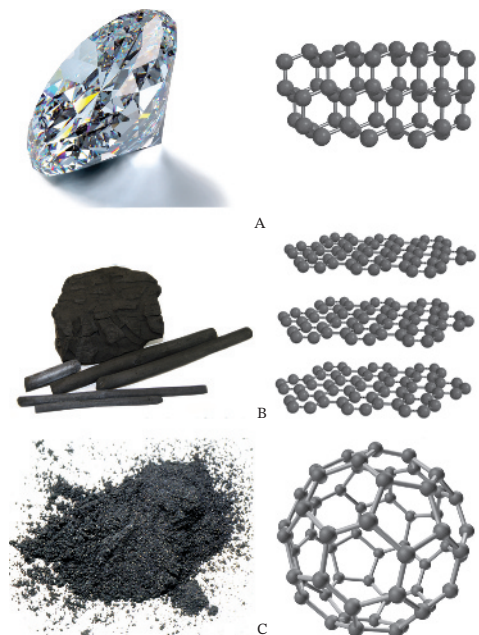




Die drei Modifikationen von elementarem Kohlenstoff: (A) Diamant, (B) Graphit und (C) Buckminster-Fulleren mit ihren jeweiligen Kristall- bzw. Molekülstrukturen. Die strukturellen Unterschiede sind bemerkenswert – Diamant enthält ein dreidimensional verknüpftes Netzwerk von Atomen, Graphit liegt in Schichten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

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 Fulleren: 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 Lebende 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.

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.

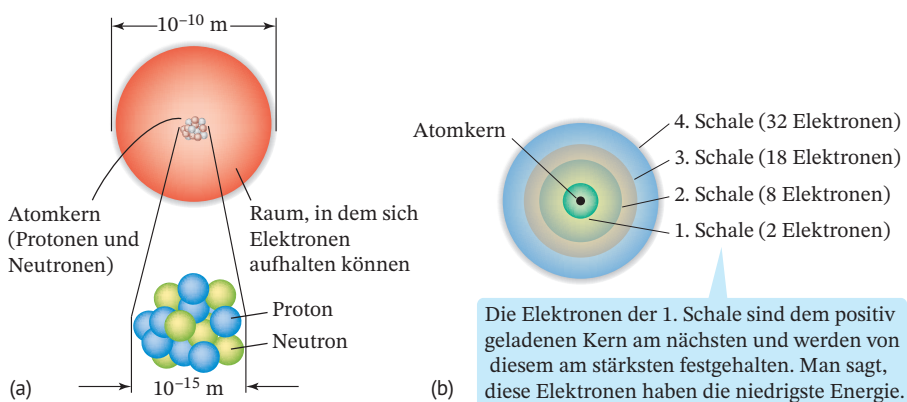


Abb. 1.1 Schematische Darstellung eines Atoms. (a) Der weitaus größte Teil der Masse konzentriert sich im kleinen, dichten Atomkern, der einen Durchmesser von 10^{-14} bis 10^{-15} m aufweist. (b) Jede Schale kann bis zu $2n^2$ Elektronen enthalten, wobei n die Nummer der Schale ist. Die erste Schale 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 *1s*-Orbital bezeichnet wird. Die zweite Schale enthält ein *2s*-Orbital und drei *2p*-Orbitale. *p*-Orbitale liegen immer in Dreiergruppen vor und können insgesamt bis zu 6 Elektronen enthalten. Die dritte Schale besteht aus einem *3s*-, drei *3p*- und fünf *3d*-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 <i>4s</i> -, drei <i>4p</i> -, fünf <i>4d</i> - und sieben <i>4f</i> -Orbitale	$2 + 6 + 10 + 14 = 32$	hohe Energie
3	ein <i>3s</i> -, drei <i>3p</i> - und fünf <i>3d</i> -Orbitale	$2 + 6 + 10 = 18$	↑ niedrige Energie
2	ein <i>2s</i> - und drei <i>2p</i> -Orbitale	$2 + 6 = 8$	
1	ein <i>1s</i> -Orbital	2	

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.

