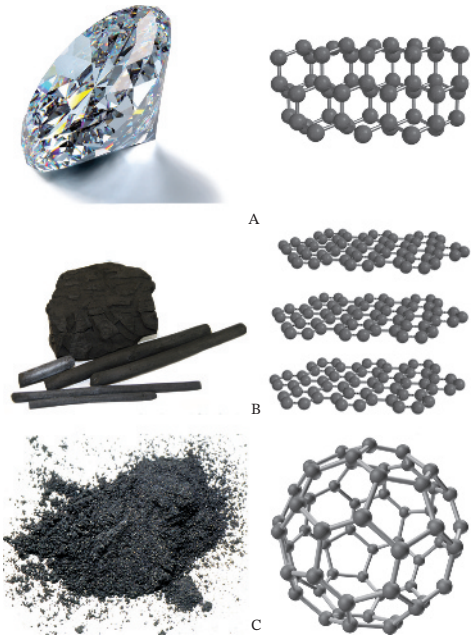


Die drei Modifikationen von elementarem Kohlenstoff: (A) Diamant, (B) Graphit und (C) Buckminster-Fulleren mit ihren jeweiligen Kristall- bzw. Molekülstrukturen. Die strukturellen Unterschiede sind bemerkenswert – Diamant enthält ein dreidimensional verknüpftes Netzwerk von Atomen, Graphit liegt in Schichten vor und die Atome des Buckminster-Fullerens sind wie in einem Fußball angeordnet.

[Quelle: © (A) James Steidl/Shutterstock, (B) PortiadeCastro/Getty Images, Inc. (C) Charles D. Winters/Science Source Images.]

1 Die kovalente Bindung und die Struktur von Molekülen

Inhalt

1.1 Wie kann man die elektronische Struktur von Atomen beschreiben?
1.2 Was ist das Lewis-Bindungskonzept?
1.3 Wie kann man Bindungswinkel und Molekülstrukturen vorhersagen?
1.4 Wie kann man vorhersagen, ob eine Verbindung polar oder unpolar ist?
1.5 Was ist Mesomerie?
1.6 Was ist das Orbitalmodell der Entstehung kovalenter Bindungen?
1.7 Was sind funktionelle Gruppen?

Gewusst wie

1.1 Wie man Lewis-Formeln von Molekülen und Ionen zeichnet

Exkurse

1.A Fullerene: Eine neue Modifikation des Kohlenstoffs

Was haben unsere Lebensmittel, die Düfte um uns herum, die Arzneimittel, die wir gelegentlich brauchen, die Stoffe, aus denen alles Belebte besteht, die Kraftstoffe, die wir verbrennen und die vielen anderen Produkte, die uns das Leben in modernen Zeiten so angenehm machen, gemeinsam? – Sie alle enthalten **organische Verbindungen**, d. h. Verbindungen, die mindestens ein Kohlenstoffatom und darüber hinaus in den meisten Fällen auch andere Atome wie Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel sowie weitere Elemente des Periodensystems enthalten. Die Wissenschaft, die sich mit diesen Verbindungen und deren chemischen und physikalischen Eigenschaften beschäftigt, ist die **Organische Chemie**.

Wir wollen uns auf eine Reise durch die Organische Chemie begeben, auf der wir alles Wichtige zu vielen der inzwischen über 100 Millionen bekannten chemischen Verbindungen erfahren werden. Man muss sich natürlich fragen, wie ein einzelnes Buch die Chemie von vielen Millionen chemischer Substanzen abdecken kann. Glücklicherweise ist es so, dass sich die Elemente in vorhersagbarer Weise zusammenfügen und dass die dabei entstehenden Verbindungen vielfach erwartbare Eigenschaften aufweisen. In diesem Kapitel wollen wir uns ansehen, wie sich Elemente wie Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff zu Molekülen zusammenfinden können, indem sie ihre Elektronen untereinander teilen. Wir werden erfahren, wie wir Trends für die Eigenschaften dieser Atomverbände ableiten können und wie wir dieses Wissen nutzen können, um das Studium der Organischen Chemie überschaubar zu halten und Spaß dabei zu haben.

COPYRIGHTED MATERIAL

Einführung in die Organische Chemie, Erste Auflage. William H. Brown und Thomas Poon.
© 2021 WILEY-VCH GmbH. Published 2021 by WILEY-VCH GmbH.

1.1 Wie kann man die elektronische Struktur von Atomen beschreiben?

Aus dem Studium der Allgemeinen Chemie sind Sie bereits mit den Grundlagen der elektronischen Struktur von Atomen vertraut. Kurz gesagt enthält ein Atom einen kleinen Atomkern mit hoher Dichte, der aus Neutronen und positiv geladenen Protonen aufgebaut ist (Abb. 1.1a).

Die Elektronen bewegen sich nicht frei im Raum um den Atomkern, sondern sind auf Bereiche festgelegt, die man **Hauptenergieniveaus** oder einfach **Schalen** nennt. Diese Schalen werden von innen nach außen durch die sogenannten Hauptquantenzahlen 1, 2, 3 usw. durchnummeriert (Abb. 1.1b).

Die Schalen werden in **Unterschalen** unterteilt, die mit den Buchstaben *s*, *p*, *d* und *f* bezeichnet werden, und innerhalb dieser Unterschalen werden die Elektronen wiederum zu Orbitalen gruppiert (Tab. 1.1). Ein **Orbital** ist ein räumlicher Bereich, der maximal zwei Elektronen enthalten kann, wobei der Raum, innerhalb dessen sich die Elektronen mit 95 % Wahrscheinlichkeit aufhalten, durch die Umrandung des Orbitals begrenzt wird. In diesem Lehrbuch konzentrieren wir uns auf Verbindungen aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff, also aus Atomen, die ihre für kovalente Bindungen genutzten Elektronen nur in *s* und *p*-Orbitalen enthalten. Wir werden uns daher vornehmlich mit *s*- und *p*-Orbitalen befassen.

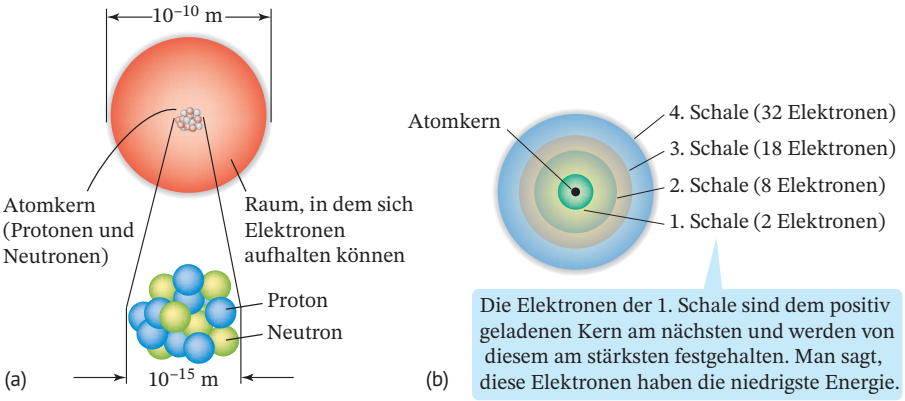


Abb. 1.1 Schematische Darstellung eines Atoms. (a) Der weitaus größte Teil der Masse konzentriert sich im kleinen, dichten Atomkern, der einen Durchmesser von 10^{-14} bis 10^{-15} m aufweist. (b) Jede Schale kann bis zu $2n^2$ Elektronen enthalten, wobei *n* die Nummer der Schale ist. Die erste Schale kann also 2 Elektronen aufnehmen, die zweite 8 Elektronen, die dritte 18, die vierte 32 usw. (Tab. 1.1).

Tab. 1.1 Die in den Schalen enthaltenen Orbitale.

Die erste Schale enthält nur ein Orbital, das als 1*s*-Orbital bezeichnet wird. Die zweite Schale enthält ein 2*s*-Orbital und drei 2*p*-Orbitale. *p*-Orbitale liegen immer in Dreiergruppen vor und können insgesamt bis zu 6 Elektronen enthalten. Die dritte Schale besteht aus einem 3*s*-, drei 3*p*- und fünf 3*d*-Orbitalen. *d*-Orbitale bilden Fünfergruppen und enthalten bis zu 10 Elektronen. *f*-Orbitale liegen als Siebenergruppen vor und enthalten bis zu 14 Elektronen.

Schale	In den Schalen enthaltene Orbitale	Maximale Anzahl an Elektronen in der Schale	Relative Energie der Elektronen in dieser Schale
4	ein 4*s*-, drei 4*p*-, fünf 4*d*- und sieben 4*f*-Orbitale	$2 + 6 + 10 + 14 = 32$	hohe Energie
3	ein 3*s*-, drei 3*p*- und fünf 3*d*-Orbitale	$2 + 6 + 10 = 18$	↑
2	ein 2*s*- und drei 2*p*-Orbitale	$2 + 6 = 8$	
1	ein 1*s*-Orbital	2	niedrige Energie

1.1.1 Die Elektronenkonfiguration von Atomen

Die Elektronenkonfiguration eines Atoms beschreibt die mit Elektronen besetzten Orbitale dieses Atoms. Jedes Atom kann in unendlich vielen verschiedenen Elektronenkonfigurationen vorliegen. Hier wollen wir uns nur mit der **Elektronenkonfiguration des Grundzustands** befassen, also der Elektronenkonfiguration mit der niedrigsten Energie des jeweiligen Atoms. In Tab. 1.2 sind die Grundzustands-Elektronenkonfigurationen der ersten 18 Elemente des Periodensystems aufgeführt. Sie lassen sich für Atome mithilfe der folgenden Regeln ermitteln:

Regel 1: Die Orbitale werden in der Reihenfolge aufsteigender Energie aufgefüllt, also vom energetisch niedrigsten zum höchsten Orbital (Abb. 1.2).

Regel 2: Jedes Orbital kann bis zu zwei Elektronen mit gepaarten Spins aufnehmen. *Spinpaarung* bedeutet, dass die beiden Elektronen entgegengesetzte Elektronenspins aufweisen (Abb. 1.3). Wir deuten diese Spinpaarung durch zwei kleine Pfeile an, einen mit der Spitze nach oben, den anderen mit der Spitze nach unten.

Regel 3: Wenn Orbitale mit gleicher Energie vorliegen und nicht genügend Elektronen zum vollständigen Auffüllen dieser Orbitale verfügbar sind, wird jedes der äquivalenten Orbitale zunächst nur mit einem Elektron besetzt, bevor wir sie jeweils mit einem zweiten Elektron auffüllen.

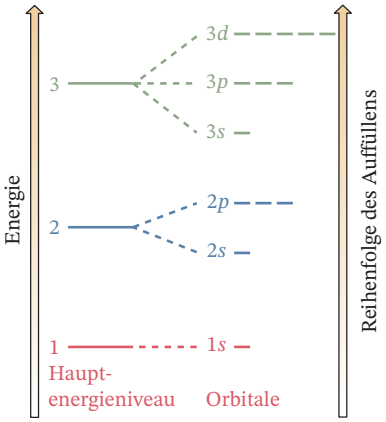


Abb. 1.2 Relative Energien von Orbitalen und die Reihenfolge, in der sie aufgefüllt werden (bis zur 3*d*-Unterschale).

1.1.2 Lewis-Formeln

Wenn Chemiker die physikalischen und chemischen Eigenschaften eines Elements diskutieren, berücksichtigen sie in der Regel nur die äußersten Schalen dieser Atome, weil es vor allem die Elektronen in diesen Schalen sind, die an der Entstehung von chemischen Bindungen beteiligt sind und die chemische Reaktivität der jeweiligen Verbindung bestimmen. Wir nennen die Elektronen in der äußersten Schale **Valenzelektronen** und die Schale, in der sie sich befinden, die **Valenzschale**. Kohlenstoff hat beispielsweise die Grundzustands-Elektronenkonfiguration $1s^2 2s^2 2p^2$ und damit vier Elektronen in der äußersten Schale, also vier Valenzelektronen.

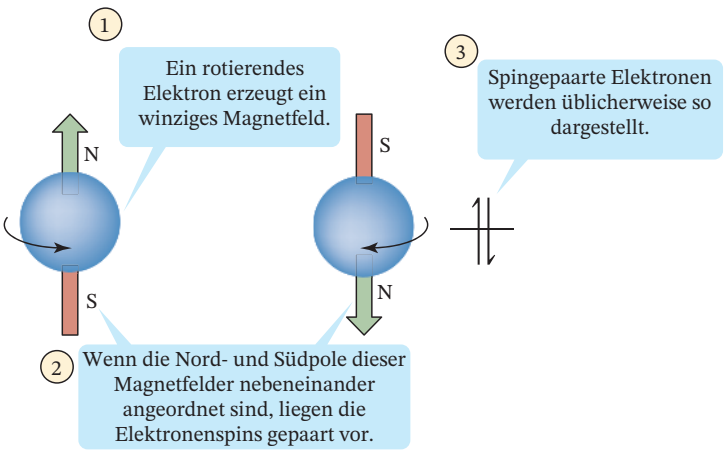


Abb. 1.3 Paarung von Elektronenspins.

Tab. 1.2 Grundzustands-Elektronenkonfiguration für die Elemente 1–18.*

erste Periode	H	1	$1s^1$	
	He	2	$1s^2$	
zweite Periode	Li	3	$1s^2 2s^1$	[He]$2s^1$
	Be	4	$1s^2 2s^2$	[He]$2s^2$
	B	5	$1s^2 2s^2 2p_x^1$	[He]$2s^2 2p_x^1$
	C	6	$1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$	[He]$2s^2 2p_x^1 2p_y^1$
	N	7	$1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$	[He]$2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$
	O	8	$1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$	[He]$2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$
	F	9	$1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^1$	[He]$2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^1$
	Ne	10	$1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^2$	[He]$2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^2$
dritte Periode	Na	11	$1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^2 3s^1$	[Ne]$3s^1$
	Mg	12	$1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^2 3s^2$	[Ne]$3s^2$
	Al	13	$1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^2 3s^2 3p_x^1$	[Ne]$3s^2 3p_x^1$
	Si	14	$1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^2 3s^2 3p_x^1 3p_y^1$	[Ne]$3s^2 3p_x^1 3p_y^1$
	P	15	$1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^2 3s^2 3p_x^1 3p_y^1 3p_z^1$	[Ne]$3s^2 3p_x^1 3p_y^1 3p_z^1$
	S	16	$1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^2 3s^2 3p_x^2 3p_y^1 3p_z^1$	[Ne]$3s^2 3p_x^2 3p_y^1 3p_z^1$
	Cl	17	$1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^2 3s^2 3p_x^2 3p_y^2 3p_z^1$	[Ne]$3s^2 3p_x^2 3p_y^2 3p_z^1$
	Ar	18	$1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^2 3s^2 3p_x^2 3p_y^2 3p_z^2$	[Ne]$3s^2 3p_x^2 3p_y^2 3p_z^2$

* Elemente sind (in dieser Reihenfolge) mit ihrem Elementsymbol, ihrer Ordnungszahl, der Grundzustands-Elektronenkonfiguration und mit einer Kurzbezeichnung für die Grundzustands-Elektronenkonfiguration aufgelistet.

Regel 1: Die Orbitale dieser Elemente werden in der Reihenfolge 1*s*, 2*s*, 2*p*, 3*s* und 3*p* aufgefüllt.

Regel 2: Man beachte, dass jedes Orbital mit maximal zwei Elektronen befüllt werden darf. Neon enthält neben den gefüllten 1*s*- und 2*s*-Orbitalen sechs zusätzliche Elektronen, geschrieben als $2p_x^2 2p_y^2 2p_z^2$. Alternativ können die drei gefüllten *p*-Orbitale auch zusammengefasst und mit $2p^6$ abgekürzt werden.

Regel 3: Weil die Orbitale p_x, p_y und p_z gleiche Energien haben, wird jedes erst mit einem Elektron aufgefüllt, bevor das jeweils zweite Elektron zugefügt wird. Also wird das $3p_x$-Orbital erst dann mit einem zweiten Elektron gefüllt, wenn jedes 3*p*-Orbital bereits ein Elektron enthält.

Beispiel 1.1 Bestimmen Sie die Grundzustands-Elektronenkonfiguration der folgenden Elemente:

(a) Lithium
(b) Sauerstoff
(c) Chlor

Vorgehensweise

Ermitteln Sie aus dem Periodensystem für jedes Atom die Ordnungszahl und damit die Anzahl der Elektronen in diesem Atom. Die Orbitale werden in der Reihenfolge $1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ usw. aufgefüllt.

Lösung

(a) Lithium (Ordnungszahl 3): $1s^2 2s^1$. Man kann die Grundzustands-Elektronenkonfiguration auch als [He]$2s^1$ angeben.
(b) Sauerstoff (Ordnungszahl 8): $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$. Alternativ kann man die vier Elektronen in den $2p$-Orbitalen auch zusammenfassen und die Grundzustands-Elektronenkonfiguration als $1s^2 2s^2 2p^4$ angeben oder wie oben die verkürzte Form [He]$2s^2 2p^4$ wählen.
(c) Chlor (Ordnungszahl 17): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$. Alternativ auch [Ne]$3s^2 3p^5$.

Siehe Aufgaben 1.1–1.3. ◢

Um die äußersten Elektronen an einem Atom hervorzuheben, benutzt man üblicherweise eine Darstellung, die nach dem amerikanischen Chemiker Gilbert N. Lewis (1875–1946), der diese Schreibweise vorgeschlagen hat, als Lewis-Formel bezeichnet wird. Eine Lewis-Formel zeigt das Elementsymbol von so viel Punkten umgeben, wie sich Elektronen in der äußeren Schale des entsprechenden Atoms befinden. In einer Lewis-Formel steht das Elementsymbol für den Atomkern und die Elektronen der in-

Tab. 1.3 Lewis-Formeln der Elemente 1–18 des Periodensystems.

Die Valenzschale der Elemente der 1. Periode enthält nur ein *s*-Orbital.

Die Valenzschale der Elemente der 2. Periode enthält *s*- und *p*-Orbitale.

1*	2	3	4	5	6	7	8
H•							He:̈
Li•	Be :̇	B:̇	•C:̇	•N:̇	:O:̇	:F:̇	:Ne:̈
Na•	Mg :̇	Al:̇	•Si:̇	•P:̇	:S:̇	:Cl:̈	:Ar:̈

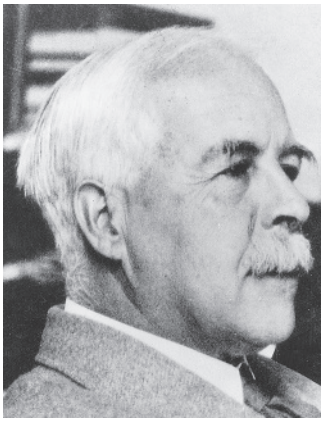
* Hauptgruppen des Periodensystems

Die Valenzschale der Elemente der 3. Periode enthält *s*, *p* und *d*-Orbitale. Durch die *d*-Orbitale ergeben sich erweiterte kovalente Bindungsmöglichkeiten für die Elemente der 3. Periode.

neren Schalen. In Tab. 1.3 sind Lewis-Formeln für die ersten 18 Elemente des Periodensystems gezeigt. Bei Betrachtung der dort dargestellten Strukturen erkennt man, dass (mit Ausnahme des Heliums) die Zahl der Valenzelektronen des Elements mit der Nummer der Hauptgruppe übereinstimmt, in der das Element steht. Sauerstoff beispielsweise ist mit sechs Valenzelektronen ein Element der 6. Hauptgruppe.

An dieser Stelle müssen wir ein paar Worte zur Nummerierung der Spalten (Elementfamilien oder Gruppen) des Periodensystems sagen: Dmitri Mendelejew gab ihnen Nummern und fügte einigen Gruppen den Buchstaben A und einigen ein B hinzu; diese Nummerierung ist vielerorts heute noch gebräuchlich. 1985 schlug die *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) ein neues System vor, in dem die Spalten von links beginnend ohne den Zusatz von Buchstaben von 1 bis 18 durchnummeriert werden. Wenn wir uns nicht explizit auf die Hauptgruppen 1–8 beziehen, werden wir in diesem Lehrbuch ausschließlich das von der IUPAC vorgeschlagene und heute allgemein akzeptierte System nutzen.

Die Orbitale der Valenzschalen unterscheiden sich zwischen den Elementen der zweiten und dritten Periode sowohl in ihrer Zahl als auch in ihrer Art. Dadurch ergeben sich für den Charakter der möglichen kovalenten Bindungen substanzielle Unterschiede, wenn man beispielsweise Sauerstoff mit Schwefel oder Stickstoff mit Phosphor vergleicht. So können Sauerstoff und Stickstoff nicht mehr als acht Elektronen in ihren Valenzschalen unterbringen, während viele Phosphorverbindungen 10 Elektronen in den Valenzschalen des Phosphors enthalten und viele Schwefelverbindungen 10 oder sogar 12 Elektronen in der Valenzschale des Schwefels.



Gilbert N. Lewis (1875–1946) führte die Theorie der Elektronenpaare ein, die unser Verständnis von der kovalenten Bindung und vom Konzept der Säuren und Basen enorm erweiterte. Ihm zu Ehren werden Strukturformeln mit „Elektronen-Punkten" häufig als Lewis-Formeln bezeichnet. [Quelle: © Getty Images.]

1.2 Was ist das Lewis-Bindungskonzept?

1.2.1 Bildung von Ionen

Lewis hat 1916 ein verblüffend einfaches Modell vorgeschlagen, das viele Beobachtungen zur chemischen Bindung und zur Reaktivität von Elementen erklären konnte. Er wies darauf hin, dass die Reaktionsträgheit der Edelgase (18. Gruppe bzw. 8. Hauptgruppe) auf die hohe Stabilität der Elektronenkonfiguration dieser Elemente zurückzuführen sein könnte: Helium mit einer Valenzschale aus zwei Elektronen ($1s^2$), Neon mit acht Elektronen in der Valenzschale ($2s^2 2p^6$), Argon ebenfalls mit acht Elektronen ($3s^2 3p^6$) usw. (die im Argon grundsätzlich vorhandenen *d*-Orbitale spielen aus Gründen, die hier nicht thematisiert werden sollen, zunächst keine Rolle).

