

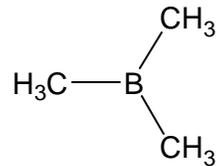
## Lösung zu Übung 13

## Atombau Teil 2

### Aufgabe 1



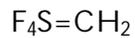
Zentralatom ist Bor; die Lewis-Formel sieht so aus:



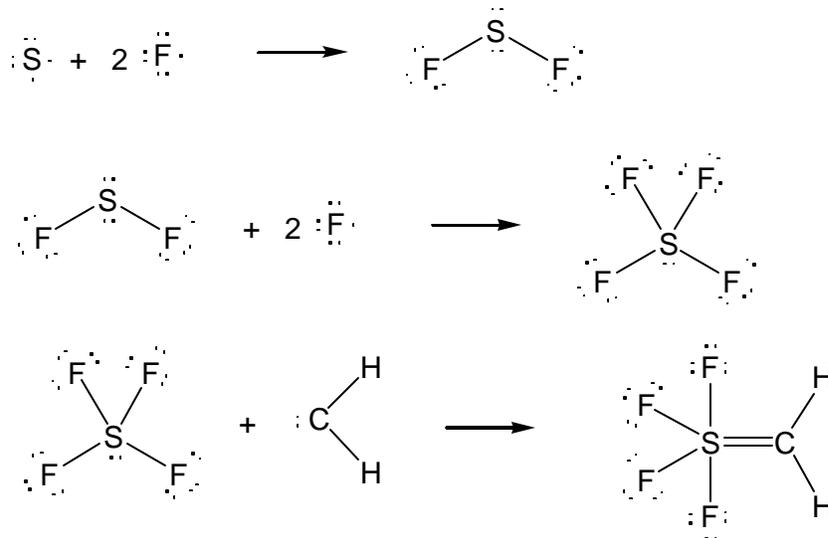
Keine nicht-bindenden Elektronenpaare vorhanden. Geometrie: planar.



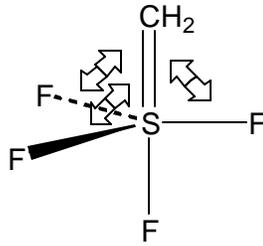
Silicium steht im PS gerade unter Kohlenstoff. Es ist daher wahrscheinlich, dass  $\text{SiH}_4$  analog zu  $\text{CH}_4$  eine tetraedrische Struktur aufweist.



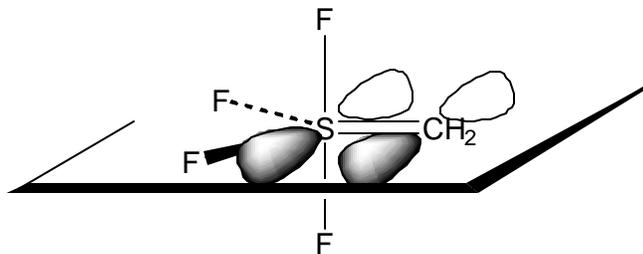
Die korrekte Lewis-Formel wird im Detail hergeleitet.



Am Zentralatom Schwefel sind keine nicht-bindenden Elektronen mehr vorhanden. Die fünf Liganden des Schwefels bilden daher eine trigonal-bipyramidale Anordnung. Die Frage ist nun: steht die  $\text{CH}_2$ -Gruppe axial oder äquatorial?

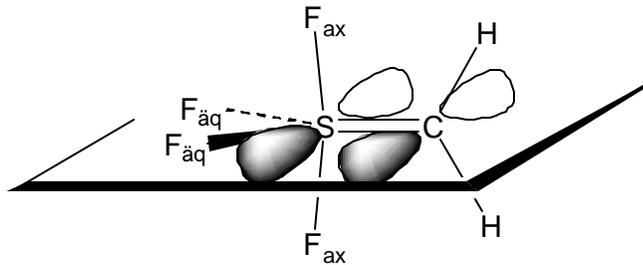


Die C=S Doppelbindung besteht aus einem  $\sigma$ - und einem  $\pi$ -Teil der Bindung. Der  $\pi$ -Teil hat die grösste Elektronendichte oberhalb und unterhalb der Knotenebene (vergl. C=C-Doppelbindungen). Es ist daher plausibel, dass  $\pi$ -Elektronenwolken mehr Platz beanspruchen als normale  $\sigma$ -Bindungen. Elektronenwolken, welche mehr Platz beanspruchen als normale  $\sigma$ -Bindungen werden aber mit Vorteil äquatorial angeordnet.



