- Verteile Elektronen um Zentralatom
- Berücksichtige Oktettregel und eventuell Mehrfachbindungen

Gilbert Newton Lewis

Probleme:

- Mesomerie (SO_3)

oder

- Elektronenmangelverbindungen

- Bindung in O_2

- Vorhersage von Molekülgeometrien und Hypervalenz (z.B. PF_5 , SF_6)

Valence-Shell Electron-Pair Repulsion Modell (VSEPR)

Grundlage: Abstoßung von Valenz-e⁻ eines Atoms A in einem Molekül AX_mE_n als Folge elektrostatischer Abstoßung und des Pauli-prinzips

Regeln:

- Zeichne Lewis-Formel
- Bestimme Geometrie aus der Gesamtzahl der Elektronendomänen um das Zentralatom
- Berücksichtige unterschiedlichen Raumbedarf von e⁻: freie e⁻-Paare > Mehrfachbindungen > Einfachbindungen

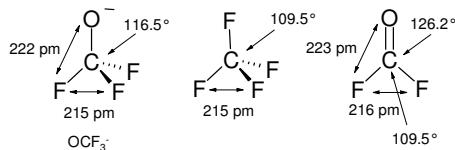
Probleme + Ausnahmen

- PH_3 im Vergleich zu PF_3
- stereochemisch inertes e⁻-Paar: SbF_6^{3-} , SeF_6^{2-} , TeCl_6^{2-} , BrF_6^- ; (XeF_6) , ...
- Übergangsmetallverbindungen (außer d⁰, d⁵, d¹⁰) → Ligandenfeldtheorie
- polarisierbare innere Elektronen: (Ca), Sr, BaX₂, ...

Ligand Close Packing (LCP) Modell

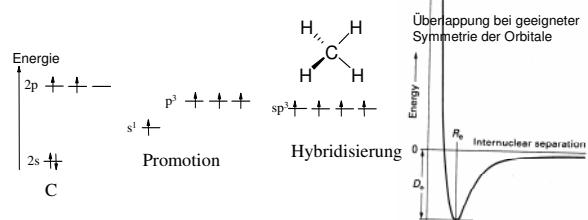
Grundlage: Abstoßung der Elektronenschalen der Liganden die um ein Zentralatom angeordnet sind (ebenfalls Folge des Pauli-prinzips)

- e⁻-Paare werden als Pseudoliganden betrachtet
- Radius der Liganden ist konstant
- Quantitative Vorhersagen (Bindungswinkel, Bindungslängen, Ligandenabstände)
- ähnliche Ergebnisse wie VSEPR
- kann 'Ausnahmen' des VSEPR erklären



Valence Bond (VB) Theorie

- Bindung als Zusammenschluß ungepaarter e⁻ in verschiedenen Atomen
- Gepaarte e⁻ haben antiparallelen Spin
- Zentralatom bestimmt Geometrie
- Maximierung der Bindungsanzahl durch Promotion und Hybridisierung



Hybridisierung und Geometrie

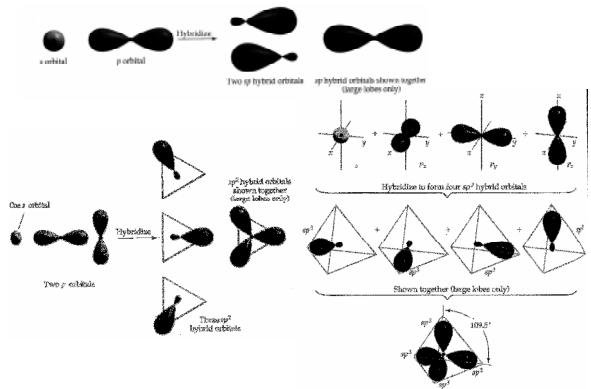


TABLE 9.4. Geometric Arrangements Characteristic of Hybrid Orbital Sets

Atomic Orbital Set	Hybrid Orbital Set	Geometry	Examples
s,p	Two sp	180°	BeF ₂ , HgCl ₂
s,p,p	Three sp ²	120°	BF ₃ , SO ₃
s,p,p,p	Four sp ³	Tetrahedral 109.5°	s,p,p,d Five sp ³ d Trigonal bipyramidal 90°, 120°
			PF ₅ , SF ₆ , BrF ₃
			Six sp ³ d ² Octahedral 90°
			SF ₆ , ClF ₅ , XeF ₄ , PF ₆ ⁻

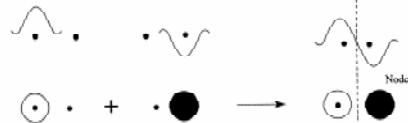
Molekülorbital (MO) Theorie

Orbitalüberlappung und Bindungsbildung

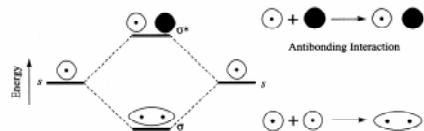
Constructive Interference:



