

## 1.32

Berücksichtigen Sie die Regeln für die Valenzschalen-Elektronenpaar-Abstoßung (VSEPR). Zu Beginn können Sie die Geometrie der Elektronengruppe und hierüber die Hybridisierung bestimmen. Die Molekülgeometrie erkennen Sie schließlich anhand der Atomanordnung, die dieser Hybridisierung entspricht. Beachten Sie, dass Doppel- und Dreifachbindungen als einfache Elektronengruppen zählen. Ein freies Elektronenpaar, das in der einen Resonanzformel vorhanden ist, in einer anderen aber Teil einer Mehrfachbindung wird, muss sich demzufolge in einem  $p$ -Orbital befinden; hinsichtlich Hybridisierung oder geometrischer Anordnung *zählt es nicht als Elektronengruppe*.

Kurzer Hinweis: Eine einfache Methode, die Hybridisierung und damit die Geometrie um ein Atom zu bestimmen, besteht darin, die Resonanzformel zu verwenden, in der das betreffende Atom die höchste Bindungsordnung hat (dreifach  $\rightarrow$  doppel  $\rightarrow$  einfach). Achten Sie aber darauf, das Oktett um ein Atom der zweiten Reihe nicht zu überschreiten!

- Das Kohlenstoffatom hat in der ersten Resonanzformel eine Dreifachbindung und muss  $sp$ -hybridisiert sein. Es hat lineare Anordnung.
- Alle drei inneren Atome haben in mindestens einer Resonanzformel eine Doppelbindung und müssen  $sp^2$ -hybridisiert sein. Die Kohlenstoffatome sind trigonal-planar, die Geometrie am Stickstoffatom ist gewinkelt mit einem freien Elektronenpaar in einem  $sp^2$ -Orbital.
- Sowohl das C- als auch das N-Atom ist in mindestens einer Resonanzformel doppelt gebunden und muss daher  $sp^2$ -hybridisiert sein. Beide sind trigonal planar. **Anmerkung:** Vermeiden Sie einen häufigen Fehler, der darin besteht, das Stickstoffatom in den ersten beiden Resonanzformeln als an drei andere Atome gebunden und mit einem freien Elektronenpaar zu betrachten und anzunehmen, es sei  $sp^3$ -hybridisiert wie in Ammoniak,  $\text{NH}_3$ . *Diese Schlussfolgerung ist falsch!* Wie die dritte Resonanzformel zeigt, *muss* sich das freie Elektronenpaar in einem  $p$ -Orbital befinden, um zu einer  $\text{C}=\text{N}$ -Doppelbindung delokalisieren zu können.
- Das mittlere Sauerstoffatom ist in den beiden ersten Resonanzformeln doppelt gebunden. Es ist  $sp^2$ -hybridisiert mit einem freien Elektronenpaar und hat gewinkelte Anordnung.
- Alle drei Kohlenstoffatome haben in einer oder beiden Resonanzformen eine Doppelbindung. Alle sind  $sp^2$ -hybridisiert und trigonal-planar.
- $\text{ClO}_2^-$  ist das Chlorit-Ion; sein mittleres Atom, Cl, ist ein Element der dritten Reihe im Periodensystem und kann daher Oktett-Erweiterung aufweisen. Alle drei Resonanzformeln zeigen vier Elektronengruppen, was an eine tetraedrische Anordnung der Elektronengruppen mit  $sp^3$ -Hybridisierung denken lässt. Tatsächlich ist eigentliche Geometrie gewinkelt, wobei der Bindungswinkel von

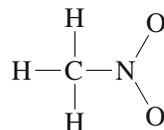
111° dem idealen Tetraederwinkel recht nahe kommt. Aus Aufgabe 1.31 wissen wir jedoch, dass die Bindungslängen für eine Beschaffenheit zwischen Einzel- und Doppelbindung sprechen. Für die erweiterten Oktetts in den beiden Resonanzformeln mit Doppelbindungen scheint die Beteiligung eines  $d$ -Orbitals am Cl-Atom erforderlich zu sein.