Diese Überlegung ist dann richtig, wenn die Elektronen der  $\pi$ -Bindung in der äquatorialen Ebene liegen (sonst haben sie eine direkte Wechselwirkung mit den axialen  $\sigma$ -Bindungen).

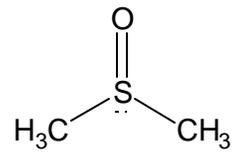
Die Struktur des Komplexes sieht dann so aus:



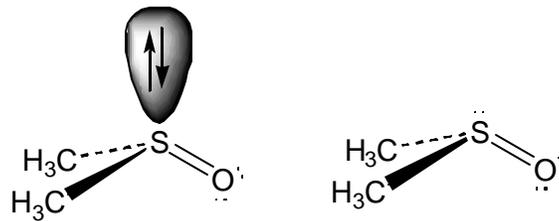
Die Abstossung der axialen F-Atome durch die  $\pi$ -Elektronen ist nicht unbedeutend: der Winkel  $F_{ax}-S-F_{ax}$  beträgt  $170^\circ$  (ideal wären  $180^\circ$ ). Die Abstossung zwischen äquatorialen S—F  $\sigma$ -Bindungen und  $\pi$ -Elektronenwolke ist drastisch: der Winkel  $F_{aq}-S-F_{aq}$  beträgt  $97^\circ$  (ideal wären  $120^\circ$ ).



Zentralatom ist der Schwefel. Die Lewis-Formel sieht so aus:



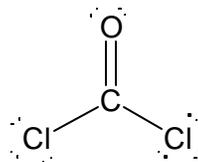
Schwefel hat vier Liganden (drei Ligandatome + ein Elektronenpaar). Die VSEPR-Methode sagt dafür eine tetraedrische Anordnung voraus.



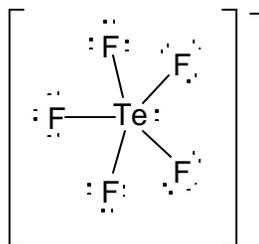
Die Anordnung der Atomkerne (nur diese wird zur Beschreibung der Geometrie einer Spezies berücksichtigt!) ist pyramidal (genauer: trigonal pyramidal).



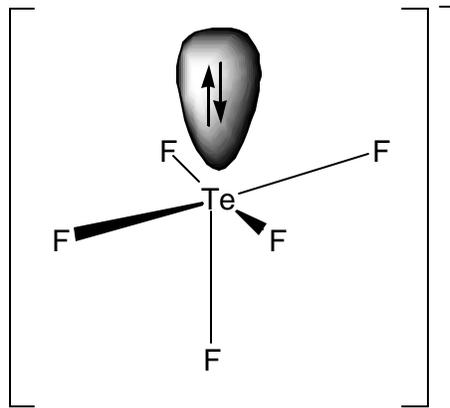
Das Zentralatom Kohlenstoff hat drei Liganden. Die Geometrie ist daher planar.



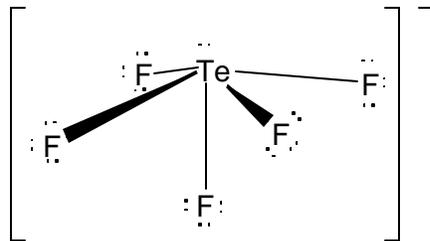
Lewis-Struktur:



Das Zentralatom Tellur hat sechs Liganden; die Anordnung ist oktaedrisch.

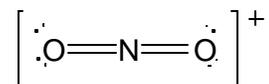


Da das nicht-bindende Elektronenpaar mehr Raum beansprucht als die bindenden Elektronenpaare, werden die vier in einer Ebene liegenden Fluorliganden etwas in Richtung des fünften Fluoratoms verschoben. Die Geometrie der Fluorkerne ist daher eine quadratische Pyramide. Experimentell findet man, dass das Telluratome 40 pm oberhalb der Ebene der vier Fluoratome liegt.