Insbesondere unter den Hauptgruppenelementen (Gruppen 1, 2, 13–18) beobachtet man die Tendenz, dass sie oft so reagieren, dass ihre Valenzschale mit acht Elektronen besetzt wird. Dieser Trend wird als **Oktettregel** bezeichnet. Ein Atom mit etwas weniger als acht Valenzelektronen neigt dazu, die zu acht Elektronen in der Valenzschale fehlenden Elektronen aufzunehmen und damit die Elektronenkonfiguration des nachfolgenden Edelgases zu erreichen. Indem es diese Elektronen aufnimmt, er-

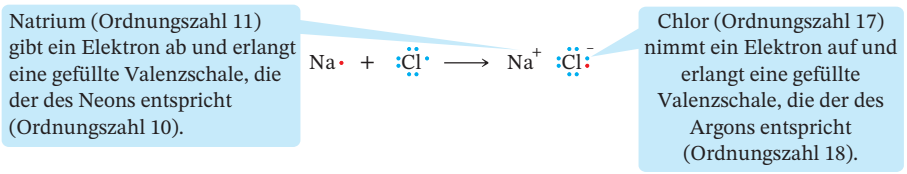
Edelgas	Edelgasnotation
He	$1s^2$
Ne	$[He]2s^2 2p^6$
Ar	$[Ne]3s^2 3p^6$
Kr	$[Ar]4s^2 4p^6 3d^{10}$
Xe	$[Kr]5s^2 5p^6 4d^{10}$

hält das Atom eine negative Ladung; es wird zu einem **Anion**. Im Gegensatz dazu neigt ein Atom mit nur einem oder zwei Valenzelektronen dazu, diese abzugeben, um auf diese Weise zur Elektronenkonfiguration des vorangegangenen Edelgases zu gelangen. Durch die Abgabe der Elektronen wird das Atom positiv geladen; es entsteht ein **Kation**.

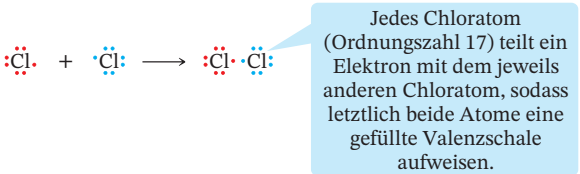
1.2.2 Die Bildung chemischer Bindungen

Nach dem Lewis-Bindungskonzept bewirkt die Bindungsbildung zwischen Atomen, dass jedes an der Bindung beteiligte Atom danach eine Elektronenkonfiguration in der Valenzschale aufweist, die der des Edelgases mit der nächstgelegenen Ordnungszahl entspricht. Eine solche abgeschlossene Valenzschale können Atome auf zwei Weisen erreichen:

1. Ein Atom kann so viele Elektronen aufnehmen oder abgeben, dass seine Valenzschale vollständig gefüllt ist. Die Aufnahme von Elektronen macht aus dem Atom ein Anion, die Abgabe von Elektronen führt zu einem Kation. Die chemische Bindung, die auf diese Weise durch elektrostatische Anziehung zwischen einem Anion und einem Kation zustande kommt, nennt man eine **ionische Bindung**.



2. Ein Atom kann mit einem oder mehreren anderen Atomen Elektronen teilen, um so zu einer gefüllten Valenzschale zu kommen. Eine chemische Bindung, die durch das gemeinsame Nutzen von Elektronen entsteht, nennt man eine **kovalente Bindung**.



Wie kann man herausfinden, ob zwei Atome in einer Verbindung durch eine ionische oder eine kovalente Bindung verknüpft sind? Eine Möglichkeit hierzu besteht darin, die relative Position der beiden Atome im Periodensystem zu betrachten. Ionische Bindungen bilden sich für gewöhnlich zwischen einem Metall und einem Nichtmetall. Aus dem Metall Natrium und dem Nichtmetall Chlor bildet sich die Verbindung Natriumchlorid (Na^+Cl^-), ein Beispiel für eine Verbindung mit ionischer Bindung. Verbinden sich dagegen zwei Nichtmetalle oder ein Halbmetall und ein Nichtmetall, dann liegt für gewöhnlich eine kovalente Bindung vor. Beispiele für Verbindungen mit kovalenten Bindungen zwischen Nichtmetallen sind Cl_2, H_2O, CH_4 und NH_3. Typische Vertreter von Verbindungen zwischen einem Halbmetall und einem Nichtmetall sind BF_3, $SiCl_4$ und AsH_3.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, den Bindungstyp durch Vergleich der Elektronegativitäten der beteiligten Atome zu ermitteln; diese werden wir im nächsten Unterkapitel thematisieren.

Beispiel 1.2 Zeigen Sie, dass die Abgabe eines Elektrons aus einem Natriumatom unter Bildung eines Natrium-Ions ein stabiles Elektronenoktett ergibt:

$$\underset{\text{ein Natrium-atom}}{Na} \longrightarrow \underset{\text{ein Natrium-Ion}}{Na^+} + \underset{\text{ein Elektron}}{e^-}$$

Vorgehensweise

Dass dieser chemische Vorgang zu einem stabilen Elektronenoktett führt, kann man erkennen, indem man zunächst die Grundzustands-Elektronenkonfigurationen des Natriumatoms und des Natrium-Ions ermittelt und diese mit der Elektronenkonfiguration des Edelgases mit der nächstgelegenen Ordnungszahl vergleicht.

Lösung

Ein Natriumatom enthält ein Elektron in der Valenzschale (3*s*). Durch Abgabe dieses Valenzelektrons wird aus dem Natriumatom ein Natrium-Ion (Na^+), das in seiner Valenzschale ein vollständiges Elektronenoktett ($2s^2 2p^6$) enthält und dieselbe Elektronenkonfiguration wie Neon besitzt, das Edelgas mit der nächstliegenden Ordnungszahl.

$$\text{Na (11 Elektronen): } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$$
$$Na^+ \text{ (10 Elektronen): } 1s^2 2s^2 2p^6$$
$$\text{Ne (10 Elektronen): } 1s^2 2s^2 2p^6$$

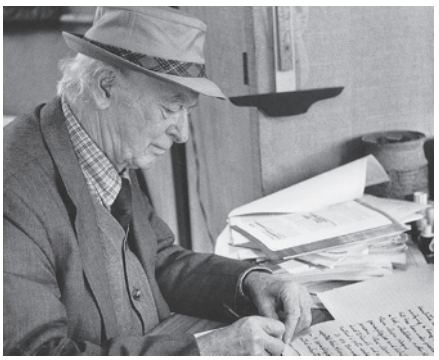
Siehe Aufgaben 1.5–1.7. ◢

1.2.3 Elektronegativität und chemische Bindung

Die **Elektronegativität** ist ein Maß dafür, mit welcher Kraft ein Atom die Elektronen in einer Bindung zu einem anderen Atom zu sich heranzieht. Die am weitesten verbreitete Skala der Elektronegativität (Tab. 1.4) wurde von Linus Pauling in den 1930er Jahren eingeführt. Auf der Pauling-Skala wurde dem Fluor, dem elektronegativsten Element, willkürlich die Elektronegativität 4.0 zugewiesen und daraus wurden relative Elektronegativitäten für alle anderen Elemente ermittelt.

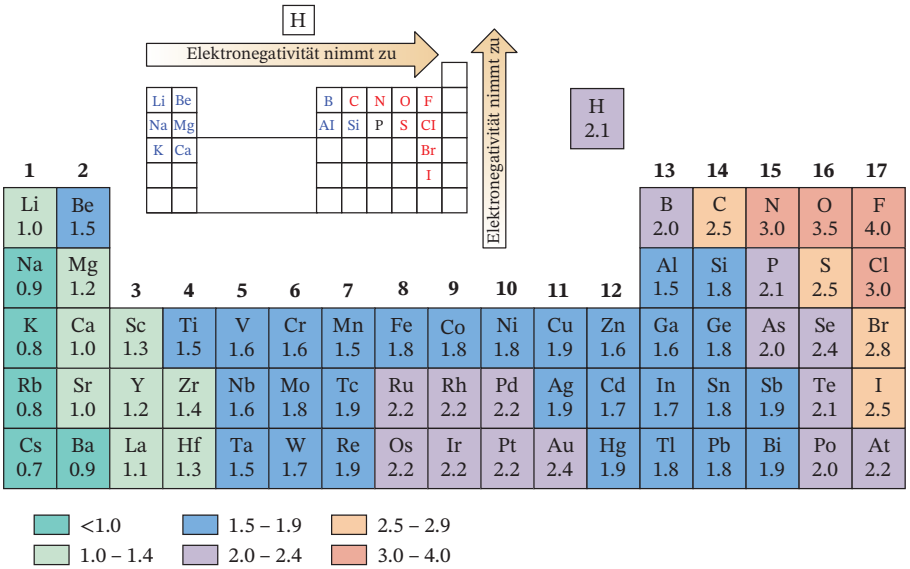
Bei Betrachtung der Elektronegativitätswerte in dieser Tabelle erkennt man, dass sie innerhalb einer Periode des Periodensystems von links nach rechts zunehmen und innerhalb einer Gruppe von oben nach unten abnehmen. Die Zunahme der Werte innerhalb einer Periode hängt damit zusammen, dass die positive Kernladung in dieser Richtung zunimmt – die Elektronen der Valenzschale werden dadurch immer stärker angezogen. Innerhalb einer Gruppe ist der Abstand der Valenzelektronen vom Atomkern am oberen Ende wesentlich kleiner als am unteren; dies sorgt ebenfalls für eine stärkere Anziehung zwischen Atomkern und Valenzelektronen und führt so zu einer größeren Elektronegativität.

Man beachte aber, dass es sich bei den in Tab. 1.4 angegebenen Werten nur um Näherungen handelt. Die Elektronegativität eines Elements hängt nicht nur von seiner Position im Periodensystem, sondern auch von seinem Oxidationszustand ab. So ist die Elektronegativität von Cu(I) in Cu_2O 1.8, während die Elektronegativität von Cu(II) in CuO 2.0 beträgt. Trotz dieser Schwankungen ist die Elektronegativität eine äußerst nützliche Orientierungshilfe zum Abschätzen der Elektronenverteilung in einer chemischen Bindung.



Linus Pauling (1901–1994) war der erste Mensch, der zwei ungeteilte Nobelpreise erhielt. Den Nobelpreis für Chemie bekam er 1954 für seine Arbeiten zur Natur der chemischen Bindung. 1962 folgte der Friedensnobelpreis für seinen Einsatz gegen Atomwaffentests und für eine internationale Kontrolle von Atomwaffen. [Quelle: © Getty Images.]

Tab. 1.4 Elektronegativitätswerte und deren Trends für einige Elemente (Pauling-Skala).



Ausschnitt aus dem Periodensystem mit den für die Organische Chemie wichtigsten Elementen. Die Elektronegativität nimmt innerhalb einer Periode grundsätzlich von links nach rechts und innerhalb einer Gruppe von oben nach unten zu. Wasserstoff ist weniger elektronegativ als die rot markierten Elemente und elektronegativer als die blau hinterlegten Elemente. Auf der Pauling-Skala haben Wasserstoff und Phosphor die gleiche Elektronegativität.

Ionische Bindungen

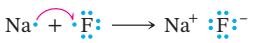
Eine ionische Bindung entsteht, wenn ein Elektron aus der Valenzschale eines Atoms mit niedriger Elektronegativität in die Valenzschale eines Atoms mit höherer Elektronegativität übertragen wird. Das elektronegativere Atom erhält hierdurch ein oder mehrere zusätzliche Valenzelektronen und wird zum Anion. Das weniger elektronegative Atom gibt ein oder mehrere Valenzelektronen ab und liegt nun als Kation vor.

Als Richtschnur kann man sich merken, dass ein derartiger Elektronentransfer unter Bildung einer ionischen Bindung dann auftritt, wenn der Unterschied der Elektronegativitäten beider Atome mindestens ungefähr 1.9 beträgt. Ist der Unterschied kleiner als 1.9, entsteht typischerweise eine (polare) kovalente Bindung. Behalten Sie aber in Erinnerung, dass der Zahlenwert von 1.9 einer gewissen Willkürlichkeit unterliegt: Manche Chemiker verwenden hier etwas größere Werte, andere etwas kleinere. Dessen ungeachtet kann uns der Wert 1.9 einen Anhaltspunkt dafür geben, ob eine Bindung eher als ionische oder eher als kovalente Bindung anzusehen ist.

Eine ionische Bindung tritt z. B. zwischen Natrium (Elektronegativität 0.9) und Fluor (Elektronegativität 4.0) auf. Der Elektronegativitätsunterschied zwischen diesen Elementen beträgt 3.1. Bei der Bildung von Na^+F^- wird das einzelne 3*s*-Valenzelektron des Natriums in die mit sieben Elektronen gefüllte Valenzschale des Fluors übertragen:

$$Na\,(1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^1) + F\,(1s^2\,2s^2\,2p^5) \longrightarrow Na^+\,(1s^2 2s^2 2p^6) + F^-\,(1s^2 2s^2\,2p^6)$$

Als Folge dieses Elektronentransfers liegen sowohl Natrium als auch Fluor als Ionen vor; beide besitzen nun die gleiche Elektronenkonfiguration wie das Neon, das Edelgas mit der jeweils nächstliegenden Ordnungszahl. In der folgenden Reaktionsgleichung nutzen wir einen geschwungenen Halbpfeil (einen Pfeil mit einer halben Spitze), um die Übertragung des einzelnen Elektrons vom Natrium zum Fluor zu verdeutlichen.



Beispiel 1.3 Welches Element hat basierend auf seiner relativen Position im Periodensystem die größere Elektronegativität?

(a) Lithium oder Kohlenstoff
(b) Stickstoff oder Sauerstoff
(c) Kohlenstoff oder Sauerstoff

Vorgehensweise
Bestimmen Sie jeweils, ob die beiden Elemente Vertreter derselben Periode (Reihe) oder Gruppe (Spalte) des Periodensystems sind. Falls sie zur selben Periode gehören, nimmt die Elektronegativität von links nach rechts zu. Für Elemente derselben Gruppe nimmt die Elektronegativität von unten nach oben zu.

Lösung
Die Elementpaare stehen alle in der zweiten Periode des Periodensystems. In dieser Periode nimmt die Elektronegativität von links nach rechts zu.

(a) C > Li
(b) O > N
(c) O > C

Siehe Aufgabe 1.8. ◢

Kovalente Bindungen
Eine kovalente Bindung entsteht, wenn sich zwei Atome mit einem Elektronegativitätsunterschied von bis zu 1.9 ein oder mehrere Elektronenpaare teilen. Für ein Elektronenpaar in einer kovalenten Bindung sind nach dem Lewis-Bindungskonzept zwei Aspekte wichtig: Es gehört beiden an der Bindung beteiligten Atomen an und füllt damit die Valenzschalen *beider* Atome auf.

Das einfachste Beispiel für eine kovalente Bindung liegt im Wasserstoffmolekül (H_2) vor. Gehen zwei Wasserstoffatome eine Bindung ein, vereinen sich die einzelnen Elektronen der beiden Atome unter Freisetzung von Energie zu einem Elektronenpaar. Eine Bindung, die durch das Teilen *eines* Elektronenpaares zustande kommt, nennt man *Einfachbindung*; sie wird durch einen einfachen Strich zwischen den beiden Atomen dargestellt. Das Elektronenpaar, das sich die beiden Wasserstoffatome im H_2 teilen, füllt die Valenzschale beider Atome vollständig auf. Jedes Wasserstoffatom im H_2 hat also zwei Elektronen in seiner Valenzschale und somit dieselbe Elektronenkonfiguration wie Helium, das nächstgelegene Edelgas im Periodensystem:

$$\mathrm{H}\cdot + \cdot\mathrm{H} \rightarrow \mathrm{H{-}H} \qquad \Delta H^\circ = -435\ \mathrm{kJ/mol}\ (-104\ \mathrm{kcal/mol})$$

Das Lewis-Bindungskonzept begründet die Stabilität von kovalent gebundenen Atomen wie folgt: Durch die Bildung einer kovalenten Bindung belegt ein Elektronenpaar den Bereich zwischen den beiden Atomkernen und schirmt daher den einen positiv geladenen Atomkern von der abstoßenden Kraft des anderen positiv geladenen Atomkerns ab. Gleichzeitig zieht das Elektronenpaar die beiden Atomkerne an. Ein Elektronenpaar zwischen zwei Atomkernen bindet diese daher aneinander und legt ihren Gleichgewichtsabstand innerhalb sehr enger Grenzen fest. Den Abstand zwischen zwei an einer chemischen Bindung beteiligten Atomkernen nennt man **Bindungslänge**. Jede kovalente Bindung weist eine eindeutige Bindungslänge auf; in H–H beträgt sie 74 pm (1 pm = 10^{-12} m).

Obwohl alle kovalenten Bindungen auf der gemeinsamen Nutzung von Elektronen beruhen, gibt es sehr große Unterschiede darin, wie die Elektronen auf die beteiligten Atome verteilt sind. Man unterteilt kovalente Bindungen entsprechend dem Elektronegativitätsunterschied zwischen den gebundenen Atomen in zwei Kategorien: un-

Tab. 1.5 Klassifikation von chemischen Bindungen.

Elektronegativitätsdifferenz zwischen den gebundenen Atomen	Bindungstyp	Vor allem gebildet zwischen ...
< 0.5	unpolar kovalent	zwei Nichtmetallen oder einem Nichtmetall und einem Halbmetall
0.5–1.9	polar kovalent	
> 1.9	ionisch	einem Metall und einem Nichtmetall

polare und polare kovalente Bindungen. In **unpolaren kovalenten Bindungen** sind die Elektronen in etwa gleichmäßig auf die beiden verbundenen Atome verteilt; in **polaren kovalenten Bindungen** sind sie ungleich verteilt. Man muss sich dabei jedoch bewusst sein, dass es keine eindeutige Abgrenzung zwischen beiden Kategorien gibt, genau wie es – wie bereits erwähnt – auch keine eindeutige Abgrenzung zwischen polaren kovalenten und ionischen Bindungen gibt. Dessen ungeachtet können die in Tab. 1.5 angegebenen Faustregeln bei der Entscheidung helfen, ob eine bestimmte Bindung eher unpolar kovalent, eher polar kovalent oder eher ionisch ist.

Beispielsweise kann man eine kovalente Bindung zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff als unpolare kovalente Bindung klassifizieren, weil der Unterschied der Elektronegativitäten dieser beiden Atome nur $2.5 - 2.1 = 0.4$ Einheiten beträgt. Ein Beispiel für eine polare kovalente Bindung ist die in H–Cl; Die Elektronegativitätsdifferenz zwischen Chlor und Wasserstoff errechnet sich hier zu $3.0 - 2.1 = 0.9$ Einheiten.

Beispiel 1.4 Sind die folgenden Bindungen unpolar kovalent, polar kovalent oder ionisch?

(a) O–H
(b) N–H
(c) Na–F
(d) C–Mg

Vorgehensweise

Bestimmen Sie jeweils die Elektronegativitätsunterschiede zwischen den beiden Atomen und vergleichen Sie die ermittelte Differenz mit den in Tab. 1.5 angegebenen Werten.

Lösung

Anhand der berechneten Elektronegativitätsunterschiede findet man, dass drei der Bindungen polar kovalent sind und eine ionisch ist:

Bindung	Elektronegativitätsunterschied	Bindungstyp
(a) O–H	$3.5 - 2.1 = 1.4$	polar kovalent
(b) N–H	$3.0 - 2.1 = 0.9$	polar kovalent
(c) Na–F	$4.0 - 0.9 = 3.1$	ionisch
(d) C–Mg	$2.5 - 1.2 = 1.3$	polar kovalent

Siehe Aufgabe 1.9. ◢

Eine wichtige Konsequenz der ungleichen Elektronenverteilung in einer polaren kovalenten Bindung ist, dass das elektronegativere Atom einen größeren Anteil an den gemeinsam genutzten Elektronen übernimmt und damit eine partielle negative Ladung (eine Teil- oder Partialladung) erhält. Diese wird mit dem Zeichen $\delta-$ (gesprochen „delta minus“) gekennzeichnet. Das weniger elektronegative Atom übernimmt

einen kleineren Anteil der Elektronen und trägt dadurch eine positive Partialladung. Das Zeichen hierfür ist $\delta+$ (gesprochen „delta plus“). Diese Ladungstrennung führt zu einem elektrischen **Dipol**, den wir durch einen Vektorpfeil andeuten können – mit der Pfeilspitze in der Nähe des negativen Endes des Dipols und einem Kreuz (einem „Plus“) am Pfeilschaft in der Nähe des positiven Endes (Abb. 1.4).

Man kann die Polarität einer kovalenten Bindung durch ein Molekülmodell darstellen, das die Verteilung der *Elektronendichte* farbcodiert wiedergibt. In diesem Modell bedeutet blau das Vorliegen einer positiven Partialladung ($\delta+$) und rot zeigt eine negative Partialladung ($\delta-$) an. In Abb. 1.4 ist die Elektronendichteverteilung von HCl dargestellt. Das Kugel-Stab-Modell im Inneren gibt die räumliche Orientierung der beiden Atome wieder. Die durchscheinende Oberfläche um das Kugel-Stab-Modell zeigt die relative Größe der Atome an (so wie sie auch durch ein Kalottenmodell deutlich wird). Die Farben auf der Oberfläche codieren die relative Elektronendichte (d. h. die Elektronendichte im Vergleich zu derjenigen im jeweiligen ungebundenen Atom). Wir erkennen an der blauen Tönung, dass das Wasserstoffatom eine positive Partialladung, und an der roten Tönung, dass das Chloratom eine negative Partialladung trägt.