*Fazit:* Es ist bekannt, dass Elemente ab der dritten Periode nicht immer "die Regeln einhalten". Diese Atome sind größer, sie bilden längere Bindungen, und die Hybridisierungen, die zur Unterbringung der erweiterten Oktetts genutzt werden, sind bei Beteiligung freier Elektronenpaare nicht immer eindeutig, selbst wenn die geometrische Anordnung mit den Erwartungen der VSEPR übereinzustimmen scheint.

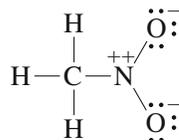
- (g) Alle drei Nichtwasserstoffatome haben zumindest einmal eine Doppelbindung, daher sind alle  $sp^2$ -hybridisiert. C und N sind trigonal-planar, am O ist die Anordnung gewinkelt mit einem freien Elektronenpaar in einem  $sp^2$ -Orbital.
- (h) Das links stehende Kohlenstoffatom hat vier Einfachbindungen, es ist  $sp^3$ -hybridisiert und tetraedrisch. Das mittlere C- und das N-Atom sind in der mittleren Struktur dreifach gebunden und demzufolge  $sp$ -hybridisiert und linear.

## 1.33

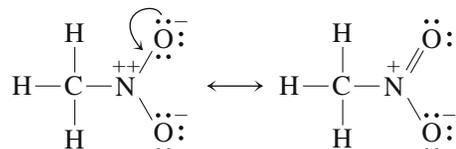
Beachten Sie vor Beginn, dass die Aufgabenstellung angibt, wie die Atome verknüpft sind: Beide Verbindungen haben zwei N–O-Bindungen, daher steht das N-Atom bei Nitromethan in der Mitte. Wir beginnen mit den  $\sigma$ -Bindungen:



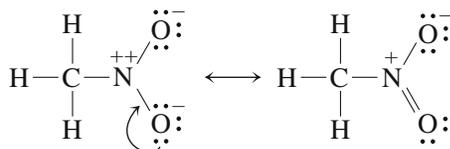
Die Valenzschalen des Kohlenstoffatoms und der Wasserstoffatome sind damit besetzt, aber dem Stickstoffatom und den Sauerstoffatomen fehlen Elektronen. Wir haben aber 24 Elektronen zur Verfügung (3 von den H-Atomen + 4 von C + 5 von N + 12 von den O-Atomen), davon sind erst 12 in den 6 Bindungen verbraucht. Wir können die übrigen 12 verwenden, um an jedes O-Atom drei freie Elektronenpaare anzufügen. Danach benennen wir die formalen Ladungen an den Atomen:



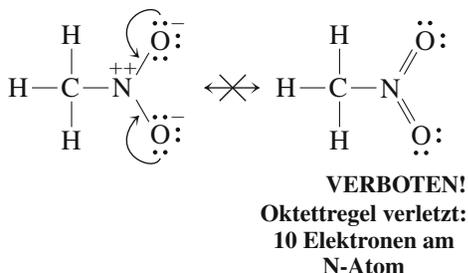
Das ist eine „erlaubte“ Lewis-Formel, wir haben keine Regeln verletzt und die O-Atome haben Oktetts erhalten, allerdings hat das N-Atom nur ein Sextett und die Ladung 2+. Lässt sich das verbessern? Wir verschieben ein Elektronenpaar vom negativen zum positiven Atom und sehen uns das Ergebnis an.