Destructive Interference:



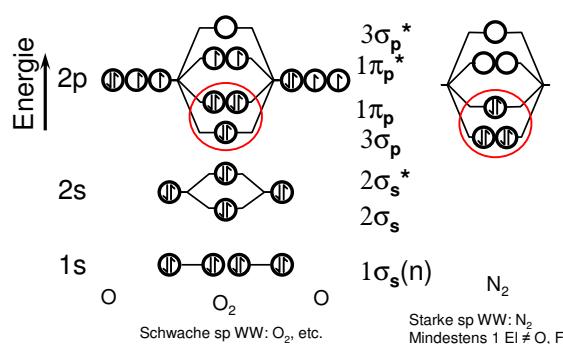
Bindungsbildung



Voraussetzungen:

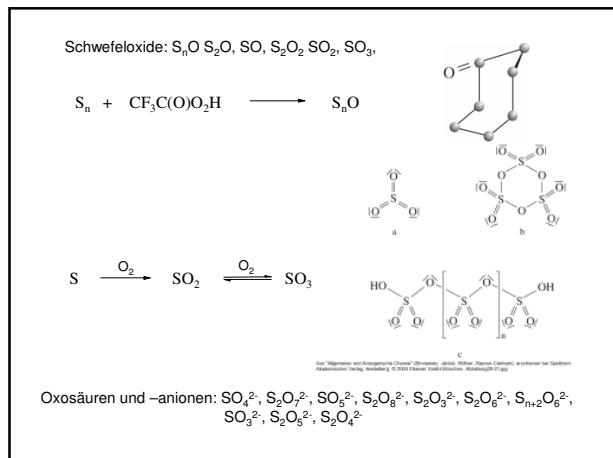
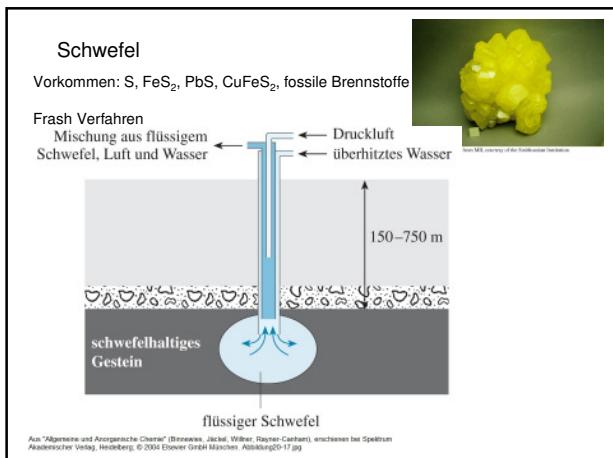
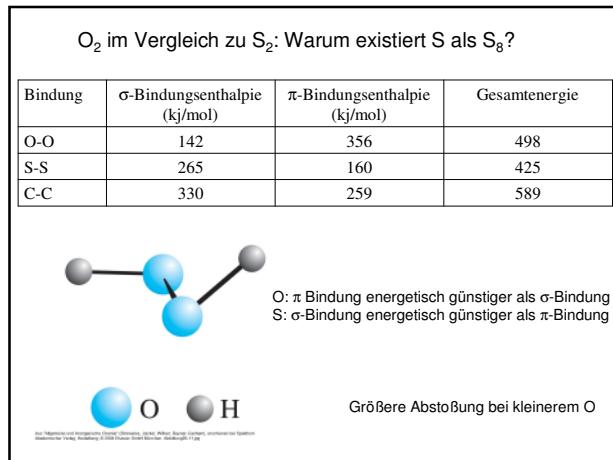
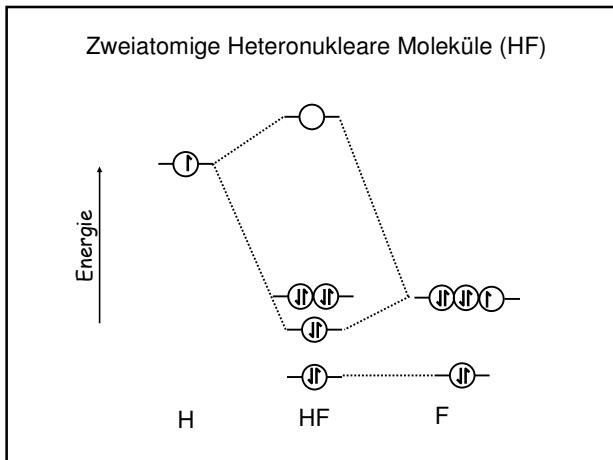
- Orbitale mit gleichen Vorzeichen führen zu bindender WW
- WW setzt ähnliche Energie der Orbitale voraus
- Zahl Atomorbitale = Zahl Molekülorbitale mit maximal 2 e⁻ pro Orbital
- Besetzung der Orbitale entsprechend ihrer Energie (niedrige E zuerst)
- Aufbauprinzip und Hund'sche Regel gelten
- Bindungsordnung = $\frac{1}{2}(e^- \text{ in bindenden Orbitalen} - e^- \text{ in nicht-bind. Orbitalen})$