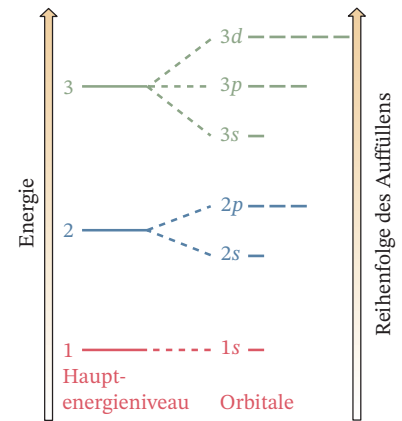


Abb. 1.2 Relative Energien von Orbitalen und die Reihenfolge, in der sie aufgefüllt werden (bis zur 3d-Unterschale).

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.

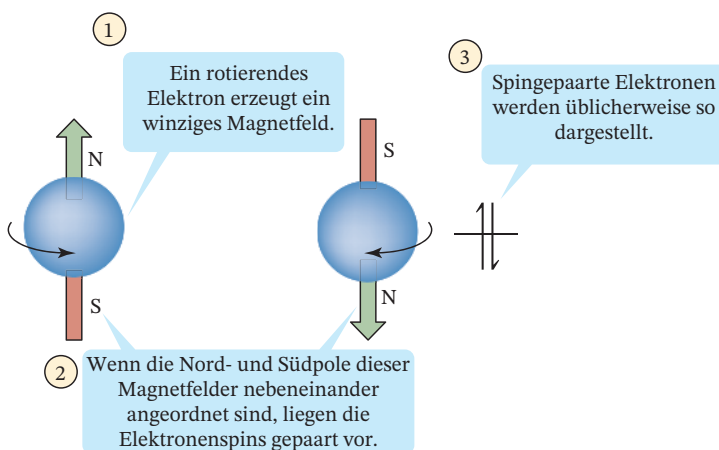


Abb. 1.3 Paarung von Elektronenspins.

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

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

* 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 $1s$, $2s$, $2p$, $3s$ und $3p$ aufgefüllt.

Regel 2: Man beachte, dass jedes Orbital mit maximal zwei Elektronen befüllt werden darf. Neon enthält neben den gefüllten $1s$ - und $2s$ -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 $3p$ -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 $[\text{He}] 2s^1$ 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 $[\text{He}] 2s^2 2p^4$ wählen.
- (c) Chlor (Ordnungszahl 17): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$. Alternativ auch $[\text{Ne}] 3s^2 3p^5$.

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.

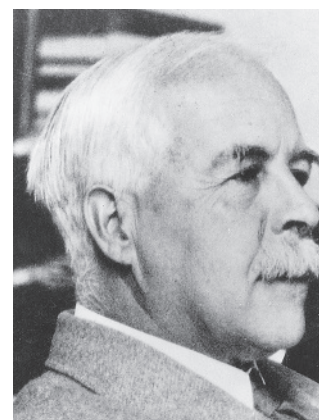
Die Valenzschale der Elemente der 1. Periode enthält nur ein s-Orbital.	1*	2	3	4	5	6	7	8	Die Valenzschale der Elemente der 3. Periode enthält s, p und d-Orbitale. Durch die d-Orbitale ergeben sich erweiterte kovalente Bindungsmöglichkeiten für die Elemente der 3. Periode.
Die Valenzschale der Elemente der 2. Periode enthält s- und p-Orbitale.	H•							He••	
	Li•	Be••	B••	•C••	•N••	•O••	•F••	•Ne••	
	Na•	Mg••	Al••	•Si••	•P••	•S••	•Cl••	•Ar••	

* Hauptgruppen des Periodensystems

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

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**.

Natrium (Ordnungszahl 11) gibt ein Elektron ab und erlangt eine gefüllte Valenzschale, die der des Neons entspricht (Ordnungszahl 10).



Chlor (Ordnungszahl 17) nimmt ein Elektron auf und erlangt eine gefüllte Valenzschale, die der des Argons entspricht (Ordnungszahl 18).

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**.



Jedes Chloratom (Ordnungszahl 17) teilt ein Elektron mit dem jeweils anderen Chloratom, sodass letztlich beide Atome eine gefüllte Valenzschale aufweisen.

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.