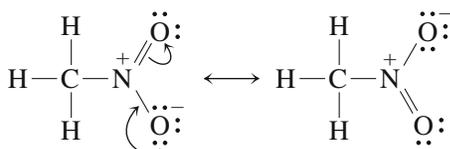
Schon besser: N hat nun ebenfalls ein Oktett. Wir hätten natürlich auch ein Elektronenpaar vom anderen Sauerstoffatom verschieben können. Das Ergebnis ist das gleiche wie eben, nur die N–O-Einfachbindung und die N=O-Doppelbindung sowie die zugehörige negative Ladung sind vertauscht:



Könnte man *zwei* Elektronenpaare zum N verschieben, eins von jedem O-Atom?  
Nein: Das würde die Oktettregel am N verletzen und zu einer verbotenen Lewis-Struktur führen:

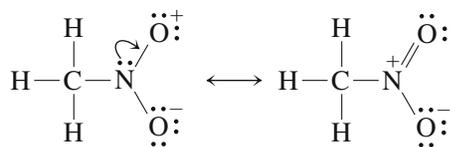


Die beiden besten Strukturen sind demnach die oben erhaltenen mit Oktetts an allen Nichtwasserstoffatomen und einem Ladungspaar. Die Pfeile darunter kennzeichnen die Verschiebung der Elektronenpaare beim Übergang von einer Struktur zur anderen:



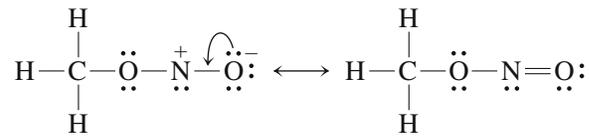
Da die beiden Formeln gleich sind, ist ihr Beitrag zum Resonanzhybrid gleich groß. Die N–O-Bindungen sind polar, wobei N die positive Gesamtladung trägt und die negative Ladung je zur Hälfte auf die beiden O-Atome verteilt ist.

Sie fragen sich vielleicht, was geschehen wäre, wenn man zu Beginn dieser Übung zunächst eins der übrigen Elektronenpaare am N-Atom platziert hätte, anstatt alle auf die Sauerstoffatome zu verteilen? Gute Frage! In unserer Ausgangsstruktur (unten, links) hätten dann das N-Atom und eins der O-Atome ein Oktett, aber das andere O-Atom hätte ein Sextett. Durch Verschieben des freien Elektronenpaares vom N- zum elektronenarmen O-Atom gelangen wir zur gleichen Endstrukturen wie oben:

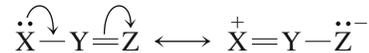


Demzufolge gilt: Solange alle  $\sigma$ -Elektronen an Ort und Stelle bleiben und wir mit den übrigen die Oktettregel nicht verletzen, führt jede Ausgangsstruktur letztlich zu der/den besten Lösung(en).

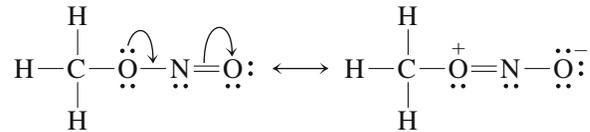
Betrachten wir nun Methylnitrit. Wir gehen genauso vor und beginnen nur mit Einfachbindungen, danach fügen wir die übrigen Elektronen als freie Elektronenpaare beliebig an, wobei wir nur darauf achten, die Oktettregel nicht zu verletzen. Ein Ergebnis ist die Struktur unten links, sie enthält ein stark elektronenarmes N-Atom, wie wir es zunächst auch bei Nitromethan erhalten haben. Wir „stabilisieren“ es auf die gleiche Weise, indem wir ein Elektronenpaar vom negativ geladenen endständigen O-Atom nach „innen“ verschieben:



Das sieht gut aus: Alle Nichtwasserstoffatome haben Oktetts und sind ungeladen. Gibt es noch andere vernünftige Resonanzformeln? Im Lehrbuch gibt es ein allgemeines Muster für Verbindungen, in denen ein Atom mit mindestens einem freien Elektronenpaar an eins von zwei Atomen gebunden ist, die über eine Mehrfachbindung verknüpfte sind. Man verschiebt das freie Elektronenpaar nach „innen“ und eine  $\pi$ -Bindung nach „außen“:



Durch Anwenden dieser Vorgehensweise auf Methylnitrit erhalten wir



Das Ergebnis ist die zweitbeste Resonanzformel und bezüglich der Oktetts in Ordnung. Da aber die Ladungen getrennt sind, ist ihr Resonanzbeitrag kleiner als der der linken Lewis-Formel. Das Resonanzhybrid wird eher der linken Struktur mit zwei nicht äquivalenten N–O-Bindungen gleichen. Der Beitrag der rechten Struktur ist zwar klein, macht aber die endständige N–O-Bindung zur polarsten des Moleküls, wobei O das negative Ende bildet.