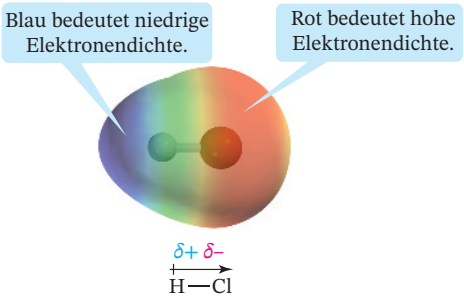


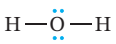
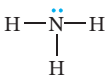
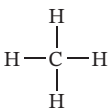
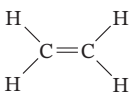
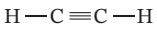
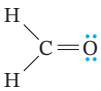
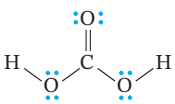
Abb. 1.4 Elektronendichteverteilung in HCl. Bereiche mit erhöhter Elektronendichte (im Vergleich zum freien Atom) sind rot gekennzeichnet, während die blauen Bereiche eine verringerte Elektronendichte andeuten.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die beiden miteinander verknüpften Konzepte der Elektronegativität und der Polarität kovalenter Bindungen sich in der Organischen Chemie noch als ausgesprochen nützlich erweisen werden, wenn es darum gehen wird, die reaktiven Positionen in chemischen Reaktionen zu ermitteln. In sehr vielen Reaktionen, die wir uns in den folgenden Kapiteln genauer ansehen werden, werden die einzelnen Reaktionsschritte durch die Wechselwirkung zwischen Positionen mit positiven und solchen mit negativen Partialladungen eingeleitet.

Aus der Analyse der Verbindungen in Tab. 1.6 und vieler weiterer organischer Verbindungen lassen sich die folgenden allgemeinen Regeln ableiten: Für neutrale (ungeladene) organische Verbindungen gilt,

- H geht eine Bindung ein,
- C geht vier Bindungen ein,
- N geht drei Bindungen ein und besitzt ein freies Elektronenpaar,
- O geht zwei Bindungen ein und besitzt zwei freie Elektronenpaare,
- F, Cl, Br, I gehen jeweils nur eine Bindung ein und besitzen drei freie Elektronenpaare.

Tab. 1.6 Lewis-Formeln einiger organischer Verbindungen. Für jede Verbindung ist nach der Summenformel jeweils die Zahl der Valenzelektronen in Klammern angegeben.

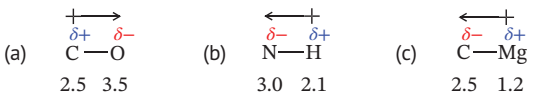
			
H_2O (8) Wasser	NH_3 (8) Ammoniak	CH_4 (8) Methan	HCl (8) Chlorwasserstoff
			
C_2H_4 (12) Ethen (Ethylen)	C_2H_2 (10) Ethin (Acetylen)	CH_2O (12) Formaldehyd	H_2CO_3 (24) Kohlensäure

Beispiel 1.5 Geben Sie für die folgenden polaren kovalenten Bindungen die Polarisationsrichtung an, indem sie die Bindungsdipole durch Dipolpfeile verdeutlichen und die Symbole $\delta-$ und $\delta+$ ergänzen:

(a) C—O
(b) N—H
(c) C—Mg ◢

Vorgehensweise
Um die Polarität und die Polaritätsrichtung einer kovalenten Bindung zu ermitteln, vergleicht man zunächst die Elektronegativitäten der beiden gebundenen Atome. Denken Sie daran, dass der Bindungsdipolpfeil stets zum elektronegativeren Atom weist.

Lösung
Kohlenstoff und Sauerstoff aus Aufgabe (a) stehen beide in der zweiten Periode des Periodensystems. Sauerstoff steht weiter rechts als Kohlenstoff und ist daher elektronegativer. In (b) ist Stickstoff elektronegativer als Wasserstoff. Magnesium aus Aufgabe (c) ist ein Metall und steht ganz links im Periodensystem, während Kohlenstoff ein weiter rechts stehendes Nichtmetall ist. Alle Nichtmetalle (einschließlich Wasserstoff) haben eine größere Elektronegativität als die Metalle der Gruppen 1 und 2. Die Elektronegativitäten sind jeweils unter den Elementen angegeben.



Siehe Aufgaben 1.10 und 1.20.

1.2.4 Formalladungen

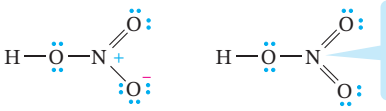
In der Organischen Chemie haben wir es nicht nur mit ungeladenen Verbindungen, sondern auch mit mehratomigen Kationen bzw. Anionen zu tun. Beispiele für mehratomige Kationen sind das Oxonium-Ion (H_3O^+) oder das Ammonium-Ion (NH_4^+); das Hydrogencarbonat- oder Bicarbonat-Ion (HCO_3^-) ist ein Beispiel für ein mehratomiges Anion.

Es ist überaus wichtig, feststellen zu können, welches Atom oder welche Atome in einem Molekül oder in einem mehratomigen Ion positiv bzw. negativ geladen sind. Die Ladung eines Atoms in einer ungeladenen Verbindung oder in einem mehratomigen Ion bezeichnet man als **Formalladung**. Um die Formalladung zu bestimmen, geht man wie folgt vor:

1. Schritt: Man zeichnet eine korrekte Lewis-Formel der Verbindung bzw. des Ions.
2. Schritt: Jedem Atom werden nun alle an ihm lokalisierten **freien Elektronenpaare** (nicht an einer Bindung beteiligt) sowie die Hälfte aller gemeinsam genutzten **Bindungselektronen** zugeordnet.
3. Schritt: Die Zahl der im 2. Schritt ermittelten Elektronen wird mit der Zahl der Valenzelektronen in dem neutralen, ungebundenen (freien) Atom verglichen. Wenn die Zahl der einem gebundenen Atom zugeordneten Elektronen kleiner ist als die des entsprechenden ungebundenen Atoms, dann liegen im Atomkern mehr positive Ladungen vor als durch negative Ladungen in seiner Elektronenhülle ausgeglichen werden können – das Atom trägt dann eine formale positive Ladung. Wenn dagegen die Zahl der einem gebundenen Atom zugeordneten Elektronen größer ist als die Zahl der Elektronen im entsprechenden ungebundenen Atom, dann ist dieses Atom formal negativ geladen.

$$\text{Formalladung} = \begin{matrix}\text{Zahl der Valenz-}\\ \text{elektronen im neutralen,}\\ \text{ungebundenen Atom}\end{matrix} - \left(\begin{matrix}\text{Elektronen in freien}\\ \text{Elektronenpaaren}\end{matrix} + \begin{matrix}\text{die Hälfte der gemeinsamen}\\ \text{Bindungselektronen}\end{matrix}\right)$$

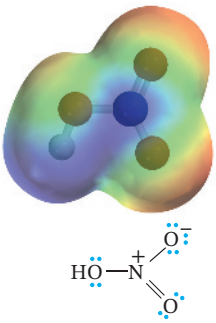
Beim Zeichnen von Lewis-Formeln von Molekülen oder Ionen muss man im Hinterkopf behalten, dass die Elemente der zweiten Periode – insbesondere also auch Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff – nicht mehr als acht Elektronen in den vier Orbitalen ($2s$, $2p_x$, $2p_y$ und $2p_z$) ihrer Valenzschale unterbringen können. Im Folgenden sind zwei Lewis-Formeln von Salpetersäure (HNO_3) abgebildet, jede mit der richtigen Gesamtzahl von Valenzelektronen (24). Die eine Darstellung ist korrekt, die andere nicht:



eine einwandfreie Lewis-Formel | eine nicht akzeptable Lewis-Formel

Die Darstellung auf der linken Seite ist eine korrekte Lewis-Formel. Sie enthält insgesamt 24 Valenzelektronen; das Stickstoff- und die Sauerstoffatome haben jeweils eine vollständige Valenzschale mit acht Elektronen. Die linke Lewis-Formel enthält zudem eine positive Formalladung am Stickstoffatom und eine negative Formalladung an einem der Sauerstoffatome. Jede zulässige Lewis-Formel für diese Verbindung muss notwendigerweise diese Formalladungen enthalten. Die Struktur auf der rechten Seite ist dagegen *keine* akzeptable Lewis-Formel. Obwohl auch hier die korrekte Gesamtzahl an Valenzelektronen verteilt wurde, enthält die Valenzschale des Stickstoffatoms in dieser Darstellung 10 Elektronen, obwohl die vier Orbitale der zweiten Schale ($2s$, $2p_x$, $2p_y$ und $2p_z$) nicht mehr als acht Valenzelektronen aufnehmen können!

In der Lewis-Formel von HNO_3 ist die negative Formalladung an einem der Sauerstoffatome lokalisiert. Im Gegensatz dazu zeigt die Elektronendichteverteilung jedoch, dass die negative Ladung gleichermaßen auf die beiden Sauerstoffatome verteilt ist. Diese Beobachtung lässt sich mithilfe des Konzepts der Mesomerie erklären, das wir in Abschn. 1.6 besprechen werden. Auffällig ist auch die intensive blaue Farbe am Stickstoffatom, die auf die positive Formalladung an diesem Atom zurückzuführen ist.



Beispiel 1.6 Zeichnen Sie für diese Verbindungen die Lewis-Formeln mit allen Valenzelektronen:

(a) H_2O_2
(b) CH_3OH
(c) CH_3Cl

Vorgehensweise

Bestimmen Sie die Valenzelektronenzahl und die Verknüpfung der Atome für jede der Verbindungen. Verbinden Sie die gebundenen Atome durch Einfachbindungen und verteilen Sie die verbleibenden Valenzelektronen so, dass jedes Atom eine vollständige Valenzschale besitzt.

Gewusst wie: 1.1 Wie man Lewis-Formeln von Molekülen und Ionen zeichnet

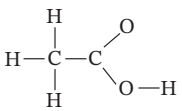
Korrekte Lewis-Formeln zeichnen zu können, ist für das Studium der Organischen Chemie eine unverzichtbare Fähigkeit. Die folgende Anleitung erläutert Schritt für Schritt, wie man dabei vorgehen muss (wobei man begleitend die Verbindungen aus Tab. 1.6 als Beispiele heranziehen kann). Als erstes Beispiel wollen wir eine Lewis-Formel von Essigsäure (Summenformel $C_2H_4O_2$) zeichnen. Die Strukturformel CH_3COOH gibt erste Hinweise auf die Verknüpfung der Atome in dieser Verbindung.

1. Schritt: *Man bestimmt die Gesamtzahl an Valenzelektronen im Molekül bzw. im Ion.*

Hierzu addiert man die Valenzelektronen, die jedes Atom beiträgt. Bei einem Ion addiert man noch ein Elektron für jede negative Ladung bzw. subtrahiert ein Elektron für jede positive Ladung. So erhält man für die Lewis-Formel von Wasser (H_2O) acht Valenzelektronen: eines von jedem der beiden Wasserstoffatome und sechs von dem Sauerstoffatom. Auch für die Lewis-Formel des Hydroxid-Ions (OH^-) ermittelt man acht Valenzelektronen: eines vom Wasserstoffatom, sechs vom Sauerstoffatom und eines, das sich aus der negativen Ladung des Ions ergibt. Die Summenformel von Essigsäure ist $C_2H_4O_2$. Die Lewis-Formel enthält also 8 (2 Kohlenstoffatome) + 4 (4 Wasserstoffatome) + 12 (2 Sauerstoffatome) = 24 Valenzelektronen.

2. Schritt: *Man bestimmt die Anordnung der Atome im Molekül oder Ion.*

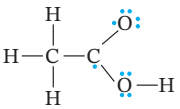
Dieser Schritt ist sicherlich der Schwierigste, wenn man eine Lewis-Formel zeichnen möchte. Glücklicherweise können wir aus der Strukturformel wertvolle Informationen über die Verknüpfung der Atome ableiten. Die Reihenfolge, in der die Atome in der Strukturformel aufgeführt sind, kann uns meist als Richtschnur dienen. Die CH_3-Gruppe in der Strukturformel der Essigsäure gibt uns beispielsweise den Hinweis, dass auf der linken Seite drei Wasserstoffatome an ein Kohlenstoffatom gebunden vorliegen, und die COOH-Einheit bedeutet, dass beide Sauerstoffatome an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind und dass eine Bindung zwischen einem der Sauerstoffatome und einem Wasserstoffatom existiert.



Außer für ganz einfache Moleküle und Ionen muss die Verknüpfung der Atome experimentell bestimmt werden. Für einfache Moleküle und Ionen können sie zur Übung Vorschläge zur Verknüpfung machen. Für die meisten anderen wird ihnen die experimentell bestimmte Anordnung der Atome mitgeteilt.

3. Schritt: *Man ordnet die verbleibenden Elektronen paarweise so an jedem Atom in dem Molekül oder Ion an, dass alle Atome eine vollständige Valenzschale aufweisen. Ein* ***Bindungselektronenpaar*** *wird als einfache Linie zwischen den aneinander gebundenen Atomen gezeichnet und ein* ***freies Elektronenpaar*** *wird durch zwei Punkte an einem Atom dargestellt.*

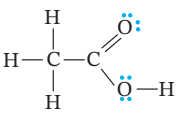
Hierzu werden die Atome durch einfache Bindungen verbunden. Die verbleibenden Elektronen werden paarweise so angeordnet, dass jedes Atom des Moleküls oder Ions eine vollständige Valenzschale aufweist. Jedes Wasserstoffatom muss von zwei Elektronen umgeben sein, jedes Sauerstoff-, Stickstoff- oder Halogenatom muss entsprechend der Oktettregel acht Elektronen in der Valenzschale aufweisen. Man rufe sich in Erinnerung, dass ein neutrales Kohlenstoffatom vier und ein neutrales Sauerstoffatom sechs Valenzelektronen enthält. Für die hier betrachtete Struktur haben wir 24 Valenzelektronen ermittelt. Das linke Kohlenstoffatom geht vier Einfachbindungen ein und hat damit eine vollständig gefüllte Valenzschale. Auch alle Wasserstoffatome besitzen vollständige Valenzschalen. Das untere der beiden Sauerstoffatome geht zwei Einfachbindungen ein und erhält zusätzlich noch zwei freie Elektronenpaare, womit auch dieses Atom eine vollständige Schale erreicht. Vom oberen Sauerstoffatom wurden die ursprünglichen sechs Valenzelektronen bereits in der Rechnung berücksichtigt, es besitzt aber noch keine vollständige Valenzschale. Auch die vier vom rechten Kohlenstoffatom beigesteuerten Valenzelektronen sind verteilt – aber auch hier liegt noch keine vollständige Valenzschale vor.



Wir halten also fest, dass bis jetzt – obwohl alle Valenzelektronen berücksichtigt wurden – zwei Atome noch keine vollständige Valenzschale aufweisen. Außerdem tragen ein Kohlenstoffatom und ein Sauerstoffatom jeweils ein einzelnes, ungepaartes Elektron.

4. Schritt: *Wo notwendig, verwendet man Mehrfachbindungen, um ungepaarte Elektronen zu vermeiden.*

In einer **Einfachbindung** teilen sich zwei Atome *ein* Elektronenpaar. Um vollständige Valenzschalen zu erreichen, ist es für die Atome aber manchmal erforderlich, sich mehr als ein Elektronenpaar zu teilen. In einer **Doppelbindung** teilen sich zwei Atome *zwei* Elektronenpaare; sie wird durch zwei parallele Linien zwischen den gebundenen Atomen dargestellt. In einer **Dreifachbindung** teilen sich zwei Atome *drei* Elektronenpaare; sie wird durch drei parallele Linien zwischen den Atomen verdeutlicht. In der nachfolgend abgebildeten Struktur sind die beiden am Kohlenstoff- und am Sauerstoffatom vorliegenden ungepaarten Elektronen zu einem Bindungselektronenpaar vereint und bilden eine Doppelbindung (C=O) zwischen diesen Atomen. Die Lewis-Formel ist damit vollständig.

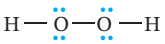


Lösung

Die Lewis-Formel von Wasserstoffperoxid (H_2O_2) muss sechs Elektronen von jedem Sauerstoffatom und eines von jedem Wasserstoffatom enthalten, insgesamt also 12 + 2 = 14 Valenzelektronen. Da wir wissen, dass Wasserstoff nur *eine* Einfachbindung eingehen kann, ist nur die folgende Verknüpfung denkbar:

H–O–O–H

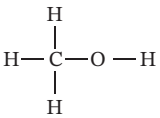
Die drei Einfachbindungen schlagen mit sechs Elektronen zu Buche, die verbleibenden acht Elektronen werden auf die Sauerstoffatome verteilt und machen so jeweils das Elektronenoktett voll:



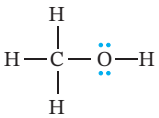
Lewis-Formel

Im Kugel-Stab-Modell sehen wir nur die Atome und die kovalenten Bindungen; die freien Elektronenpaare sind hier nicht erkennbar.

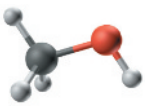
(b) Eine Lewis-Formel von Methanol (CH_3OH) muss vier Valenzelektronen vom Kohlenstoffatom, je eines von jedem Wasserstoffatom und sechs vom Sauerstoffatom berücksichtigen, insgesamt also 4 + 4 + 6 Valenzelektronen. Die Verknüpfung der Atome im Methanol ist auf der linken Seite angegeben. Die fünf Einfachbindungen enthalten zehn Valenzelektronen, die verbleibenden vier trägt das Sauerstoffatom als freie Elektronenpaare.



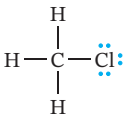
die Verknüpfung der Atome



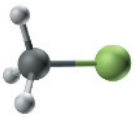
Lewis-Formel



(c) Die Lewis-Formel von Chlormethan (CH_3Cl) muss vier Valenzelektronen vom Kohlenstoffatom, eines von jedem Wasserstoffatom und sieben vom Chloratom enthalten, insgesamt also 4 + 3 + 7 = 14 Valenzelektronen. Das Kohlenstoffatom geht vier Bindungen ein, eine zu jedem Wasserstoffatom und eine zum Chloratom. Die verbleibenden sechs Valenzelektronen werden als drei freie Elektronenpaare am Chloratom platziert und vervollständigen auch dort das Elektronenoktett.



Lewis-Formel



Siehe Aufgaben 1.11, 1.17 und 1.18. ◢

Beispiel 1.7 Zeichnen Sie die Lewis-Formeln für die folgenden Ionen und geben Sie an, welches Atom jeweils die Formalladung trägt:

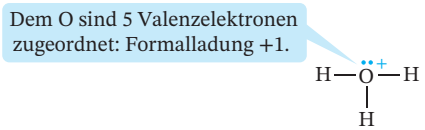
(a) H_3O^+
(b) CH_3O^-

Vorgehensweise

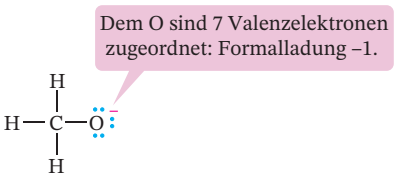
Zeichnen Sie eine korrekte Lewis-Formel mit allen Valenzelektronen und ermitteln Sie anschließend, welches Atom die Formalladung trägt.

Lösung

(a) Die Lewis-Formel des Oxonium-Ions (H_3O^+) muss acht Valenzelektronen enthalten: drei von den drei Wasserstoffatomen und sechs vom Sauerstoffatom, wegen der positiven Ladung wird ein Elektron abgezogen. Ein neutrales, ungebundenes Sauerstoffatom hat sechs Valenzelektronen. Dem Sauerstoffatom in H_3O^+ ordnen wir zwei Elektronen aus dem freien Elektronenpaar und jeweils eines aus jedem Bindungselektronenpaar zu. So ergibt sich für den Sauerstoff eine Formalladung von $6 - (2 + 3) = +1$.



(b) Die Lewis-Formel des Methanolat-Ions (CH_3O^-) muss 14 Valenzelektronen enthalten: vier vom Kohlenstoffatom, sechs vom Sauerstoffatom und drei von den Wasserstoffatomen; dazu kommt noch ein Elektron wegen der negativen Ladung. Dem Kohlenstoffatom ordnen wir je ein Elektron aus jeder Bindung zu, wodurch sich eine Formalladung von $4 - 4 = 0$ ergibt. Dem Sauerstoffatom ordnen wir sieben Valenzelektronen zu und ermitteln so eine Formalladung von $6 - 7 = -1$.



Siehe Aufgaben 1.12, 1.15 und 1.16. ◢

1.3 Wie kann man Bindungswinkel und Molekülstrukturen vorhersagen?

In Abschn. 1.2 haben wir Elektronenpaare als grundlegende Einheiten genutzt, um kovalente Bindungen zu beschreiben. Wir haben sie herangezogen, um Lewis-Formeln zahlreicher kleiner Verbindungen mit unterschiedlichen Kombinationen von Einfach-, Doppel- und Dreifachbindungen zu zeichnen (siehe z. B. Tab. 1.6). Tatsächlich kann man die Bindungswinkel in diesen und anderen Verbindungen auf sehr einfache Weise mithilfe des **VSEPR-Modells** (*valence shell electron pair repulsion*, deutsch: **Valenzschalen-Elektronenpaarabstoßung**) vorhersagen. Nach diesem Modell können die Valenzelektronen entweder an der Bildung von Einfach-, Doppel- oder Dreifachbindungen beteiligt sein oder als freie Elektronenpaare vorliegen. Jede mögliche Kombination erzeugt Bereiche mit erhöhter Elektronendichte, die – da sie Elektronen enthalten – negativ geladen sind. Da sich gleichartige Ladungen abstoßen, versuchen die verschiedenen Bereiche erhöhter Elektronendichte sich so um das Atom anzuordnen, dass sie einen größtmöglichen Abstand zueinander einnehmen.

Aus dem früheren Studium der Allgemeinen Chemie ist Ihnen vermutlich noch in Erinnerung, dass das VSEPR-Modell genutzt werden kann, um die Struktur von Verbindungen vorherzusagen. Man kann dies sehr einfach mithilfe von Luftballons verdeutlichen (Abb. 1.5).