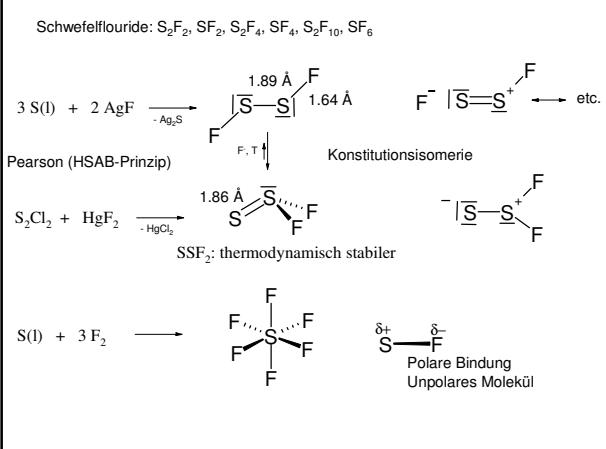
Zweiatomige Homonukleare Moleküle (O_2)



Vergleich physikalischer Eigenschaften von O_2^+ , O_2 , O_2^- , O_2^{2-}

	Bdgs länge Å	Bdgs ord.	RE $v_{\text{sym}} (\text{cm}^{-1})$	D (kj/mol)	Magnetismus
O_2^+	1.12	2.5	1860	628	Param. (1)
O_2	1.21	2	1555	499	Param. (2)
O_2^-	1.33	1.5	1145	398	Param. (1)
O_2^{2-}	1.49	1	770	126	Diamagn.



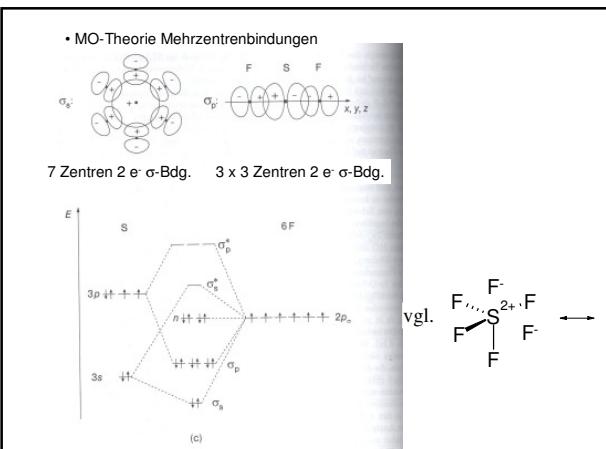
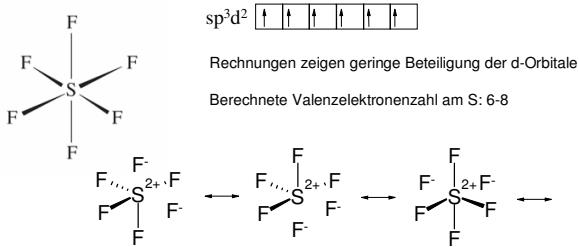


Hypervalenz / Hypervalente Moleküle

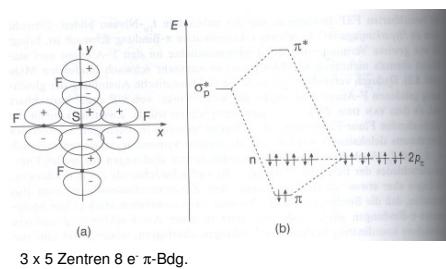
Begriff:
Moleküle mit mehr als 8 Valenz-e⁻ am Zentralatom

Bindungsmodelle:

- Hybridisierung unter Einschluß von d Orbitalen



Zusätzlich: Hyperkonjugation



Ausgewählte Literatur

- R.J. Gillespie, E.A. Robinson, Chem. Soc. Rev. 34, 2005, 396.
R.J. Gillespie, B. Silvi, Coord. Chem. Rev. 233-244, 2000, 53.
W. Kutzelnigg, Angew. Chem. 96, 1984, 262.
Ralf Steudel, Chemie der Nichtmetalle (2nd ed.), WdeG, Berlin, 1998.
Textbücher der anorganischen Chemie.
M. Hesse , H. Meier, B. Zeeh, Spektroskopische Methoden in der organischen
Chemie; Thieme Verlag, Stuttgart 1984.
H. Günther NMR-Spektroskopie: Grundlagen, Konzepte und Anwendungen der
Protonen- und Kohlenstoff-13 Kernresonanz- Spektroskopie in der Chemie
Thieme Verlag, Stuttgart 1992.