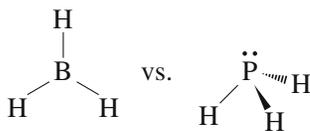
Für die Lewis-Strukturen und die Resonanzformeln, die wir erhalten haben, spricht auch, dass die N–O-Bindungen in  $\text{CH}_3\text{ONO}$  unterschiedlich lang sind: 142 pm für die  $\text{CH}_3\text{O}-\text{NO}$ -Bindung und 117 pm für die  $\text{CH}_3\text{ON}=\text{O}$ -Bindung. In  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  sind sie dagegen mit 122 pm gleich lang. Der Wert liegt zwischen den Werten für Einfach- und Doppelbindung, entspricht aber mehr einer Doppel- als einer Einfachbindung. Der Grund hierfür ist wahrscheinlich die zusätzliche Coulomb-Anziehung zwischen dem positiven Stickstoffatom und den partiell negativen Sauerstoffatomen.

## 1.34

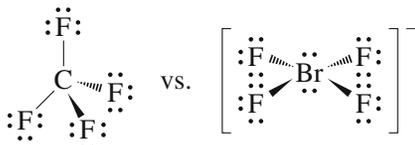
(a) Chlor-Atom:  $\ddot{\text{Cl}}\cdot$  (sieben Valenzelektronen, neutral)

Chlorid-Ion:  $\ddot{\text{Cl}}^-$  (acht Elektronen, negativ geladen)

(b) Boran ist planar ( $6 e^-$  um B), Phosphan dagegen pyramidal ( $8 e^-$  um P wie beim N-Atom in Ammoniak):



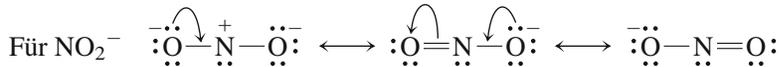
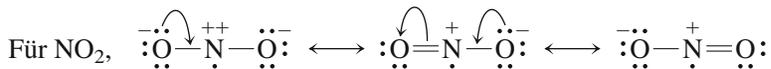
(c)  $\text{CF}_4$  ist tetraedrisch, dagegen ist  $\text{BrF}_4^-$  mit *acht* Elektronenpaaren um das Br-Atom und freien Elektronenpaaren über und unter dem Br-Atom quadratisch-planar. Für diese Antwort brauchen wir nur das Elektronenabstoßungsmodell VSEPR. Es ist *nicht notwendig*, zuerst die Hybridisierung herauszufinden.



- (d) Wir gehen nach der gleichen Methode vor: Zeichnen Sie die Lewis-Formeln und verwenden Sie dann das Elektronenabstoßungsmodell VSEPR, um die geometrische Anordnung anzugeben. Lassen Sie die Hybridisierung zunächst außer Acht.

Stickstoffdioxid enthält 17 Valenzelektronen (6 von jedem O- und 5 vom N-Atom), im Nitrit-Ion sind es 18 (das zusätzliche Elektron ergibt die Ladung  $-1$ ). Das N-Atom steht in der Mitte, damit haben wir O–N–O (4 Elektronen in  $\sigma$ -Bindungen). In beiden Verbindungen können wir an die Sauerstoffatome 12 der übrigen Elektronen als freie Elektronenpaare anfügen. Das letzte Elektron (für  $\text{NO}_2$ ) bzw. die letzten beiden Elektronen (für  $\text{NO}_2^-$ ) lassen sich am