Wir können dieses einfache Bild mit den Luftballons nutzen, um die Strukturen von Methan (CH_4), Ammoniak (NH_3) und Wasser (H_2O) zu ermitteln. Bei Betrachtung dieser Verbindungen in den Abb. 1.6–1.8 müssen wir folgenden Aspekten jeweils

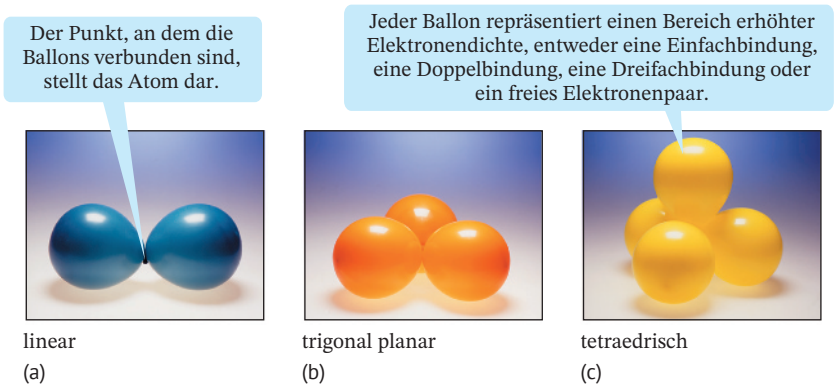


Abb. 1.5 Modelle aus Luftballons zur Vorhersage von Bindungswinkeln. (a) Zwei Ballons nehmen eine lineare Anordnung ein mit einem Bindungswinkel von 180° um den Verbindungspunkt. (b) Drei Ballons nehmen eine trigonal planare Anordnung ein mit Bindungswinkeln von 120° um den Verbindungspunkt. (c) Vier Ballons nehmen eine tetraedrische Struktur ein mit Bindungswinkeln von 109.5° um den Verbindungspunkt. [Quelle: © Charles D. Winters.]

besonderes Augenmerk widmen: (1) der sich aus der Lewis-Formel ergebenden Anzahl von Bereichen mit erhöhter Elektronendichte, (2) der Anordnung, die erforderlich ist, um diese Bereiche mit maximalem gegenseitigem Abstand zu positionieren und (3) dem Namen der sich durch Anwendung des VSEPR-Modells ergebenden geometrischen Form.

Aus der Diskussion der Strukturen von CH_4-, NH_3- und H_2O-Molekülen ergibt sich die Möglichkeit einer allgemeingültigen Vorhersage. Wenn eine Lewis-Formel vier Bereiche erhöhter Elektronendichte um ein Atom zeigt, können wir mithilfe des VSEPR-Modells eine tetraedrische Anordnung der Elektronendichten und Bindungswinkel von etwa 109.5° voraussagen.

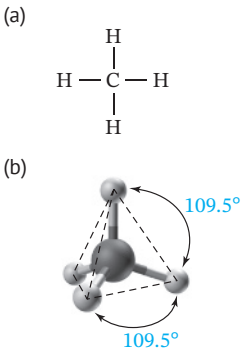


Abb. 1.6 Die Struktur eines Methanmoleküls (CH_4).
(a) Lewis-Formel und (b) Kugel-Stab-Modell. Die Einfachbindungen sind vier Regionen erhöhter Elektronendichte, wodurch sich für das Methan eine **tetraedrische** Geometrie ergibt. Die vier Wasserstoffatome besetzen die vier Ecken eines regulären Tetraeders; alle H—C—H-Bindungswinkel betragen 109.5°.

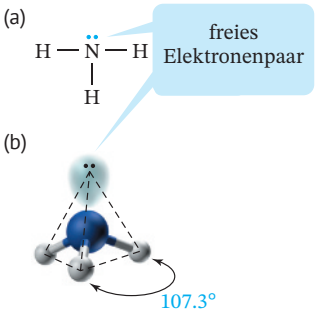


Abb. 1.7 Die Struktur eines Ammoniakmoleküls (NH_3).
(a) Lewis-Formel und (b) Kugel-Stab-Modell. Die drei Einfachbindungen und das freie Elektronenpaar führen zu vier Regionen erhöhter Elektronendichte. Das freie Elektronenpaar und die drei Wasserstoffatome besetzen daher die vier Ecken eines Tetraeders. Allerdings berücksichtigen wir das freie Elektronenpaar nicht, wenn wir die Gestalt eines Moleküls beschreiben. Wir ermitteln daher für das Ammoniak eine **pyramidale** Geometrie; das Molekül nimmt also die Gestalt einer trigonalen Pyramide ein, wobei die drei Wasserstoffatome die drei Ecken der Grundfläche bilden und das Stickstoffatom die Spitze darstellt. Die beobachteten Bindungswinkel betragen 107.3°. Der kleine Unterschied zwischen vorhergesagten (109.5°) und beobachteten Bindungswinkeln ergibt sich daraus, dass das freie Elektronenpaar am Stickstoff benachbarte Elektronenpaare stärker abstößt als die Bindungselektronenpaare einander gegenseitig.

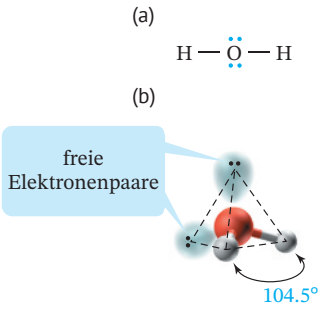


Abb. 1.8 Die Struktur eines Wassermoleküls (H_2O).
(a) Lewis-Formel und (b) Kugel-Stab-Modell. Mithilfe des VSEPR-Modells sagen wir voraus, dass die vier Regionen erhöhter Elektronendichte eine tetraedrische Geometrie einnehmen und dass der H—O—H-Winkel 109.5° beträgt. Der experimentell bestimmte Bindungswinkel ist mit 104.5° tatsächlich etwas kleiner als vorhergesagt. Diesen Unterschied können wir wie für das Ammoniak damit erklären, dass die freien Elektronenpaare benachbarte Elektronenpaare stärker abstoßen als die Bindungselektronenpaare einander gegenseitig. Man beachte, dass die Abweichung vom Tetraederwinkel im Wasser (mit zwei freien Elektronenpaaren) größer ist als im Ammoniak, im dem nur ein freies Elektronenpaar vorliegt. Wasser nimmt eine **gewinkelte** Struktur ein.

In vielen Verbindungen, denen wir begegnen, ist ein Atom von drei Bereichen erhöhter Elektronendichte umgeben. Abbildung 1.9 zeigt die Lewis-Formeln von Formaldehyd (CH_2O) und Ethylen (Ethen, C_2H_4). Bei der Betrachtung dieser Moleküle wollen wir uns wieder Folgendes merken: (1) die sich aus den Lewis-Formeln ergebende Anzahl von Bereichen mit erhöhter Elektronendichte, (2) die Anordnungen, die erforderlich sind, um diese Bereiche mit maximalem Abstand voneinander zu positionieren, und (3) die Namen der sich durch Anwendung des VSEPR-Modells ergebenden geometrischen Formen. Man beachte zudem, dass eine Doppelbindung im VSEPR-Modell einen einzelnen Bereich erhöhter Elektronendichte darstellt.

In nochmals anderen Verbindungstypen ist ein Atom von nur zwei Bereichen erhöhter Elektronendichte umgeben. Abbildung 1.10 zeigt Lewis-Formeln und Kugel-Stab-Modelle von Kohlendioxid (CO_2) und Ethin (Acetylen, C_2H_2). Genau wie eine Doppelbindung wird auch eine Dreifachbindung im VSEPR-Modell als ein einzelner Bereich erhöhter Elektronendichte betrachtet.

Tabelle 1.7 fasst die Aussagen des VSEPR-Modells zusammen.

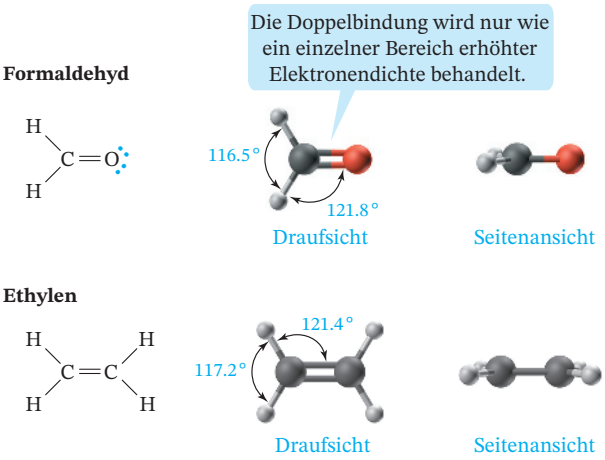


Abb. 1.9 Die Strukturen von Formaldehyd (CH_2O) und Ethen (C_2H_4).
In beiden Verbindungen sind die Kohlenstoffatome jeweils von drei Bereichen erhöhter Elektronendichte umgeben. Diese drei Bereiche nehmen dann den größtmöglichen Abstand zueinander ein, wenn sie in einer Ebene liegen und Bindungswinkel von ungefähr 120° einschließen. Wir bezeichnen eine solche Anordnung am Kohlenstoffatom als **trigonal planar**.

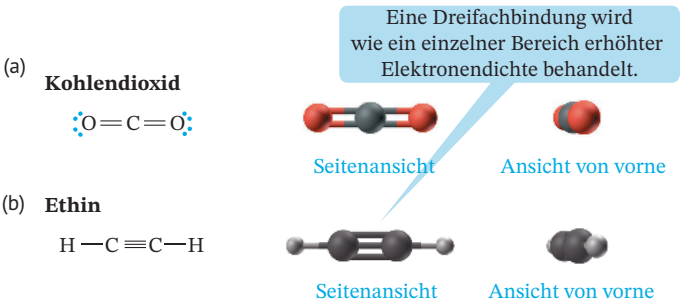
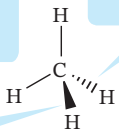
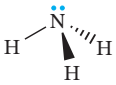
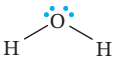
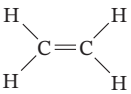
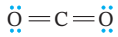


Abb. 1.10 Die Strukturen von Kohlendioxid (CO_2) und Ethin (C_2H_2).
In beiden Verbindungen sind die Kohlenstoffatome jeweils von zwei Bereichen erhöhter Elektronendichte umgeben, die dann den größtmöglichen Abstand voneinander einnehmen, wenn sie eine gerade Linie mit dem Zentralatom bilden und somit einen Bindungswinkel von 180° einschließen. Sowohl Kohlendioxid als auch Ethin sind **lineare** Verbindungen.

Tab. 1.7 Mithilfe des VSEPR-Modells vorhergesagte Strukturen von Verbindungen.

Anzahl der Bereiche erhöhter Elektronendichte um ein Zentralatom	Geometrie der Bereiche am Zentralatom	Bindungswinkel	Beispiele (Molekülgeometrie)
4	tetraedrisch	109.5°	Ein ausgefüllter Keil beschreibt eine Bindung, die aus der Papierebene herausragt. Ein gestrichelter Keil beschreibt eine Bindung, die hinter der Papierebene liegt.  Methan (tetraedrisch)  Ammoniak (pyramidal)  Wasser (gewinkelt)
3	trigonal planar	120°	 Ethylen (planar)
2	linear	180°	 Kohlendioxid (linear) H–C≡C–H Ethin (linear)

Beispiel 1.8 Welche Bindungswinkel liegen in diesen Verbindungen vor?

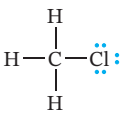
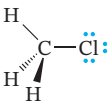
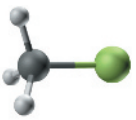
(a) CH_3Cl
(b) $CH_2{=}CHCl$

Vorgehensweise

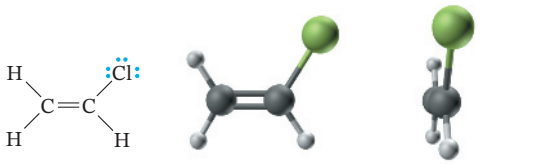
Um zu ermitteln, welche Bindungswinkel vorliegen, zeichnet man für diese Verbindungen zunächst korrekte Lewis-Formeln. Wichtig ist vor allem auch, alle freien Elektronenpaare einzuzeichnen. Bestimmen Sie die Zahl der Bereiche erhöhter Elektronendichte (2, 3 oder 4) um jedes Atom und legen Sie mithilfe dieser Zahl die Bindungswinkel fest (entweder 180°, 120° oder 109.5°).

Lösung

(a) Aus der Lewis-Formel für Chlormethan (CH_3Cl) erkennen wir, dass das Kohlenstoffatom von vier Bereichen erhöhter Elektronendichte umgeben ist. Daraus leiten wir ab, dass diese Bereiche tetraedrisch um das Kohlenstoffatom angeordnet sind, die Bindungswinkel 109.5° betragen und das Molekül eine tetraedrische Struktur besitzt.

(b) Aus der Lewis-Formel für $CH_2{=}CHCl$ erkennen wir, dass die Kohlenstoffatome jeweils von drei Bereichen erhöhter Elektronendichte umgeben sind. Daraus ergeben sich Bindungswinkel von 120°.



(Draufsicht) (Blick entlang der C=C-Bindung)

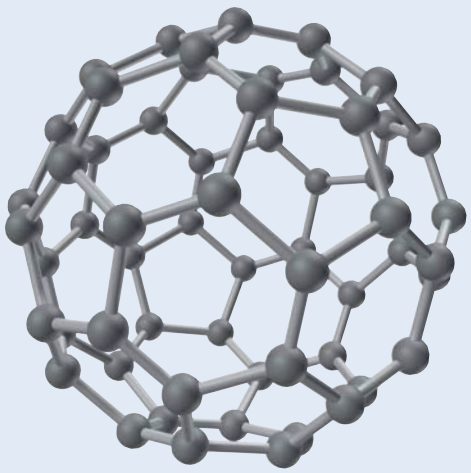
Siehe Aufgaben 1.21 und 1.22. ◢

1.4 Wie kann man vorhersagen, ob eine Verbindung polar oder unpolar ist?

In Abschn. 1.2.3 haben wir die Begriffe *polar* und *Dipol* eingeführt, um kovalente Bindungen zu beschreiben, in denen das eine Atom eine positive, das andere eine negative Partialladung trägt. Auch haben wir gelernt, dass wir die Unterschiede in den Elektronegativitäten der an der Bindung beteiligten Atome heranziehen können, um die Polarität einer kovalenten Bindung sowie ihre Polarisationsrichtung zu bestimmen. Das nun erlangte Verständnis der Polarität kovalenter Verbindungen können wir zusammen mit der Kenntnis molekularer Geometrien (Abschn. 1.3) nutzen, um Vorhersagen zur Polarität von Verbindungen zu machen.

Exkurs: 1.A Fullerene: Eine neue Modifikation des Kohlenstoffs

Viele Reinelemente können in verschiedenen Modifikationen vorliegen. Wir sind sicherlich bestens damit vertraut, dass reiner Kohlenstoff in zwei Formen vorliegen kann: als Graphit und als Diamant. Diese Modifikationen sind seit Jahrhunderten bekannt und allgemein wurde angenommen, dass es sich um die einzigen Modifikationen des Kohlenstoffs handelt, in denen ausgedehnte Kohlenstoffnetzwerke wohldefinierte Strukturen bilden.



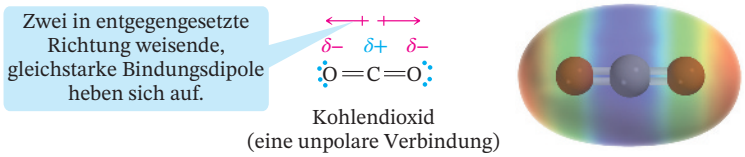
Dies war ein Irrtum! Die wissenschaftliche Welt wurde 1985 durch eine Entdeckung von Richard Smalley (Rice University, Texas), Harry W. Kroto (University of Sussex, England) und ihren Mitarbeitern begeistert. Sie berichteten über die Entdeckung einer neuen Kohlenstoffmodifikation mit der Summenformel C_{60}. Sie schlugen für die neue Verbindung eine fußballähnliche Struktur vor: In ihr sind 12 Fünfringe und 20 Sechsringe so angeordnet, dass jeder Fünfring von Sechsringen und jeder Sechsring abwechselnd von Fünf- und Sechsringen umgeben ist. Die Struktur ließ deren Entdecker an eine geodätische Kuppel denken, ähnlich den Strukturen, die von dem amerikanischen Ingenieur und Philosophen R. Buckminster Fuller entwickelt worden waren. Er war der Namensgeber für dieses neue Kohlenstoffallotrop, die **Fullerene**. Für die Entdeckung der Fullerene wurden Kroto, Smalley und Robert F. Curl 1996 mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet. Neben dem C_{60}-Fulleren (Buckminster-Fulleren) wurden auch viele höhere Fullerene wie C_{70} und C_{84} isoliert und untersucht.

Aufgabe

Machen Sie Vorhersagen zu den Bindungswinkeln um die Kohlenstoffatome in C_{60}. Durch welche geometrische Eigenart unterscheiden sich die Bindungswinkel in C_{60} von den Bindungswinkeln in einer Verbindung mit üblichen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen?

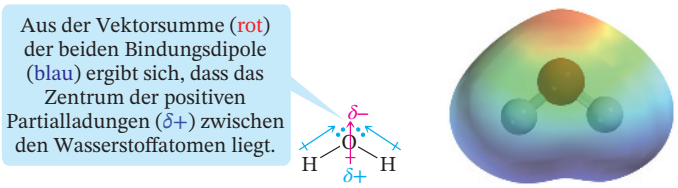
Eine Verbindung ist unpolar, wenn sie (1) nur unpolare Bindungen enthält oder (2) zwar polare Bindungen enthält, die Vektoren der Bindungsdipole sich aber zu null addieren (die Bindungdipole einander also aufheben). Wir betrachten zunächst Kohlendioxid (CO_2), eine lineare Verbindung mit zwei polaren Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindungen. Weil Kohlendioxid eine lineare Verbindung ist, ist die Vektorsumme der beiden Bindungsdipole null; das Molekül ist unpolar.

Kohlendioxid (CO_2) ist eine unpolare Verbindung. Festes Kohlendioxid wird als Trockeneis bezeichnet. [Quelle: © Science Source.]



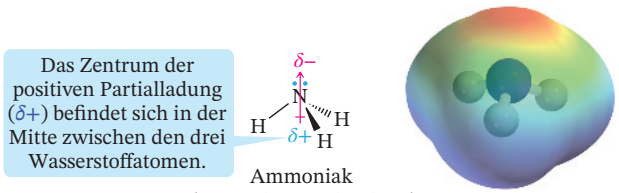
Kohlendioxid
(eine unpolare Verbindung)

Eine Verbindung ist polar, wenn sie polare Bindungen enthält und die Vektorsumme aller Bindungsdipole ungleich null ist. In einem Wassermolekül sind die beiden O—H-Bindungen polar, wobei das (elektronegativere) O-Atom eine negative Partialladung trägt und die beiden Wasserstoffatome partiell positiv geladen sind. Weil das Wassermolekül gewinkelt ist, liegt das Zentrum der beiden positiven Partialladungen zwischen den Wasserstoffatomen; am Sauerstoffatom liegt das Zentrum der negativen Partialladung. Wasser enthält also polare Bindungen und ist aufgrund seiner Geometrie eine polare Verbindung.



Wasser
(eine polare Verbindung)

Ammoniak enthält drei polare N—H-Bindungen. Wegen seiner Geometrie ist die Vektorsumme der Bindungsdipole nicht null; auch Ammoniak ist folglich ein polares Molekül.



Ammoniak
(eine polare Verbindung)

Beispiel 1.9 Welche dieser Verbindungen sind polar? Geben Sie für die polaren Verbindungen die Polarisationsrichtung an.

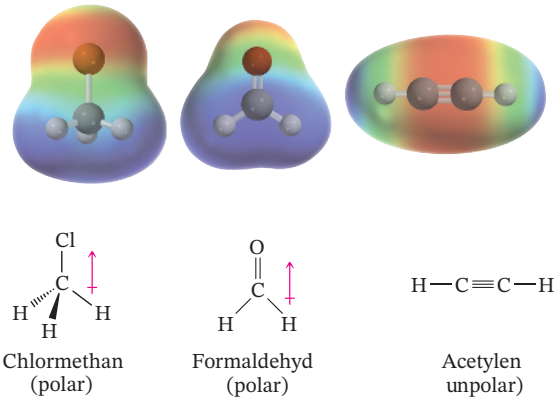
(a) CH_3Cl
(b) CH_2O
(c) C_2H_2

Vorgehensweise

Um zu ermitteln, ob eine Verbindung polar ist, stellen Sie zunächst fest, ob das Molekül polare Bindungen enthält. Falls ja, entscheiden Sie, ob die Vektorsumme der Bindungsdipole null ist. Wenn die Vektorsumme der Bindungsdipole ungleich null ist, ist das Molekül polar.

Lösung

Sowohl Chlormethan (CH_3Cl) als auch Formaldehyd (CH_2O) enthalten polare Bindungen und sind aufgrund ihrer Geometrie polare Verbindungen. Ethin (Acetylen, C_2H_2) ist dagegen unpolar, weil einerseits die C—H-Bindungen unpolar (oder nur sehr schwach polar) kovalent sind und das Molekül andererseits linear ist, sodass die minimalen existierenden Bindungsdipole einander ausgleichen.



Siehe Aufgabe 1.23. ◢

1.5 Was ist Mesomerie?

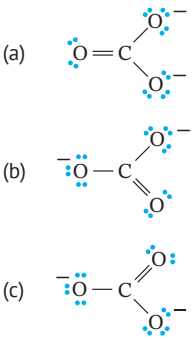


Abb. 1.11 Drei Lewis-Formeln des Carbonat-Ions.