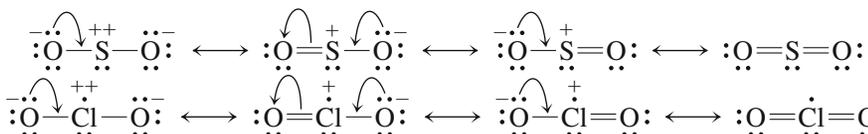
N-Atom unterbringen, sodass man  $\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}-\overset{+}{\underset{\cdot\cdot}{\text{N}}}-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}$  für  $\text{NO}_2$  und  $\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}-\overset{+}{\underset{\cdot\cdot}{\text{N}}}-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}$  für  $\text{NO}_2^-$  erhält. Beiden Lewis-Formeln fehlt das Oktett am Stickstoffatom, sie können aber durch Resonanzdelokalisierung eines Elektronenpaares vom Sauerstoff- zum Stickstoffatom verbessert werden:



Damit hat das Stickstoffatom nun 7 Valenzelektronen in  $\text{NO}_2$  und 8 in  $\text{NO}_2^-$ . Wie sieht es mit der Geometrie aus? Beginnen wir mit  $\text{NO}_2^-$ , weil alle seine Elektronen gepaart sind und sich das Elektronenpaarabstoßungsmodell VSEPR direkt anwenden lässt. Das mittlere N-Atom ist von zwei  $\sigma$ -Bindungspaaren und einem freien Elektronenpaar umgeben ( $\pi$ -Elektronen werden im Elektronenabstoßungsmodell nicht berücksichtigt), und drei Paare führen zu einer gebogenen Geometrie (die sich durch  $sp^2$ -Hybridisierung erklären lässt, wenn man will). Tatsächlich beträgt der O–N–O-Bindungswinkel in Nitrit  $115^\circ$ . Er ist etwas kleiner als der Sollwinkel von  $120^\circ$  für eine trigonal-planare Struktur, weil das freie Elektronenpaar, das sich nur an einem Atom befindet, größere Abstoßung ausübt als die bindenden Paare, sodass der Bindungswinkel etwas kleiner wird. Wir betrachten nun Stickstoffdioxid. Das N-Atom trägt jetzt ein einzelnes nichtbindendes Elektron anstelle eines freien Elektronenpaares. Da ein Elektron weniger Abstoßung ausübt als zwei, können wir vorhersagen, dass der O–N–O-Bindungswinkel in Stickstoffdioxid größer sein sollte als in Nitrit. Ihre Informationen reichen aber nicht aus, um anzugeben, wie viel größer der Winkel sein wird. Tatsächlich beträgt er  $134^\circ$ . Dass er größer ist als  $120^\circ$ , bedeutet, dass die beiden bindenden Elektronenpaare eine stärkere Abstoßung ausüben als das einzelne nichtbindende Elektron.

Es wird Sie zweifellos interessieren, dass Stickstoffdioxid ein wesentlicher Bestandteil im Smog von Großstädten ist. Das giftige, übel riechende bräunliche Gas ist zum großen Teil ursächlich für den unverwechselbaren Charakter smoghaltiger Luft.

- (e) Vergleichen wir nun die beiden neuen Dioxide  $\text{SO}_2$  und  $\text{ClO}_2$  mit dem schon betrachteten  $\text{NO}_2$ . Zuerst die Lewis-Strukturen und Resonanzformeln:



Die beiden Strukturen ganz rechts haben erweiterte Valenzschalen (größer als Oktetts), was bei Atomen der dritten Reihe in Ordnung ist.

Auf der Basis des Elektronenabstoßungsmodells hätten  $\text{SO}_2$  und  $\text{ClO}_2$  wegen des freien Elektronenpaares am S-Atom bzw. des freien Elektronenpaares + des einzelnen ungepaarten Elektrons am Cl-Atom gebogene Strukturen. Der tatsächliche Bindungswinkel beträgt in  $\text{SO}_2$   $129^\circ$  und in  $\text{ClO}_2$   $116^\circ$ , der Unter-