Als Chemiker ein besseres Verständnis für kovalente Bindungen in organischen Verbindungen entwickelten, wurde immer offensichtlicher, dass sehr viele Moleküle und Ionen mit nur einer Lewis-Formel nicht korrekt dargestellt werden können. In Abb. 1.11 sind beispielsweise drei Lewis-Formeln des Carbonat-Ions (CO_3^{2-}) gezeigt. In jeder ist das Kohlenstoffatom durch eine Doppel- und zwei Einfachbindungen an drei Sauerstoffatome gebunden. Jede Lewis-Formel ließe den Schluss zu, dass sich eine der Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen von den anderen beiden unterscheidet. Das ist allerdings nicht der Fall; es konnte gezeigt werden, dass alle drei Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen gleichwertig sind.

Um das Carbonat-Ion und andere Moleküle und Ionen, die sich mit nur einer Lewis-Formel nicht angemessen zeichnen lassen, zu beschreiben, nutzen wir das Konzept der Mesomerie.

1.5.1 Mesomerie

Das Konzept der Mesomerie oder Resonanz wurde von Linus Pauling in den 1930er Jahren entwickelt. Nach der Resonanztheorie lassen sich viele Moleküle und Ionen am besten beschrieben, indem man zwei oder mehr Lewis-Formeln zeichnet und das tatsächliche Molekül oder Ion als gemittelte Überlagerung dieser Strukturen ansieht. Die einzelnen Lewis-Formeln bezeichnet man als **mesomere Grenzformeln** oder **Grenzstrukturen**; sie unterscheiden sich nur in der Verteilung der Valenzelektronen. Um zu zeigen, dass ein tatsächliches Molekül oder Ion tatsächlich ein **Resonanzhybrid** ist, das am besten durch gemittelte Überlagerung verschiedener Grenzformeln beschrieben wird, verbindet man diese durch **Mesomeriepfeile** (doppelköpfige Pfeile).

Abbildung 1.12 zeigt drei Grenzformeln des Carbonat-Ions. Alle drei sind äquivalent, enthalten also eine identische Anordnung von kovalenten Bindungen (hier ent-

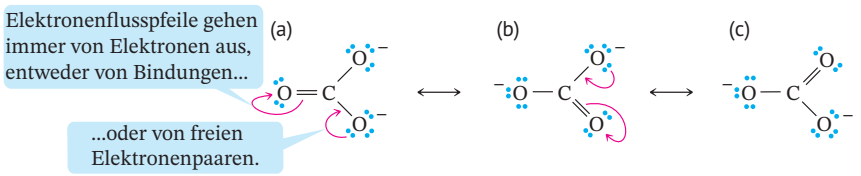
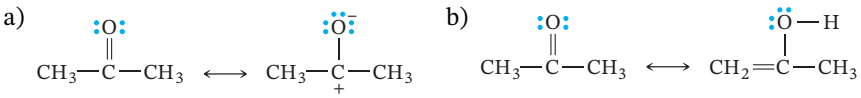


Abb. 1.12 Das Carbonat-Ion als Resonanzhybrid dreier Grenzformeln (Grenzstrukturen). Die Umverteilung der Valenzelektronen von einer zur nächsten Grenzformel ist durch Elektronenflusspfeile verdeutlicht.

hält jede Grenzformel eine Doppel- und zwei Einfachbindungen) und dieselbe Energie. Der gelegentlich genutzte Begriff *Resonanz* für diese Theorie der kovalenten Bindung scheint nahezulegen, dass sich hier Bindungen und Elektronenpaare periodisch von einer Position zur anderen bewegen. Diese Interpretation ist jedoch völlig unzutreffend. Das Carbonat-Ion hat beispielsweise unzweifelhaft eine und *nur eine* tatsächliche Struktur. Nur wir haben ein Problem: Wie können wir die tatsächliche Struktur zeichnen? Das Konzept der Mesomerie ist eine Möglichkeit, die tatsächliche Struktur zu beschreiben und gleichzeitig beim bewährten Konzept der Lewis-Formeln mit Bindungen aus Elektronenpaaren zu bleiben. Obwohl wir nun also wissen, dass sich das Carbonat-Ion nicht korrekt mit nur einer der Grenzformeln aus Abb. 1.12 darstellen lässt, machen wir es aus Bequemlichkeit häufig trotzdem. Dabei haben wir natürlich im Hinterkopf, dass es besser wäre, das Resonanzhybrid zu zeichnen.

Zum Schluss noch ein Hinweis: Man hüte sich davor, mesomere Grenzformeln mit einem Gleichgewicht zwischen unterschiedlichen Strukturen zu verwechseln. In einer als Resonanzhybrid dargestellten Verbindung liegt *kein* Gleichgewicht zwischen unterschiedlichen Molekülformen vor. Die Verbindung besitzt vielmehr eine und nur eine Struktur, die sich am besten als Mischung oder Überlagerung mehrerer Grenzformeln darstellen lässt. Die Farben des Farbkreises können vielleicht als Analogie dienen. Grün ist keine Grundfarbe, lässt sich aber aus den Farben Gelb und Blau mischen. Man stelle sich nun vor, eine als Resonanzhybrid dargestellte Verbindung sei grün. Es dürfte einleuchtend sein, dass Grün keineswegs manchmal Blau und manchmal Gelb ist. Grün ist Grün! Völlig analog ist eine als Resonanzhybrid dargestellte Verbindung nicht manchmal die eine und manchmal die andere Grenzformel. Es ist die ganze Zeit ein und dieselbe Struktur – das Resonanzhybrid.

Beispiel 1.10 Welche dieser Paare von Grenzformeln sind korrekte Darstellungen?



Vorgehensweise

Das Konzept der Mesomerie beinhaltet, dass Valenzelektronen umverteilt werden; die Verknüpfung der Atome darf sich nicht ändern.

Lösung

(a) Hier sind zwei korrekte Grenzformeln dargestellt. Sie unterscheiden sich nur in der Verteilung der Valenzelektronen.

(b) Diese beiden Darstellungen sind keine Grenzformeln einer Verbindung, da sie sich in der Anordnung der Atome unterscheiden. In der rechten Lewis-Formel ist das Sauerstoffatom an ein Wasserstoffatom gebunden, während links keine solche Bindung vorliegt.

Siehe Aufgabe 1.25. ◢

1.5.2 Elektronenflusspfeile und Elektronenfluss

Abbildung 1.12 lässt erkennen, dass der einzige Unterschied zwischen den Grenzformeln (a) und (b) sowie zwischen (b) und (c) darin besteht, dass jeweils eine Umverteilung der Valenzelektronen stattgefunden hat. Um zu verdeutlichen, wie diese Umverteilung abläuft, verwenden Chemiker ein Symbol, das als **Elektronenflusspfeil** bezeichnet wird. Er gibt an, wie ein Elektronenpaar verschoben wird, indem der Pfeil an der ursprünglichen Position des Elektronenpaars beginnt und mit der Pfeilspitze an dessen Bestimmungsort endet. Die Neupositionierung kann von einem Atom zu einer benachbarten Bindung oder von einer Bindung zu einem benachbarten Atom erfolgen.

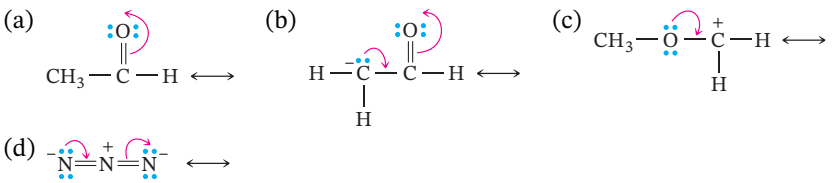
Ein Elektronenflusspfeil ist nicht mehr als ein buchhalterisches Symbol, mit dem wir die Elektronenpaare oder den sogenannten **Elektronenfluss** im Auge behalten. Man lasse sich nicht von seiner Schlichtheit täuschen. Der Elektronenfluss kann die Beziehung zwischen Grenzformeln verdeutlichen. Darüber hinaus kann er auch helfen, den bindungsbrechenden und bindungsbildenden Schritten in organischen Reaktionen zu folgen. Diesen Elektronenfluss zu verstehen, ist essentielles Grundwissen in der Organischen Chemie; nur mit seiner Hilfe wird man in der Organischen Chemie erfolgreich sein können.

1.5.3 Regeln für das Zeichnen korrekter Grenzformeln

Folgende Regeln sind zu beachten, wenn man zu korrekten mesomeren Grenzformeln kommen möchte:

1. Alle Grenzformeln müssen dieselbe Zahl von Valenzelektronen enthalten.
2. Alle Grenzformeln müssen die Regeln für kovalente Bindungen einhalten; keine Grenzformel darf mehr als zwei Elektronen in der Valenzschale eines Wasserstoffatoms oder mehr als acht Elektronen in der Valenzschale eines Elements der zweiten Periode enthalten. Elemente der dritten Periode wie Schwefel oder Phosphor dürfen bis zu 12 Elektronen in ihrer Valenzschale enthalten.
3. Die Positionen aller Atomkerne müssen in den verschiedenen Grenzformeln identisch sein; Grenzformeln unterscheiden sich nur in der Verteilung der Valenzelektronen.
4. Alle Grenzformeln müssen die gleiche Gesamtzahl von gepaarten bzw. ungepaarten Elektronen aufweisen.

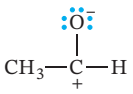
Beispiel 1.11 Zeichnen Sie die Grenzformeln, die sich aus den angegebenen Elektronenflusspfeilen ergeben. Zeichnen sie alle Valenzelektronen und Formalladungen.

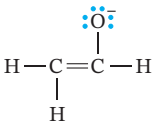


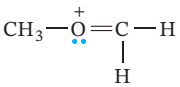
Vorgehensweise

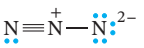
Ein Elektronenflusspfeil, der an einem Atom endet, erzeugt dort ein freies Elektronenpaar. Ein Elektronenflusspfeil, der an einer Bindung endet, fügt dieser eine weitere Bindung zu; aus einer Einfachbindung wird also eine Doppelbindung, aus einer Doppelbindung eine Dreifachbindung.

Lösung

(a) 

(b) 

(c) 

(d) 

Siehe Aufgaben 1.26, 1.27 und 1.29. ◢

1.6 Was ist das Orbitalmodell der Entstehung kovalenter Bindungen?

Auch wenn uns das Lewis-Bindungskonzept und das VSEPR-Modell wichtige Hilfen für das Verständnis kovalenter Bindungen und der Geometrie von Molekülen waren, bleiben doch viele Fragen offen. Die wichtigste Frage, die wir uns noch stellen müssen, ist die nach dem Zusammenhang zwischen der molekularen Struktur und der chemischen Reaktivität. So zeigen zum Beispiel Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen und Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindungen deutlich unterschiedliche chemische Reaktivitäten. Während die meisten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einzelbindungen weitgehend unreaktiv sind, werden wir in Kap. 5 sehen, dass Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen mit einer Vielzahl von Reagenzien reagieren können. Das Lewis-Bindungskonzept und das VSEPR-Modell können nichts zur Erklärung dieser Unterschiede beisteuern. Wir wollen uns daher jetzt einem neueren Modell zur Beschreibung kovalenter Bindungen zuwenden, nämlich der Bildung von kovalenten Bindungen durch Überlappung von Atomorbitalen.

1.6.1 Die Gestalt von Atomorbitalen

Eine Möglichkeit, sich ein Bild von der Elektronendichte in einem bestimmten Orbital zu machen, besteht darin, eine begrenzende Oberfläche um einen räumlichen Bereich zu zeichnen, der einen willkürlich gewählten Prozentanteil der Ladungsdichte dieses Orbitals enthält. Meistens wählen wir die begrenzende Oberfläche so, dass sich 95 % der Ladungsdichte innerhalb des umschlossenen Raums befinden. Auf diese Weise gezeichnet, haben alle *s*-Orbitale eine kugelförmige Gestalt, wobei der Atomkern in der Kugelmitte liegt (Abb. 1.13). Von allen *s*-Orbitalen wird das 1*s*-Orbital durch die kleinste Kugel dargestellt; das 2*s*-Orbital ist eine größere Kugel und das 3*s*-Orbital ist nochmals größer als das 2*s*-Orbital.

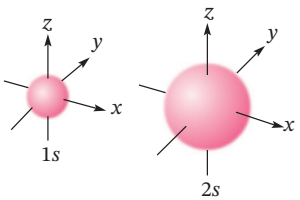


Abb. 1.13 Die Gestalt von 1*s*- und 2*s*-Atomorbitalen.

In Abb. 1.14 ist die dreidimensionale Gestalt der drei 2*p*-Orbitale dargestellt – in einem Bild zusammengefasst, um ihre relative Orientierung im Raum zu verdeutlichen.

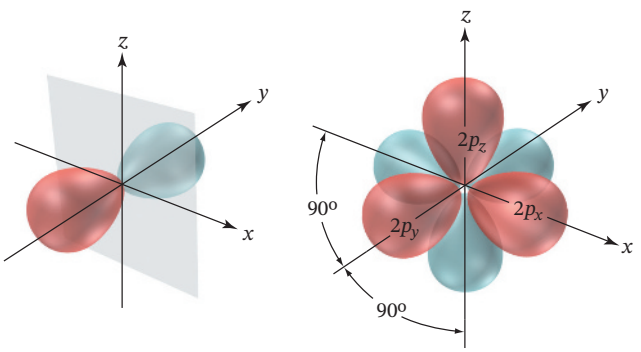


Abb. 1.14 Gestalt der $2p_x$, $2p_y$ und $2p_z$-Atomorbitale. Die drei 2*p*-Orbitale stehen paarweise senkrecht aufeinander. Ein Orbitallappen jedes Orbitals ist rot gezeichnet, der andere blau.

Jedes $2p$-Orbital besteht aus zwei linear um den Atomkern angeordneten keulenförmigen Orbitallappen. Die drei $2p$-Orbitale stehen paarweise senkrecht aufeinander und werden entsprechend der Raumrichtung, in die sie zeigen, als $2p_x$, $2p_y$ und $2p_z$ bezeichnet.

1.6.2 Bildung von kovalenten Bindungen durch Überlappung von Atomorbitalen

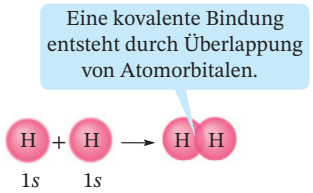
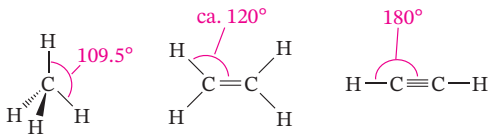


Abb. 1.15 Die kovalente Bindung in H_2 entsteht durch Überlappung zweier Wasserstoff-1s-Atomorbitale.

Nach dem Orbitalmodell kann die Überlappung eines Teils eines Atomorbitals an einem Atom mit einem Teil eines Atomorbitals an einem anderen Atom zur Bildung einer kovalenten Bindung führen. Beispielsweise kommt die kovalente Bindung in H_2 dadurch zustande, dass die 1s-Atomorbitale der beiden Wasserstoffatome überlappen und eine σ-Bindung bilden (Abb. 1.15). Eine **sigma (σ)-Bindung** ist eine kovalente Bindung, in der die Orbitale entlang der Kernverbindungachse überlappen.

1.6.3 Hybridisierung von Atomorbitalen

Die Bildung einer kovalenten Bindung zwischen zwei Wasserstoffatomen war noch leicht zu verstehen. Bei der Bildung einer kovalenten Bindung mit einem Element der zweiten Periode begegnet man dagegen folgendem Problem: Um kovalente Bindungen eingehen zu können, müssen Atome wie Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff (alles Elemente der zweiten Periode) auf 2s- und 2p-Atomorbitale zurückgreifen. Die drei 2p-Atomorbitale nehmen 90°-Winkel zueinander ein (Abb. 1.14). Würden diese Orbitale zur Bildung von Bindungen genutzt, müssten die Bindungswinkel um diese Atome etwa 90° betragen. Bindungswinkel von 90° werden aber nur extrem selten in organischen Verbindungen beobachtet. Stattdessen beobachtet man Bindungswinkel von etwa 109.5° in Verbindungen mit ausschließlich Einfachbindungen, etwa 120° in Verbindungen mit Doppelbindungen und 180° in Verbindungen mit Dreifachbindungen:



Um den beobachteten Bindungswinkeln Rechnung zu tragen, schlug Pauling vor, dass die Atomorbitale zu neuen Orbitalen kombiniert werden, den sogenannten **Hybridorbitalen** (Hybridisierung bedeutet hier so viel wie Mischung). In den Vorlesungen zur Allgemeinen Chemie lernt man eine ganze Reihe von Hybridorbitalen kennen, die sich aus s, p und sogar d-Orbitalen zusammensetzen. In der Organischen Chemie beschäftigen wir uns fast ausschließlich mit Elementen der ersten und zweiten Periode des Periodensystems. Am Wichtigsten sind für uns daher Hybridorbitale aus der Kombination von s- und p-Atomorbitalen. Diese werden entsprechend als sp-artige Hybridorbitale bezeichnet, von denen es drei verschiedene Typen gibt. Die Bezeichnung dieser Typen ergibt sich aus der Art und Anzahl der zur Kombination verwendeten Atomorbitale; die Anzahl der kombinierten Atomorbitale legt auch die Anzahl der gebildeten Hybridorbitale fest. Die Elemente der zweiten Periode bilden drei verschiedene Typen von Hybridorbitalen, die man als sp^3-, sp^2- und sp-Hybridorbitale bezeichnet. Jedes von ihnen kann bis zu zwei Elektronen aufnehmen. Man beachte, dass die hochgestellten Zahlen in der Bezeichnung der Hybridorbitale angeben, wie viele der entsprechenden Atomorbitale zur Bildung des jeweiligen Hybridorbitals kombiniert wurden. So bedeutet beispielsweise die Bezeichnung sp^3, dass *ein* s-Atomorbital und *drei* p-Atomorbitale zur Bildung des Hybridorbitals kombiniert wurden. Diese hochge-

stellten Zahlen dürfen keinesfalls mit den Hochzahlen verwechselt werden, die wir in der Bezeichnung von Grundzustands-Elektronenkonfigurationen (z. B. in $1s^2 2s^2 2p^5$ für Fluor) verwendet haben. In den Elektronenkonfigurationen bezeichnen die hochgestellten Zahlen die Anzahl von Elektronen in jedem Orbital bzw. in jedem Satz von Orbitalen.

Beachten und verinnerlichen Sie bei der Beschäftigung mit den verschiedenen Hybridorbitaltypen in den folgenden Abschnitten vor allem die folgenden Punkte: (1) die Anzahl und die Arten von Atomorbitalen, die zur Bildung der Hybridorbitale kombiniert werden, (2) die Anzahl an *p*-Orbitalen, die bei der Hybridisierung *nicht* genutzt werden und (3) die dreidimensionale Anordnung der Hybridorbitale und der nicht-hybridisierten *p*-Orbitale im Raum. Die sich hier ergebenden dreidimensionalen Anordnungen behalten die Bezeichnungen (tetraedrisch, trigonal planar und linear) und die Bindungswinkel (109.5°, 120° und 180°) bei, die wir im VSEPR-Modell (Abschn. 1.3) für die Beschreibung der Molekülgestalt verwendet haben.

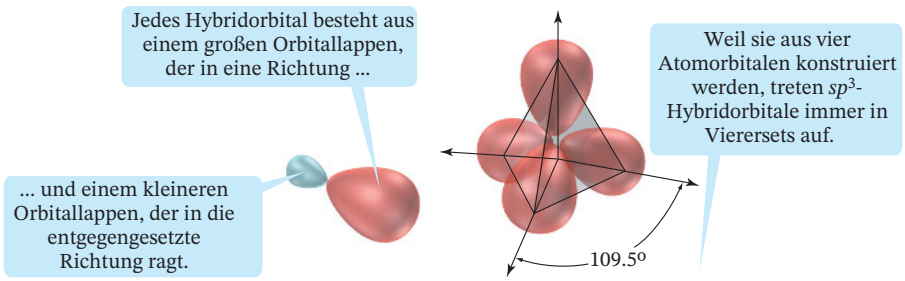
1.6.4 sp^3-Hybridorbitale: Bindungswinkel etwa 109.5°

Die Kombination eines 2*s*-Atomorbitals und dreier 2*p*-Atomorbitale führt zur Bildung von vier äquivalenten ***sp*³-Hybridorbitalen** (Abb. 1.16).

In Abschn. 1.2 haben wir die kovalenten Bindungen im CH_4, im NH_3 und im H_2O mithilfe des Lewis-Bindungskonzepts beschrieben und in Abschn. 1.3 haben wir mithilfe des VSEPR-Modells ermittelt, dass diese Verbindungen jeweils Bindungswinkel von 109.5° einnehmen. Abbildung 1.17 zeigt, wie die Bindungen in diesen Verbindungen durch Überlappung von Orbitalen zustande kommen. Wir erkennen, dass für das Zentralatom in jeder dieser Verbindungen vier sp^3-Hybridorbitale gebildet werden, die entweder für eine σ-Bindung mit einem Wasserstoffatom genutzt werden oder ein freies Elektronenpaar aufnehmen. In jedem Fall sind die Orbitale tetraedrisch angeordnet; die jeweilige Molekülgestalt wird dagegen nur von der Anordnung der Atome bestimmt.

1.6.5 sp^2-Hybridorbitale: Bindungswinkel etwa 120°

Die Kombination eines 2*s*-Atomorbitals mit zwei 2*p*-Atomorbitalen führt zur Bildung von drei äquivalenten ***sp*²-Hybridorbitalen** (Abb. 1.18). Weil sie aus drei Atomorbitalen gebildet werden, liegen sp^2-Hybridorbitale immer in Dreiergruppen vor. Das dritte 2*p*-Atomorbital (zur Erinnerung: es gibt $2p_x$-, $2p_y$- und $2p_z$-Orbitale) ist an der Hy-



(a) ein sp^3-Orbital (b) vier tetraedrische sp^3-Orbitale

Abb. 1.16 sp^3-Hybridorbitale. (a) Darstellung eines einzelnen sp^3-Hybridorbitals, das aus zwei Orbitallappen unterschiedlicher Größe besteht. (b) Dreidimensionale Darstellung der vier sp^3-Hybridorbitale, die in Richtung der Ecken eines regulären Tetraeders ragen. Die kleinen Orbitallappen der sp^3-Hybridorbitale liegen jeweils verdeckt gegenüber den großen Orbitallappen.

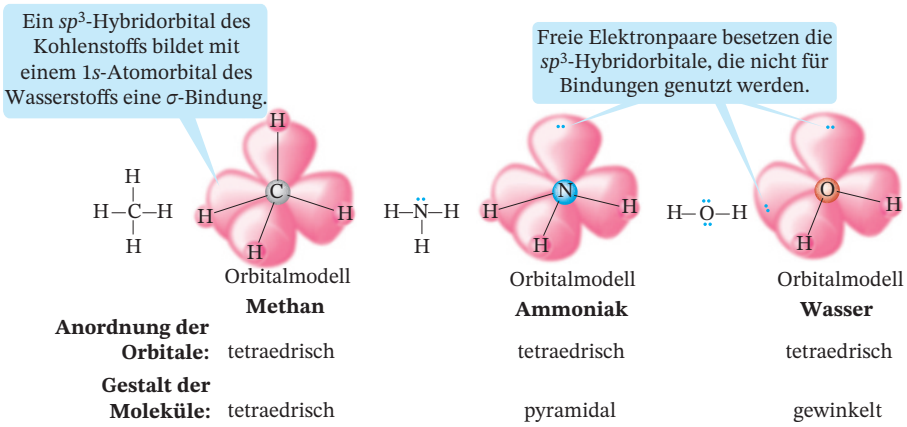


Abb. 1.17 Orbitalmodelle von Methan, Ammoniak und Wasser.

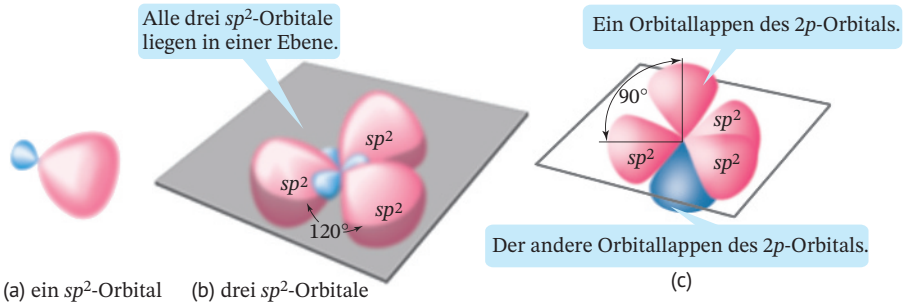


Abb. 1.18 sp^2-Hybridorbitale. (a) Darstellung eines einzelnen sp^2-Hybridorbitals, das aus zwei Orbitallappen unterschiedlicher Größe besteht. (b) Die drei sp^2-Hybridorbitale liegen mit ihren Achsen in einer Ebene und schließen Winkel von 120° ein. (c) Das nicht-hybridisierte 2*p*-Atomorbital steht senkrecht auf der durch die drei sp^2-Hybridorbitale aufgespannten Ebene.

bridisierung nicht beteiligt und besteht aus zwei Orbitallappen, die senkrecht auf der von den Hybridorbitalen aufgespannten Ebene stehen (Abb. 1.18c).

Die Elemente der zweiten Periode nutzen sp^2-Hybridorbitale, um Doppelbindungen zu bilden. In Abb. 1.19a ist die Lewis-Formel von Ethen (C_2H_4) gezeigt. Zwischen den beiden Kohlenstoffatomen im Ethen bildet sich durch Überlappung von sp^2-Hybridorbitalen entlang ihrer gemeinsamen Achse eine σ-Bindung (Abb. 1.19b). Jedes Kohlenstoffatom geht darüber hinaus σ-Bindungen zu zwei Wasserstoffatomen ein. Die verbleibenden 2*p*-Orbitale an den benachbarten Kohlenstoffatomen liegen parallel zueinander und überlappen seitlich unter Ausbildung einer π-Bindung (Abb. 1.19c). Eine **pi (π)-Bindung** ist eine kovalente Bindung, die durch seitliche Überlappung von parallel stehenden *p*-Orbitalen zustande kommt. Weil die Überlappung von Orbitalen, die eine π-Bindung bilden, weniger stark ausgeprägt ist als die Überlappung, die zur Bildung von σ-Bindungen führt, sind π-Bindungen im Allgemeinen schwächer als σ-Bindungen.

Mithilfe des für die Beschreibung einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung genutzten Verfahrens können wir auch andere Doppelbindungen in analoger Weise konstruieren. In Formaldehyd (CH_2O), der einfachsten organischen Verbindung mit einer Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung, geht das Kohlenstoffatom σ-Bindungen zu zwei Wasserstoffatomen ein, indem jeweils ein sp^2-Hybridorbital des Kohlenstoffatoms mit dem 1*s*-Atomorbital eines Wasserstoffatoms überlappt. Kohlenstoff und Sauerstoff sind durch eine σ-Bindung (gebildet durch Überlappung von sp^2-Hy-

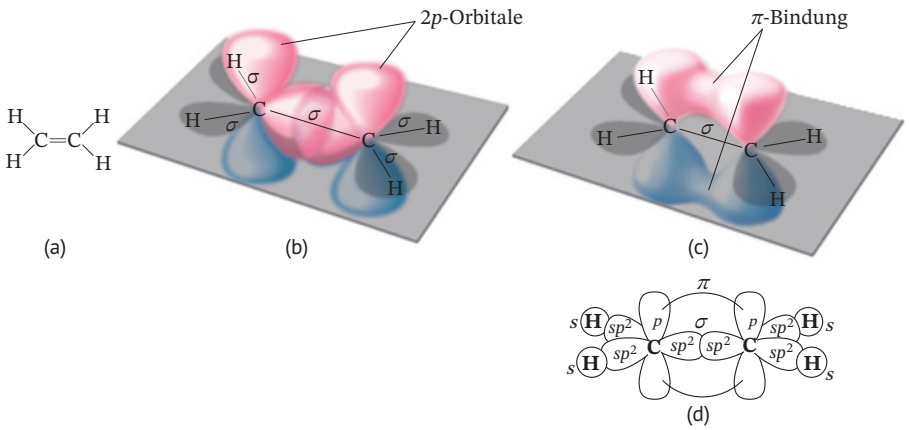


Abb. 1.19 Die kovalenten Bindungen im Ethen. (a) Lewis-Formel. (b) Die Überlappung von sp^2-Hybridorbitalen führt zur Bildung einer σ-Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen. (c) Die Überlappung der parallelen 2*p*-Orbitale führt zu einer π-Bindung. (d) Darstellung von Ethen unter Berücksichtigung aller Bindungen und Orbitale. Ethen ist ein planares Molekül, d. h. die beiden Kohlenstoffatome der Doppelbindung und die vier an sie gebundenen Wasserstoffatome liegen alle in einer Ebene.

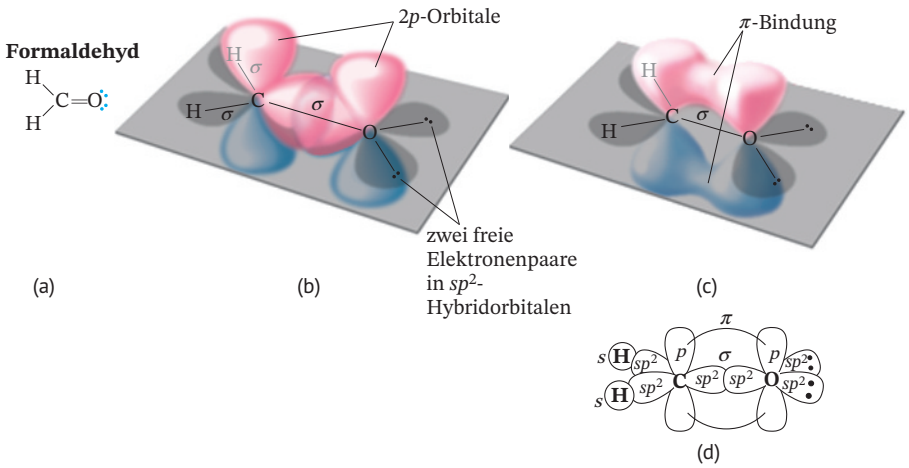


Abb. 1.20 Eine Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung. (a) Lewis-Formel von Formaldehyd (CH_2O). (b) Das Gerüst der σ-Bindungen und nicht-überlappende, parallele 2*p*-Atomorbitale. (c) Überlappung der parallelen 2*p*-Atomorbitale unter Entstehung einer π-Bindung. (d) Darstellung von Formaldehyd unter Berücksichtigung aller Bindungen und Orbitale.

bridorbitalen) und eine π-Bindung (aus der Überlappung von nicht-hybridisierten 2*p*-Atomorbitalen) verknüpft (Abb. 1.20).

1.6.6 *sp*-Hybridorbitale: Bindungswinkel von etwa 180°

Die Kombination eines 2*s*- und eines 2*p*-Atomorbitals führt zur Bindung zweier äquivalenter ***sp*-Hybridorbitale**. Weil sie aus zwei Atomorbitalen gebildet werden, treten *sp*-Hybridorbitale immer paarweise auf (Abb. 1.21).

Abbildung 1.22 zeigt die Lewis-Formel und das Orbitalmodell des Ethins (C_2H_2). Eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung besteht aus einer σ-Bindung und zwei π-Bindungen. Die σ-Bindung entsteht durch Überlappung zweier *sp*-Hybridorbitale, die erste der beiden π-Bindungen durch Überlappung eines Paars paralleler 2*p*-Atomorbitale und die zweite π-Bindung durch Überlappung eines zweiten Paars paralleler 2*p*-Atomorbitale, die senkrecht auf dem ersten Paar stehen.

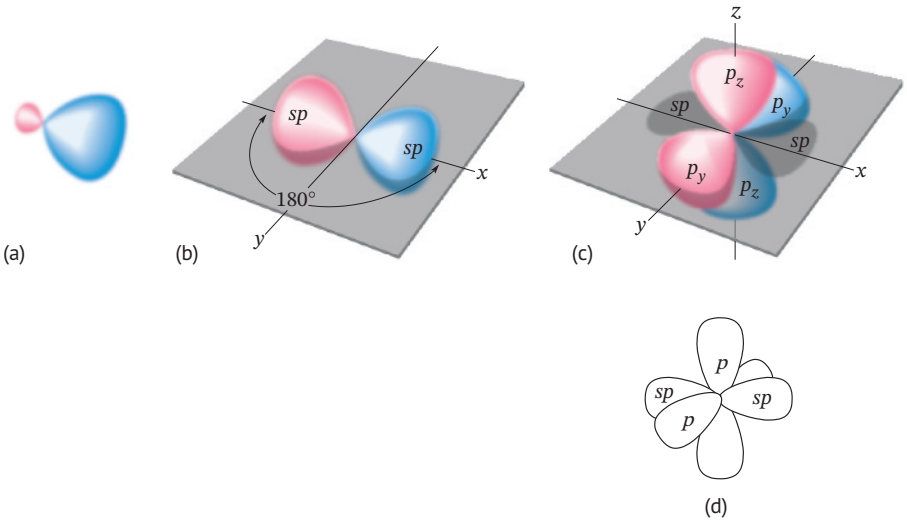


Abb. 1.21 *sp*-Hybridorbitale. (a) Ein einzelnes *sp*-Hybridorbital besteht aus zwei unterschiedlich großen Orbitallappen. (b) Zwei *sp*-Hybridorbitale in linearer Anordnung. (c) Die nicht-hybridisierten 2*p*-Atomorbitale stehen senkrecht auf der durch die beiden *sp*-Hybridorbitale gebildeten Achse. (d) Darstellung eines *sp*-hybridisierten Atoms unter Berücksichtigung aller Orbitale.

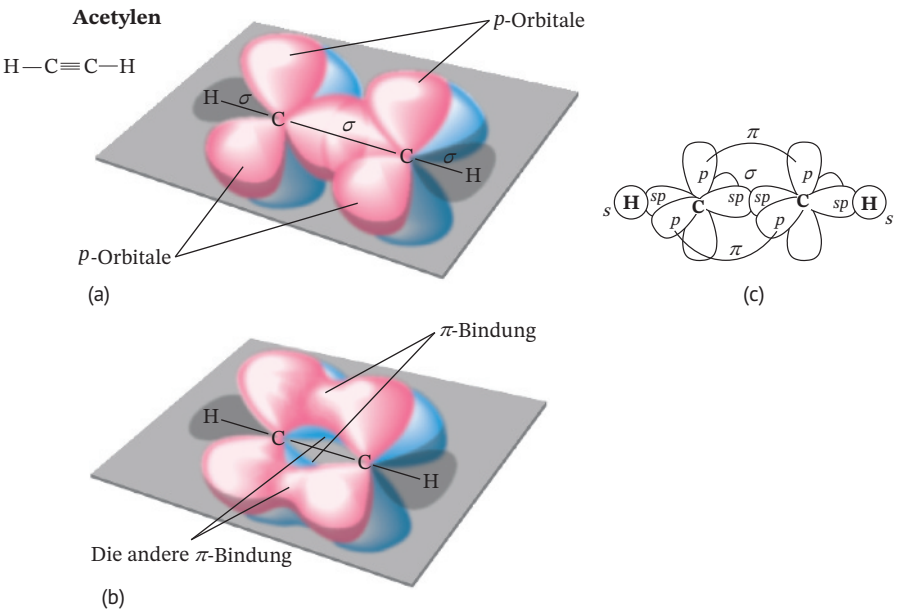
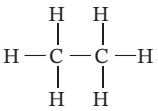
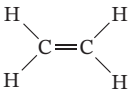


Abb. 1.22 Die kovalenten Bindungen in Ethin (Acetylen). (a) Darstellung des σ-Bindungsgerüsts mit nicht-überlappenden 2*p*-Atomorbitalen, (b) Ausbildung der beiden π-Bindungen durch Überlappung der beiden Paare paralleler 2*p*-Atomorbitale und (c) Darstellung von Ethin unter Berücksichtigung aller Bindungen und Orbitale.

In Tab. 1.8 ist zusammengefasst, wie die Anzahl der Bindungspartner an C-Atomen, die Orbitalhybridisierungen und die vorliegenden Bindungstypen miteinander zusammenhängen.

Tab. 1.8 Kovalente Bindungen an Kohlenstoffatomen.

Bindungspartner am C-Atom	Hybridisierung	Bindungswinkel	Bindungstypen	Beispiel	Name
4	sp^3	109.5°	vier σ-Bindungen		Ethan
3	sp^2	120°	drei σ-Bindungen und eine π-Bindung		Ethen
2	sp	180°	zwei σ- und zwei π-Bindungen		Ethin

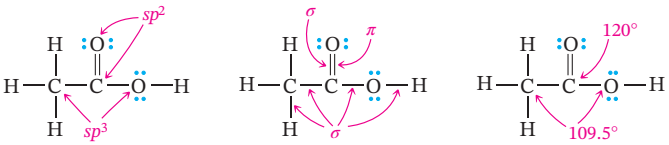
Beispiel 1.12 Beschreiben Sie die Bindung in Essigsäure (CH_3COOH) mit allen beteiligten Orbitalen und geben Sie die zu erwartenden Bindungswinkel an.

Vorgehensweise

Zeichnen Sie zunächst eine Lewis-Formel der Essigsäure und bestimmen Sie dann, wie viele Bereiche erhöhter Elektronendichte es um jedes Atom gibt.

Lösung

Im Folgenden sind drei identische Lewis-Formeln abgebildet. Die Beschriftungen der ersten Struktur geben die Hybridisierungen der Atome an. Die Beschriftungen der zweiten Struktur bezeichnen die jeweiligen Bindungstypen, also entweder σ oder π. Die Beschriftungen der dritten Struktur geben an, welche Bindungswinkel nach dem VSEPR-Modell um die jeweiligen Atome zu erwarten sind.



Siehe Aufgabe 1.30. ◢

1.7 Was sind funktionelle Gruppen?

Chemiker haben mittlerweile mehr als 100 Millionen organische Verbindungen entdeckt oder synthetisiert! Es wäre völlig aussichtslos, die physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser ungeheuren Zahl von Verbindungen besprechen oder lernen zu wollen. Glücklicherweise ist das Studium der Organischen Chemie keineswegs eine so überwältigende Aufgabe, wie man hieraus vielleicht ableiten könnte. Auch wenn organische Verbindungen eine Vielzahl chemischer Reaktionen eingehen können – in einer chemischen Reaktion werden typischerweise nur bestimmte Strukturbereiche verändert. Den Teil einer organischen Verbindung, der eine chemische Reaktion eingeht, bezeichnet man als **funktionelle Gruppe**; sie begründet die charakteristischen physikalischen und chemischen Eigenschaften der entsprechenden Verbindung. Wir werden sehen, dass eine bestimmte funktionelle Gruppe – egal, in welcher organischen Verbindung sie vorliegt – immer die gleichen Typen chemischer Reaktionen eingeht. Man muss also gar nicht die chemischen Reaktionen von über 100 Millionen bekannten organischen Verbindungen kennen – nicht einmal ansatzweise! Stattdessen müssen wir nur die wichtigsten Typen funktioneller Gruppen und deren chemische Reaktionen kennen.

Tab. 1.9 Sieben häufig vorkommende funktionelle Gruppen.

Funktionelle Gruppe	Name der Gruppe	Stoffklasse	Beispiel	Name der Beispielverbindung
–OH	Hydroxy	Alkohole	CH_3CH_2OH	Ethanol
$-NH_2$	Amino	Amine	$CH_3CH_2NH_2$	Ethanamin
$-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-H$	Carbonyl	Aldehyde	$CH_3\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}H$	Ethanal
$-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-$	Carbonyl	Ketone	$CH_3\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}CH_3$	Aceton
$-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OH$	Carboxy	Carbonsäuren	$CH_3\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}OH$	Essigsäure
$-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-$	Carboxy	Ester	$CH_3\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}OCH_3$	Essigsäureethylester
$-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-\underset{\underset{\displaystyle H}{\|}}{N}-$	Carbamoyl	Amide	$CH_3\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}NH_2$	Acetamid

Funktionelle Gruppen sind auch insofern von Bedeutung, als sie die Einheiten darstellen, nach denen wir die organischen Verbindungen in Substanzklassen unterteilen. So ordnen wir Verbindungen, die eine OH-Gruppe (Hydroxygruppe) gebunden an ein tetraedrisches (sp^3-hybridisiertes) Kohlenstoffatom enthalten, in die Substanzklasse der Alkohole ein und Verbindungen, die eine COOH-Gruppe (Carboxygruppe) enthalten, in die Gruppe der Carbonsäuren. Tabelle 1.9 zeigt sieben der wichtigsten funktionellen Gruppen. Eine vollständige Liste der in diesem Lehrbuch näher besprochenen funktionellen Gruppen findet sich im Anhang.

Für den Moment wollen wir aber unsere Bemühungen darauf beschränken, entsprechende Strukturen zu erkennen. Wir konzentrieren uns also darauf, diese sieben funktionellen Gruppen zu erkennen, wenn wir sie sehen, und korrekte Strukturformeln der entsprechenden Stoffklassen zu zeichnen.

Zu guter Letzt sind funktionelle Gruppen auch die Grundlage für die Benennung organischer Verbindungen. Im günstigsten Fall sollte jede der über 100 Millionen organischen Verbindungen einen eindeutigen Namen haben, der sie von allen anderen Verbindungen unterscheidet.

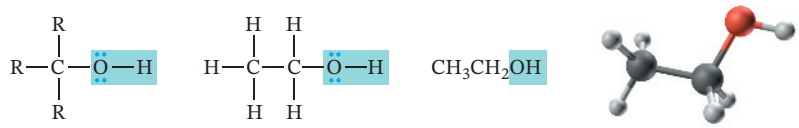
Zusammenfassend lässt sich also über funktionelle Gruppen sagen:

- Sie sind die Positionen in Molekülen, an denen chemische Reaktionen stattfinden. Eine bestimmte funktionelle Gruppe wird, egal in welcher Verbindung sie vorliegt, die gleichen Typen chemischer Reaktionen eingehen.
- Sie bestimmen häufig die physikalischen Eigenschaften einer Verbindung.
- Sie sind die Merkmale, nach denen wir organische Verbindungen in Substanzklassen unterteilen.
- Sie sind die Basis für die Benennung (Nomenklatur) organischer Verbindungen.

1.7.1 Alkohole

Die funktionelle Gruppe eines **Alkohols** ist die an ein tetraedrisches (sp^3-hybridisiertes) Kohlenstoffatom gebundene **OH-Gruppe (Hydroxygruppe)**. In der im Folgenden angegebenen allgemeinen Strukturformel nutzen wir das Symbol R, um entweder ein Wasserstoffatom oder eine Kohlenwasserstoffgruppe (Alkylgruppe) zu bezeich-

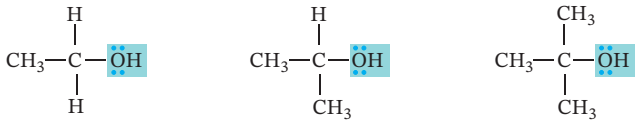
nen. Wichtig ist vor allem, dass die OH-Gruppe an ein *tetraedrisches* Kohlenstoffatom gebunden ist:



funktionelle Gruppe (R = H oder eine Kohlenstoffgruppe) | Strukturformel | Halbstrukturformel

Die links neben dem Kugel-Stab-Modell abgebildete Darstellung des Alkohols ist eine **Halbstrukturformel** (CH_3CH_2OH). In dieser Halbstrukturformel steht CH_3 für ein Kohlenstoffatom mit drei daran gebundenen Wasserstoffatomen, CH_2 für ein Kohlenstoffatom mit zwei daran gebundenen Wasserstoffatomen und CH für ein Kohlenstoffatom, das nur eine Bindung zu einem Wasserstoffatom besitzt. In einer Halbstrukturformel werden die freien Elektronenpaare für gewöhnlich nicht dargestellt.

Alkohole lassen sich in **primäre**, **sekundäre** und **tertiäre** Alkohole unterteilen, je nachdem, wie viele weitere Kohlenstoffatome an das Kohlenstoffatom mit der OH-Gruppe gebunden sind:



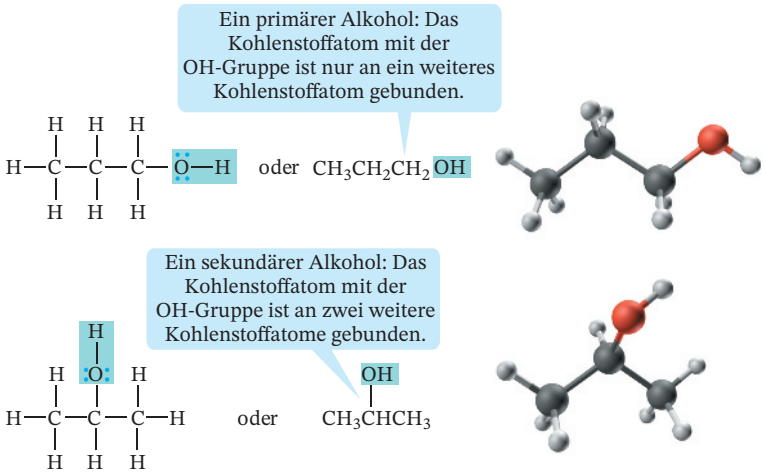
ein primärer Alkohol | ein sekundärer Alkohol | ein tertiärer Alkohol

Beispiel 1.13 Zeichnen Sie Halbstrukturformeln für die zwei Alkohole mit der Summenformel C_3H_8O. Handelt es sich um primäre, sekundäre oder tertiäre Alkohole?

Vorgehensweise

Zeichnen Sie zunächst die drei Kohlenstoffatome in einer Kette und fügen Sie die OH-Gruppe (die Hydroxygruppe) entweder an einem endständigen oder am mittleren Kohlenstoffatom an. Vervollständigen Sie beide Strukturformeln, indem Sie die restlichen sieben Wasserstoffatome so hinzufügen, dass jedes Kohlenstoffatom vier Bindungen besitzt.

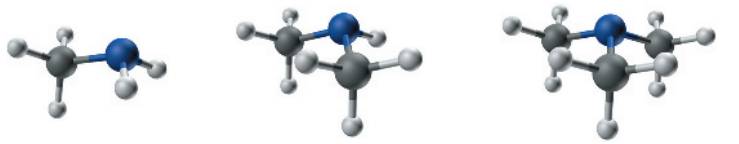
Lösung



Siehe Aufgaben 1.31, 1.35, 1.36 und 1.38.

1.7.2 Amine

Die funktionelle Gruppe der Amine ist die **Aminogruppe** – ein sp^3-hybridisiertes Stickstoffatom, das an ein, zwei oder drei Kohlenstoffatome gebunden ist. In einem **primären Amin** ist das Stickstoffatom an ein Kohlenstoffatom gebunden. In einem **sekundären Amin** ist es an zwei, in einem **tertiären Amin** an drei Kohlenstoffatome gebunden. Die Strukturformeln der zweiten und dritten Beispielverbindung kann man wie gezeigt abkürzen, in dem man die CH_3-Gruppen zusammenfasst und $(CH_3)_2NH$ bzw. $(CH_3)_3N$ schreibt.



$CH_3\ddot{N}H_2$ | $CH_3\ddot{N}H(CH_3)$ oder $(CH_3)_2\ddot{N}H$ | $CH_3\ddot{N}(CH_3)CH_3$ oder $(CH_3)_3\ddot{N}$

Methylamin (ein primäres Amin) | Dimethylamin (ein sekundäres Amin) | Trimethylamin (ein tertiäres Amin)

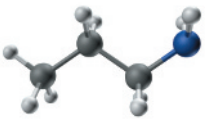
Beispiel 1.14 Zeichnen Sie Halbstrukturformeln für die beiden primären Amine mit der Summenformel C_3H_9N.

Vorgehensweise

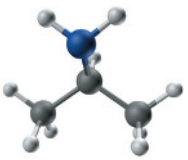
Ein primäres Amin enthält ein Stickstoffatom, der an zwei Wasserstoffatome und ein Kohlenstoffatom gebunden ist. Für die Bindung des Stickstoffatoms an eine aus drei Kohlenstoffatomen bestehende Kette gibt es zwei Möglichkeiten. Vervollständigen Sie abschließend beide Strukturformeln, indem Sie die sieben Wasserstoffatome so ergänzen, dass jedes Kohlenstoffatom vier Bindungen aufweist.

Lösung

$CH_3CH_2CH_2NH_2$



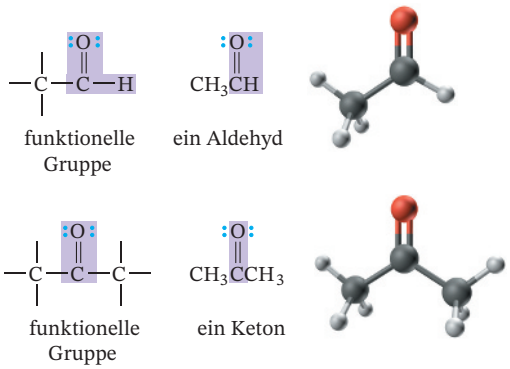
$CH_3CH(NH_2)CH_3$



Siehe Aufgaben 1.32, 1.35, 1.36 und 1.38. ◢

1.7.3 Aldehyde und Ketone

Sowohl Aldehyde als auch Ketone enthalten eine **Carbonylgruppe (C=O-Gruppe)**. Die funktionelle Gruppe eines **Aldehyds** ist eine Carbonylgruppe, deren Kohlenstoffatom noch mit einem Wasserstoffatom verbunden ist. Im Formaldehyd (CH_2O), dem einfachsten Aldehyd, ist die Carbonylgruppe sogar mit zwei Wasserstoffatomen verbunden. In einer Halbstrukturformel kann man die Aldehydgruppe entweder mit einer explizit gezeigten Doppelbindung als –CH=O zeichnen oder mit –CHO abkürzen. Die funktionelle Gruppe eines **Ketons** ist eine mit zwei Kohlenstoffatomen verbundene Carbonylgruppe.

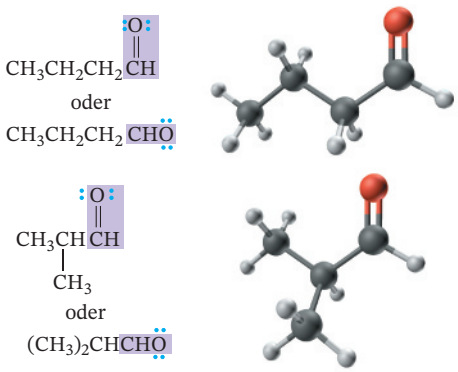


Beispiel 1.15 Zeichnen Sie Halbstrukturformeln für die zwei Aldehyde mit der Summenformel C_4H_8O.

Vorgehensweise

Zeichnen Sie zunächst die funktionelle Gruppe eines Aldehyds und ergänzen Sie die verbleibenden Kohlenstoffatome, die in diesem Fall auf zwei verschiedene Arten verknüpft sein können. Ergänzen Sie die verbleibenden sieben Wasserstoffatome so, dass jedes Kohlenstoffatom vier Bindungen besitzt. Beachten Sie, dass die Aldehydgruppe entweder mit einer explizit gezeichneten Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung (C=O) oder abgekürzt als −CHO geschrieben werden kann.

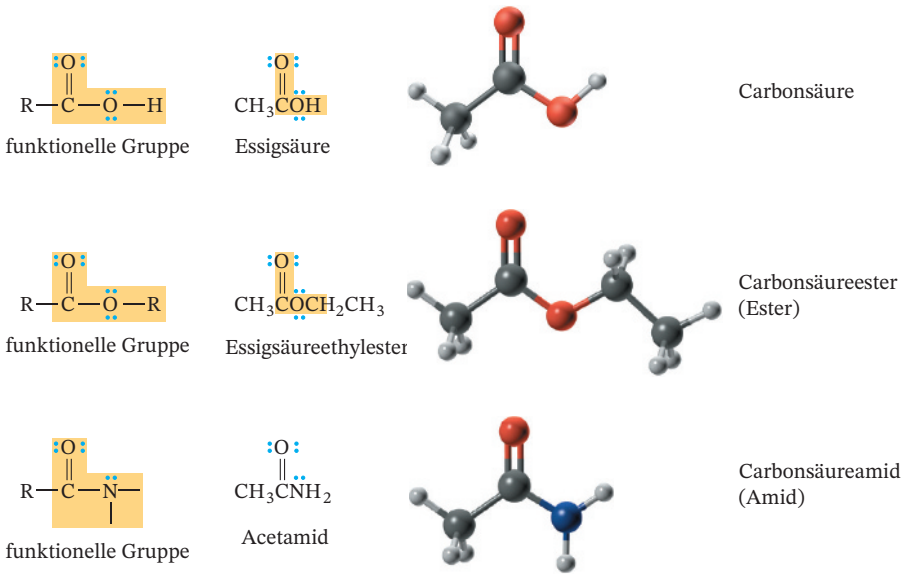
Lösung



Siehe Aufgaben 1.33, 1.35, 1.36 und 1.38. ◢

1.7.4 Carbonsäuren, Carbonsäureester und Carbonsäureamide

Die funktionelle Gruppe einer **Carbonsäure** ist eine **COOH-Gruppe** (**Carboxygruppe**: *Carb*onyl + Hydr*oxy*). In einem **Carbonsäureester**, oft kurz auch als Ester bezeichnet, ist die OH-Gruppe durch eine OR-Gruppe ersetzt und in einem **Carbonsäureamid** (oft kurz auch als Amid bezeichnet) ist die OH-Gruppe durch eine NH_2-, NHR- oder NR_2-Gruppe ersetzt, wobei R jeweils für eine Kohlenstoffgruppe steht.

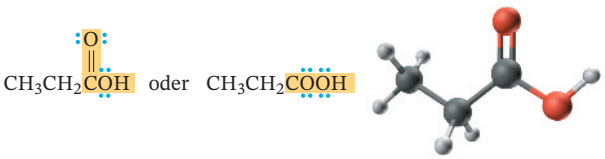


Beispiel 1.16 Zeichnen Sie eine Halbstrukturformel für die einzige Carbonsäure mit der Summenformel $C_3H_6O_2$.

Vorgehensweise

Zeichnen Sie zunächst die Carboxygruppe und fügen Sie die beiden verbleibenden Kohlenstoffatome an. Ergänzen Sie die Kohlenstoffatome so um die fünf übrigen Wasserstoffatome, dass jedes Kohlenstoffatom vier Bindungen aufweist.

Lösung



Siehe Aufgaben 1.34–1.36 und 1.38. ◢

Zusammenfassung

1.1 Wie kann man die elektronische Struktur von Atomen beschreiben?

- Ein Atom besteht aus einem kleinen, dichten Atomkern und Elektronen, die sich um den Kern in Bereichen aufhalten, die man **Schalen** nennt.
- Jede Schale kann bis zu $2n^2$ Elektronen enthalten, wobei n die Nummer der Schale ist. Jede Schale ist in räumliche Bereiche unterteilt, die man **Orbitale** nennt.
- Die erste Schale ($n = 1$) besteht aus einem einzelnen s-Orbital; sie kann $2 \times 1^2 = 2$ Elektronen aufnehmen.
- Die zweite Schale ($n = 2$) besteht aus einem s-Orbital und drei p-Orbitalen und kann $2 \times 2^2 = 8$ Elektronen aufnehmen.
- Die **Lewis-Formel** eines Elements besteht aus dem Elementsymbol umgeben von einer Anzahl an Punkten, die der Zahl der Elektronen in der **Valenzschale** entspricht.

1.2 Was ist das Lewis-Bindungskonzept?

- Nach dem **Lewis-Bindungskonzept** verbinden sich Atome so, dass jedes beteiligte Atom eine vollständige Valenzschale mit einer Elektronenkonfiguration erhält, die der des im Periodensystem nächstgelegenen Edelgases entspricht.
- Atome, die Elektronen abgeben, damit sie eine vollständige Valenzschale erreichen, werden zu **Kationen**, Atome, die Elektronen aufnehmen, damit sie eine vollständige Valenzschale erreichen, werden zu **Anionen**.
- Eine **ionische Bindung** ist eine chemische Bindung, die durch anziehende Kräfte zwischen Anionen und Kationen zustande kommt.
- Eine **kovalente Bindung** ist eine chemische Bindung, die durch gemeinsame Nutzung eines oder mehrerer Elektronenpaare entsteht.
- Das Streben der Hauptgruppenelemente nach einer äußeren Schale mit acht **Valenzelektronen** nennt man **Oktettregel**.
- **Elektronegativität** ist ein Maß dafür, mit welcher Kraft ein Atom ein Elektron in einer Bindung mit einem anderen Atom zu sich heranzieht. Die Elektronegativität nimmt im Periodensystem von links nach rechts und von unten nach oben zu.
- Eine **Lewis-Formel** eines Moleküls oder Ions muss (1) die richtige Verknüpfung der Atome zeigen, (2) die richtige Anzahl an Valenzelektronen enthalten, (3) nicht mehr als zwei Elektronen in der Valenzschale von Wasserstoffatomen und (4) nicht mehr als acht Elektronen in der Valenzschale von Elementen der zweiten Periode aufweisen sowie (5) alle Formalladungen zeigen.
- Eine **Formalladung** ist die Ladung, die man einem Atom in einem Molekül oder mehratomigen Ion zuweist.

1.3 Wie kann man Bindungswinkel und Molekülstrukturen vorhersagen?

- Das **VSEPR-Modell (Valenzschalen-Elektronenpaarabstoßung)** sagt Bindungswinkel von 109.5° für Atome voraus, die von vier Bereichen erhöhter Elektronendichte umgeben sind, Bindungswinkel von 120° für Atome, die von drei Bereichen erhöhter Elektronendichte umgeben sind, und Bindungswinkel von 180° für Atome, die von zwei Bereichen erhöhter Elektronendichte umgeben sind.
- Zu den am häufigsten auftretenden Geometrien kleiner Moleküle gehören die **tetraedrische**, die **pyramidale**, die **lineare** und die **gewinkelte** Anordnung.

1.4 Wie kann man vorhersagen, ob eine Verbindung polar oder unpolar ist?

- Als grobe Richtschnur können wir eine kovalente Bindung als **unpolare kovalente Bindung** bezeichnen, wenn die Differenz der Elektronegativitäten der miteinander verbundenen Atome kleiner als 0.5 ist.
- Eine kovalente Bindung ist eine **polare kovalente Bindung**, wenn die Elektronegativitätsdifferenz der gebundenen Atome zwischen 0.5 und 1.9 liegt. In einer polaren kovalenten Bindung trägt das elektronegativere Atom eine negative Partialladung ($\delta-$) und das weniger elektronegative Atom eine positive Partialladung ($\delta+$).
- Eine Verbindung ist polar, wenn die Vektorsumme der **Bindungsdipole** ungleich null ist.
- Eine Verbindung ist unpolar, wenn sie entweder (1) nur aus unpolaren Bindungen aufgebaut ist oder (2) zwar polare Bindungen enthält, die Vektorsumme aller Bindungsdipole aber null ist (d. h. wenn die Bindungsdipole einander kompensieren).

1.5 Was ist Mesomerie?

- Nach der **Resonanztheorie** wird ein Molekül oder Ion, das sich nicht angemessen durch eine Lewis-Formel darstellen lässt, durch eine oder mehrere **mesomere Grenzformeln** dargestellt; das reale Molekül bzw. das reale Ion wird dann als **Resonanzhybrid** aufgefasst, also als Überlagerung der verschiedenen Grenzformeln.
- Grenzformeln werden durch doppelköpfige **Mesomeriepfeile** verbunden.
- Wir verdeutlichen die Umverteilung der Valenzelektronen von einer Grenzformel zur anderen durch **Elektronenflusspfeile**. Ein Elektronenflusspfeil beginnt dort, wo die Elektronen ursprünglich dargestellt sind (an einem Atom oder in einer kovalenten Bindung), und zeigt zu ihrer neuen Position (an einem benachbarten Atom oder einer benachbarten kovalenten Bindung).
- Die Verwendung von Elektronenflusspfeilen verdeutlicht den sogenannten **Elektronenfluss**.

1.6 Was ist das Orbitalmodell der Entstehung kovalenter Bindungen?

- Die Überlappung von **Atomorbitalen** führt zur Bildung von kovalenten Bindungen.
- Je größer die Überlappung, desto stärker ist die resultierende kovalente Bindung.
- Die Kombination von Atomorbitalen nennt man **Hybridisierung** und die entstehenden Orbitale nennt man **Hybridorbitale**.
- Aus der Kombination eines 2*s*-Atomorbitals mit drei 2*p*-Atomorbitalen entstehen vier äquivalente ***sp*^{3}-Hybridorbitale**, die in Richtung der Ecken eines regulären Tetraeders zeigen und Winkel von 109.5° einschließen.
- Die Kombination eines 2*s*-Atomorbitals mit zwei 2*p*-Atomorbitalen führt zur Bildung von drei äquivalenten ***sp*^{2}-Hybridorbitalen**, die mit Winkeln von 120° zueinander in einer Ebene liegen. Die meisten C=C-, C=O- und C=N-**Doppelbindungen** sind Kombinationen einer **σ-Bindung**, gebildet durch Überlappung von *sp*^{2}-**Hybridorbitalen**, und einer **π-Bindung**, die aus der seitlichen Überlappung paralleler *p*-Atomorbitale resultiert.
- Die Kombination eines 2*s*-Atomorbitals mit einem 2*p*-Atomorbital führt zur Bildung von zwei äquivalenten ***sp*-Hybridorbitalen**, deren Achsen einen Winkel von 180° zueinander einnehmen. Alle C≡C-Dreifachbindungen sind eine Kombination aus einer σ-Bindung, gebildet durch Überlappung von *sp*-Hybridorbitalen, und zwei π-Bindungen, die aus der Überlappung von zwei Paaren paralleler *p*-Atomorbitale entstehen.
- Hybridorbitale können in **tetraedrischer**, **trigonal planarer** und **linearer** Geometrie angeordnet sein.

1.7 Was sind funktionelle Gruppen?

- **Funktionelle Gruppen** sind charakteristische strukturelle Einheiten, anhand derer wir organische Verbindungen in Substanzklassen unterteilen und die als Grundlage für die Nomenklatur dienen. Zudem sind sie die Molekülteile, an denen chemische Reaktionen stattfinden. Eine bestimmte funktionelle Gruppe, in welcher Verbindung auch immer sie vorliegt, wird stets die gleichen Typen von Reaktionen eingehen.
- Die wichtigen funktionellen Gruppen, die wir zunächst benötigen, sind
  1. die Hydroxygruppe in primären, sekundären und tertiären Alkoholen,
  2. die Aminogruppe in primären, sekundären und tertiären Aminen,
  3. die Carbonylgruppe in Aldehyden und Ketonen und
  4. die Carboxygruppe in Carbonsäuren.

Quiz

Sind die folgenden Aussagen richtig oder falsch? Hier können Sie testen, ob Sie die wichtigsten Fakten aus diesem Kapitel parat haben. Wenn Sie mit einer der Fragestellungen Probleme haben, sollten Sie den jeweiligen in Klammern angegebenen Abschnitt in diesem Kapitel noch einmal durcharbeiten, bevor Sie sich an die weiteren, meist etwas schwierigeren Aufgaben zu diesem Kapitel machen.

1. Diese Bindungen sind nach steigender Polarität geordnet: C–H < N–H < O–H (1.2).

2. Alle Atome in einer Grenzformel müssen eine vollständige Valenzschale aufweisen (1.5).

3. Ein Elektron in einem 1*s*-Orbital ist dem Kern näher als ein Elektron in einem 2*s*-Orbital (1.1).

4. σ- und π-Bindungen haben gemeinsam, dass sie durch Überlappung von Atomorbitalen zustande kommen (1.6).

5. Die Summenformel des kleinsten Aldehyds ist C_3H_6O, die des kleinsten Ketons ist ebenfalls C_3H_6O (1.7).

6. Um zu entscheiden, ob eine Verbindung polar oder unpolar ist, muss man die Polaritäten jeder kovalenten Bindung und die Geometrie (die Gestalt) des Moleküls kennen (1.4).

7. In der Grundzustands-Elektronenkonfiguration eines Atoms sind nur die energetisch niedrigsten Orbitale besetzt (1.1).

8. Wenn Elektronen mit gepaarten Spins vorliegen, dann sind die Elektronen mit ihren Spins so ausgerichtet, dass Nordpol an Nordpol und Südpol an Südpol liegt (1.1).

9. Nach dem Lewis-Bindungsmodell gehen Atome Bindungen in der Weise ein, dass jedes an einer Bindung beteiligte Atom in der Valenzschale eine Elektronenkonfiguration erwirbt, die der des Edelgases mit der nächstliegenden Ordnungszahl entspricht (1.2).

10. Ein primäres Amin enthält eine N–H-Bindung, ein sekundäres Amin enthält zwei N–H-Bindungen und ein tertiäres Amin enthält drei N–H-Bindungen (1.7).

11. Alle Bindungswinkel in den Grenzformeln eines Resonanzhybrids müssen identisch sein (1.5).

12. Die Elektronegativität gibt an, wie stark ein Atom die Elektronen einer Bindung zu einem anderen Atom zu sich zieht (1.2).

13. Ein Orbital kann höchstens zwei Elektronen mit gepaarten Spins enthalten (1.1).

14. Das im Periodensystem rechts oben stehende Fluor ist das elektronegativste Element; Wasserstoff, in der linken oberen Ecke, ist das am wenigsten elektronegative Element (1.2).

15. Ein primärer Alkohol enthält eine OH-Gruppe, ein sekundärer Alkohol enthält zwei OH-Gruppen und ein tertiärer Alkohol enthält drei OH-Gruppen (1.7).

16. H_2O und NH_3 sind polare Verbindungen; CH_4 ist unpolar (1.4).

17. Alle Grenzformeln eines Resonanzhybrids müssen die gleiche Anzahl an Valenzelektronen aufweisen (1.5).

18. Eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung entsteht durch Überlappung von sp^2-Hybridorbitalen und eine Dreifachbindung entsteht durch Überlappung von sp^3-Hybridorbitalen (1.6).

19. Die funktionellen Gruppen eines Alkohols, eines Aldehyds und eines Ketons haben gemeinsam, dass sie jeweils ein einziges Sauerstoffatom enthalten (1.7).

20. In einer Einfachbindung teilen sich zwei Atome ein Elektronenpaar; in einer Doppelbindung teilen sie sich zwei Elektronenpaare und in einer Dreifachbindung teilen sie sich drei Elektronenpaare (1.2).

21. Die Lewis-Formel des Ethens (C_2H_4) muss acht Valenzelektronen enthalten (1.2).

22. VSEPR steht für Valenzschalen-Elektronenpaarabstoßung (engl.: *valence shell electron pair repulsion*) (1.3).

23. Zur Vorhersage von Bindungswinkeln der kovalenten Bindungen um ein Zentralatom werden nach dem VSEPR-Modell nur die Bindungselektronenpaare (die Elektronenpaare, die zur Bildung kovalenter Bindungen genutzt werden) berücksichtigt (1.3).

24. Ein *sp*-Hybridorbital kann maximal vier Elektronen enthalten, ein sp^2-Hybridorbital kann maximal sechs Elektronen und ein sp^3-Hybridorbital kann maximal acht Elektronen enthalten (1.6).

25. Die drei 2*p*-Orbitale sind parallel zueinander ausgerichtet (1.1).

26. Bei einer Verbindung mit der Summenformel C_3H_6O kann es sich um einen Aldehyd, ein Keton oder um eine Carbonsäure handeln (1.7).

27. Dichlormethan (CH_2Cl_2) ist polar, aber Tetrachlormethan (CCl_4) ist unpolar (1.4).

28. Eine kovalente Bindung wird zwischen Atomen gebildet, deren Elektronegativitätsunterschied kleiner als 1.9 ist (1.2).

29. Jedes Hauptenergieniveau kann zwei Elektronen enthalten (1.1).

30. Atome, die Elektronen gemeinsam nutzen, um dadurch zu gefüllten Valenzschalen zu gelangen, bilden kovalente Bindungen (1.2).

31. Bei der Konstruktion von Hybridorbitalen entspricht die Anzahl der gebildeten Hybridorbitale der Anzahl der zur Hybridisierung genutzten Atomorbitale (1.6).

32. Wenn der Elektronegativitätsunterschied zwischen zwei Atomen null ist (wenn sie identische Elektronegativitäten haben), können die Atome keine kovalente Bindung ausbilden (1.2).

33. Eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung ist die Kombination einer σ-Bindung und zweier π-Bindungen (1.6).

34. Ein *s*-Orbital hat eine kugelförmige Gestalt, wobei der Atomkern den Mittelpunkt der Kugel bildet (1.1).

35. Eine funktionelle Gruppe ist eine Gruppe von Atomen in einer organischen Verbindung, die vorhersagbar bestimmte Reaktionstypen eingehen (1.7).

36. In einer polaren kovalenten Bindung trägt das elektronegativere Atom eine negative Partialladung ($\delta-$) und das weniger elektronegative Atome eine positive ($\delta+$) (1.2).

37. Die Elektronegativität hängt sowohl von der Kernladung als auch von der Entfernung der Valenzelektronen vom Kern ab (1.2).

38. Es gibt zwei Alkohole mit der Summenformel C_3H_8O (1.7).

39. Jedes $2p$-Orbital ist hantelförmig mit dem Kern im Zentrum der Hantel (1.1).

40. Atome, die Elektronen abgeben, damit sie eine gefüllte Valenzschale erlangen, werden zu Kationen; sie können ionische Bindungen mit Anionen eingehen (1.1).

41. Es gibt drei Amine mit der Summenformel C_3H_9N (1.7).

Ausführliche Erklärungen zu vielen dieser Antworten finden sich im Arbeitsbuch.

Antworten: (1) R (2) F (3) R (4) R (5) F (6) R (7) R (8) F (9) R (10) F (11) R (12) R (13) R (14) F (15) F (16) R (17) R (18) F (19) R (20) R (21) F (22) R (23) F (24) F (25) F (26) F (27) R (28) R (29) F (30) R (31) R (32) F (33) R (34) R (35) R (36) R (37) F (38) R (39) R (40) R (41) F

Aufgaben

Die elektronische Struktur von Atomen

1.1 Ermitteln und vergleichen Sie in jeder Teilaufgabe die Grundzustands-Elektronenkonfigurationen der beiden Elemente. Was kann man über die äußersten Schalen jedes Elementpaares sagen? (Siehe Beispielaufgabe 1.1)

(a) Kohlenstoff und Silicium
(b) Sauerstoff und Schwefel
(c) Stickstoff und Phosphor

1.2 Ermitteln Sie die Grundzustands-Elektronenkonfigurationen der folgenden Ionen. (Siehe Beispielaufgabe 1.1)

(a) Na^+
(b) Cl^-
(c) Mg^{2+}
(d) H^+
(e) H^-
(f) K^+
(g) Br^+
(h) Li^+

1.3 Welchen Elementen lassen sich die folgenden Grundzustands-Elektronenkonfigurationen zuordnen? (Siehe Beispielaufgabe 1.1)

(a) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$
(b) $1s^2 2s^2 2p^4$
(c) $[He]2s^2 2p^2$
(d) $[Ne]3s^2 3p^5$

1.4 Definieren Sie die Begriffe *Valenzschale* und *Valenzelektronen*. Warum sind die Valenzelektronen für die Bindungsbildung von größerer Bedeutung als die anderen Elektronen?

1.5 Wie viele Elektronen befinden sich in der Valenzschale der folgenden Elemente? (Siehe Beispielaufgabe 1.2)

(a) Kohlenstoff
(b) Stickstoff
(c) Chlor
(d) Aluminium
(e) Sauerstoff
(f) Silicium

1.6 Wie viele Elektronen befinden sich in den Valenzschalen der folgenden Ionen? (Siehe Beispielaufgabe 1.2)

(a) H^+
(b) H^-
(c) F^-
(d) Cl^+
(e) S^{2-}

Das Lewis-Bindungskonzept

1.7 Zeigen Sie, dass die Aufnahme von zwei Elektronen durch das Schwefelatom unter Bildung eines Sulfid-Ions zu einem stabilen Oktett führt. (Siehe Beispielaufgabe 1.2)

$$S + 2e^- \longrightarrow S^{2-}$$

1.8 Welches der beiden Elemente in den folgenden Paaren hat gemäß seiner relativen Position im Periodensystem jeweils die größere Elektronegativität? (Siehe Beispielaufgabe 1.3)

(a) Lithium oder Kalium
(b) Stickstoff oder Phosphor
(c) Kohlenstoff oder Silicium
(d) Sauerstoff oder Phosphor
(e) Sauerstoff oder Silicium

1.9 Sind die folgenden Bindungen unpolar kovalent, polar kovalent oder ionisch? (Siehe Beispielaufgabe 1.4)
(a) S–H
(b) P–H
(c) C–F
(d) C–Cl

1.10 Geben Sie für die folgenden polaren kovalenten Bindungen die Polarisationsrichtung an, indem sie die Bindungsdipole durch Dipolpfeile verdeutlichen und die Symbole $\delta-$ und $\delta+$ ergänzen. (Siehe Beispielaufgabe 1.5)
(a) C–N
(b) N–O
(c) C–Cl

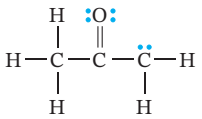
1.11 Zeichnen Sie die Lewis-Formeln mit allen Valenzelektronen für die folgenden Verbindungen. (Siehe Beispielaufgabe 1.6)
(a) C_2H_6
(b) CS_2
(c) HCN
(d) HCHO

1.12 Zeichnen Sie die Lewis-Formeln für die folgenden Ionen und geben Sie an, welches Atom jeweils die Formalladung trägt. (Siehe Beispielaufgabe 1.7)
(a) $CH_3NH_3^+$
(b) CH_3^+

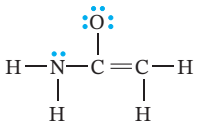
1.13 Zeichnen Sie Lewis-Formeln für die folgenden Verbindungen und geben Sie auch die Valenzelektronen an (keine der Verbindungen enthält einen Ring). (Siehe Beispielaufgabe 1.6)
(a) Wasserstoffperoxid, H_2O_2
(b) Hydrazin, N_2H_4
(c) Methanol, CH_3OH
(d) Methanthiol, CH_3SH
(e) Methanamin, CH_3NH_2
(f) Chlormethan, CH_3Cl
(g) Dimethylether, CH_3OCH_3
(h) Ethan, C_2H_6
(i) Ethen, C_2H_4
(j) Ethin, C_2H_2
(k) Kohlendioxid, CO_2
(l) Formaldehyd, CH_2O
(m) Aceton, CH_3COCH_3
(n) Kohlensäure, H_2CO_3
(o) Essigsäure, CH_3COOH

1.14 Zeichnen Sie Lewis-Formeln der folgenden Ionen. (Siehe Beispielaufgabe 1.6)
(a) Hydrogencarbonat, HCO_3^-
(b) Carbonat, CO_3^{2-}
(c) Acetat, CH_3COO^-
(d) Chlorid, Cl^-

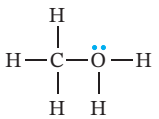
1.15 In den folgenden Lewis-Formeln sind alle Valenzelektronen angegeben. Fügen Sie wo nötig die entsprechenden Formalladungen ein. (Siehe Beispielaufgabe 1.7)
(a)



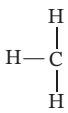
(b)



(c)



(d)



1.16 Jede der folgenden Verbindungen enthält sowohl ionische als auch kovalente Bindungen. Zeichen Sie jeweils eine Lewis-Formel und machen Sie ionische Bindungen durch Ladungen und kovalente Bindungen durch Bindungsstriche kenntlich. (Siehe Beispielaufgabe 1.7)
(a) NaOH
(b) $NaHCO_3$
(c) NH_4Cl
(d) CH_3COONa
(e) CH_3ONa
(f) KCN

Polarität kovalenter Bindungen

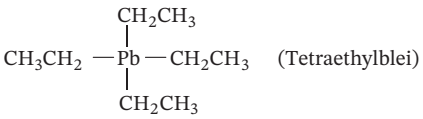
1.17 Warum hat Fluor, das Element rechts oben im Periodensystem, die größte Elektronegativität aller Elemente?

1.18 Ordnen Sie die folgenden kovalenten Bindungen jeweils nach steigender Polarität:
(a) C–H, O–H, N–H
(b) C–H, C–Cl, C–I
(c) C–C, C–O, C–N
(d) C–Li, C–Hg, C–Mg

1.19 Welche Bindung weist in den folgenden Verbindungen jeweils die größte Polarität auf?
(a) $HSCH_2CH_2OH$
(b) $CHCl_2F$
(c) $HOCH_2CH_2NH_2$
(d) CH_3OCH_2OH
(e) HOCl
(f) CH_3NHCHO

1.20 Geben Sie für die Kohlenstoff-Metall-Bindungen der folgenden metallorganischen Verbindungen jeweils an, ob es sich um eine unpolar kovalente, eine polar kovalente oder eine ionische Bindung handelt. Geben Sie für die polar kovalenten Bindungen die Polarisationsrichtung durch Angabe der Partialladungen $\delta+$ und $\delta-$ an. (Siehe Beispielaufgabe 1.5)

(a)

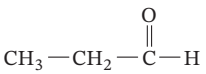


(b) $CH_3{-}Mg{-}Cl$ (Methylmagnesiumchlorid)
(c) $CH_3{-}Hg{-}CH_3$ (Dimethylquecksilber)

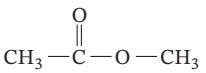
Bindungswinkel und Molekülstruktur

1.21 Welche Bindungswinkel liegen in den folgenden Verbindungen vor? (Siehe Beispielaufgabe 1.8)
(a) CH_3OH
(b) CH_2Cl_2
(c) H_2CO_3 (Kohlensäure)

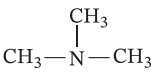
1.22 Machen Sie mithilfe des VSEPR-Modells für die folgenden Verbindungen eine Aussage über die Bindungswinkel um die Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffatome. (*Hinweis:* Zeichnen Sie zur Vervollständigung der Valenzschalen um die Atome wo nötig zunächst die freien Elektronenpaare ein und machen Sie dann Ihre Voraussagen zu den Bindungswinkeln.) (Siehe Beispielaufgabe 1.8)
(a) $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}OH$
(b)



(c) $CH_2{-}CH{=}CH_2$
(d) $CH_3{-}C{\equiv}C{-}CH_3$
(e)



(f)



Polare und unpolare Verbindungen

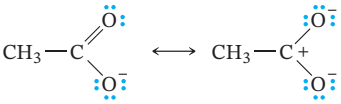
1.23 Sowohl Kohlendioxid (CO_2) als auch Schwefeldioxid (SO_2) sind dreiatomige Verbindungen. Begründen Sie, warum Kohlendioxid eine unpolare, Schwefeldioxid aber eine polare Verbindung ist. (Siehe Beispielaufgabe 1.9)

1.24 Aus Tetrafluorethylen (C_2F_4) kann das meist als Teflon bezeichnete Polymer Polytetrafluorethylen hergestellt werden. Machen Sie einen Strukturvorschlag für das unpolare Monomer Tetrafluorethylen.

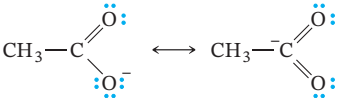
Grenzformeln

1.25 Welche dieser Paare von Grenzformeln sind korrekte Darstellungen? (Siehe Beispielaufgabe 1.10)

(a)

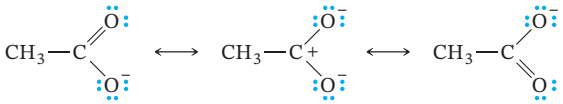


(b)



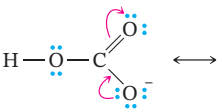
(c)

1.26 Zeichnen Sie Elektronenflusspfeile, um die Umverteilung der Valenzelektronen von Grenzformel (a) zu (b) und von (b) zu (c) anzudeuten. Geben Sie zudem an, durch welche Elektronenflusspfeile der Übergang von (a) nach (c) angegeben werden kann, ohne über (b) zu gehen. (Siehe Beispielaufgabe 1.11)

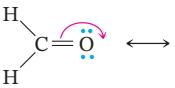


1.27 Zeichnen Sie die sich aus den Elektronenflusspfeilen ergebenden Grenzformeln. Vergessen Sie gegebenenfalls die Formalladungen nicht. (Siehe Beispielaufgabe 1.11)

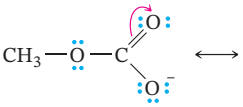
(a)



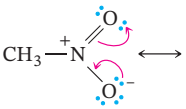
(b)



(c)



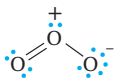
(d)



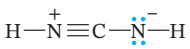
1.28 Geben Sie mithilfe des VSEPR-Modells für jede Grenzformel in Aufgabe 1.27 die Bindungswinkel um die Kohlenstoffatome an. Welche Unterschiede in den Bindungswinkeln gibt es zwischen den Grenzformeln eines Resonanzhybrids?

1.29 Zeichnen Sie weitere korrekte Grenzformeln für die folgenden Verbindungen. (Siehe Beispielaufgabe 1.11)

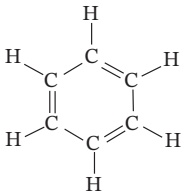
(a)



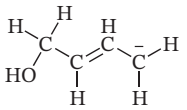
(b)



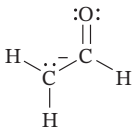
(c)



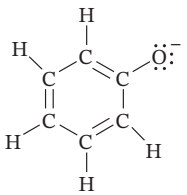
(d)



(e)



(f)



Hybridisierung von Atomorbitalen

1.30 Beschreiben Sie die Bindungsverhältnisse in den folgenden Verbindungen mit allen beteiligten Orbitalen und geben Sie die zu erwartenden Bindungswinkel an. (Siehe Beispielaufgabe 1.12)

(a) $CH_3CH{=}CH_2$

(b) CH_3NH_2

Funktionelle Gruppen

1.31 Zeichnen Sie Halbstrukturformeln für die vier Alkohole mit der Summenformel $C_4H_{10}O$. Handelt es sich jeweils um einen primären, sekundären oder tertiären Alkohol? (Siehe Beispielaufgabe 1.13)

1.32 Zeichnen Sie Halbstrukturformeln für die drei sekundären Amine mit der Summenformel $C_4H_{11}N$. (Siehe Beispielaufgabe 1.14)

1.33 Zeichnen Sie Halbstrukturformeln für die drei Ketone mit der Summenformel $C_5H_{10}O$. (Siehe Beispielaufgabe 1.15)

1.34 Zeichnen Sie Halbstrukturformeln für die zwei Carbonsäuren und die vier Ester mit der Summenformel $C_4H_8O_2$. (Siehe Beispielaufgabe 1.16)

1.35 Zeichnen Sie Lewis-Formeln der folgenden funktionellen Gruppen. Geben Sie jeweils alle Valenzelektronen an. (Siehe Beispielaufgaben 1.13–1.16)

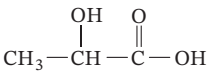
(a) Carbonylgruppe
(b) Carboxygruppe
(c) Hydroxygruppe
(d) eine primäre Aminogruppe

1.36 Geben Sie die Strukturformeln der passenden Verbindungen an. (Siehe Beispielaufgaben 1.13–1.16)

(a) einen Alkohol mit der Summenformel C_2H_6O
(b) einen Aldehyd mit der Summenformel C_3H_6O
(c) ein Keton mit der Summenformel C_3H_6O
(d) eine Carbonsäure mit der Summenformel $C_3H_6O_2$
(e) ein tertiäres Amin mit der Summenformel $C_4H_{11}N$

1.37 Bezeichnen Sie die funktionellen Gruppen der folgenden Verbindungen. (Die entsprechenden Stoffklassen werden in den angegebenen Kapiteln genauer besprochen.)

(a)

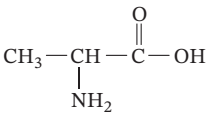


Milchsäure
(Abschnitt 21.4.1)

(b) $HO{-}CH_2{-}CH_2{-}OH$

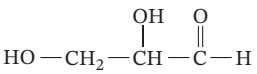
Ethylenglykol
(Abschnitt 8.2.3)

(c)



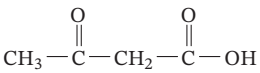
Alanin
(Abschnitt 18.2.2)

(d)



Glycerinaldehyd
(Abschnitt 17.2.1)

(e)



Acetessigsäure
(Abschnitt 13.2.2)

(f) $H_2NCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$

1,6-Hexandiamin
(Abschnitt 16.4.1)

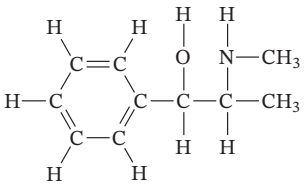
1.38 Propylenglykol ($C_3H_8O_2$) wird zur Flugzeugenteisung verwendet; es enthält einen primären und einen sekundären Alkohol. Zeichnen Sie eine Strukturformel dieser Verbindung. (Siehe Beispielaufgaben 1.13–1.16)

1.39 Ephedrin ist ein Naturstoff, der in großen Anteilen z. B. im sogenannten „Mormonentee“ enthalten ist. Es kann zu Herzinfarkten, Schlaganfällen und Herzrasen führen und ist daher z. B. in der Anwendung als Appetitzügler nicht mehr zugelassen.

(a) Welche funktionellen Gruppen liegen in Ephedrin vor?

(b) Handelt es sich bei Ephedrin eher um eine polare oder um eine unpolare Verbindung?

Ephedrin



Ausblick

1.40 Allen (C_3H_4) hat die Strukturformel $H_2C{=}C{=}CH_2$. Welche Hybridisierung hat jedes Kohlenstoffatom in dieser Struktur und welche Geometrie hat sie?

1.41 Dimethylsulfoxid, $(CH_3)_2SO$, ist ein in der organischen Chemie häufig genutztes Lösungsmittel.

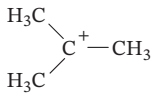
(a) Zeichnen Sie eine Lewis-Formel von Dimethylsulfoxid.

(b) Welche Geometrie hat Dimethylsulfoxid?

(c) Ist Dimethylsulfoxid eine polare oder eine unpolare Verbindung?

1.42 In Kap. 5 werden wir uns mit einer Gruppe organischer Kationen beschäftigen, die man als Carbokationen bezeichnet. Im Folgenden ist die Struktur eines Carbokations, des *tert*-Butylkations, gezeigt:

tert-Butylkation

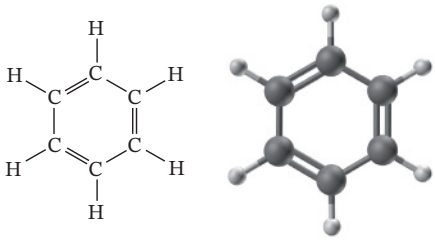


(a) Wie viele Elektronen befinden sich in der Valenzschale des Kohlenstoffatoms mit der positiven Ladung?

(b) Welche Bindungswinkel liegen an diesem Kohlenstoffatom vor?

(c) Welche Hybridisierung ergibt sich aus den in Teilaufgabe (b) abgeleiteten Bindungswinkeln?

1.43 In Kap. 9 werden wir uns mit Benzol und seinen Derivaten befassen.



(a) Welche H–C–C- und C–C–C-Winkel werden in Benzol vorliegen?

(b) Geben Sie die Hybridisierung der Kohlenstoffatome in Benzol an.

(c) Welche räumliche Gestalt hat Benzol?