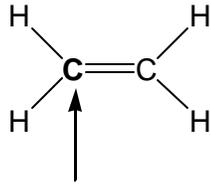
$\text{NO}_2^+$

Beim Nitroniumkation ist das Stickstoffatom Zentralatom. Die Lewis-Struktur kann so formuliert werden:

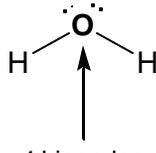


Das Stickstoffatom hat zwei Liganden (keine nichtbindenden Elektronenpaare vorhanden). Daher ist die Geometrie von  $\text{NO}_2^+$  linear.

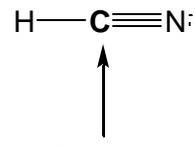
## Aufgabe 2



3 Liganden  
=> trigonal planar  
=>  $sp^2$ -Hybridisierung



4 Liganden  
(2 H-Atome +  
2 El.-Paare)  
=> tetraedisch  
=>  $sp^3$ -Hybridisierung

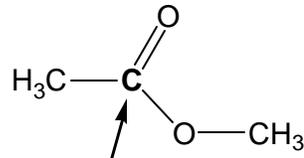


2 Liganden  
(H und N)  
=> linear  
=>  $sp$ -Hybridisierung



4 Liganden  
=> tetraedisch  
=>  $sp^3$ -Hybridisierung

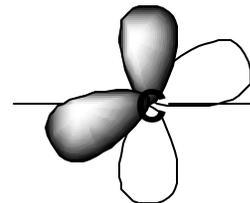
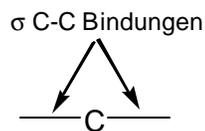
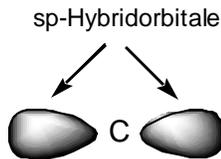
2 Liganden  
=> linear  
=>  $sp$ -Hybridisierung



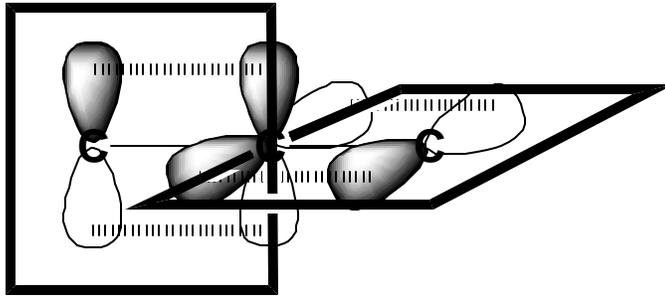
3 Liganden  
=> trigonal planar  
=>  $sp^2$ -Hybridisierung

## Aufgabe 3

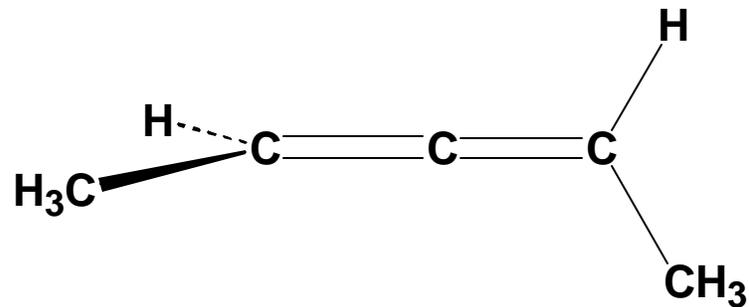
Das C-3 des Pentadiens hat 2 Liganden. Nichtbindende Elektronenpaare sind nicht vorhanden. Dieses C-Atom ist daher  $sp$ -hybridisiert; die Geometrie an diesem C ist linear. Durch die  $sp$ -Hybridisierung gehen von diesem C-Atom zwei  $\sigma$ -Orbitale aus. Jedes ist Teil einer C—C  $\sigma$ -Bindung. Daneben hat dieses C noch zwei aufeinander senkrecht stehende  $p$ -Orbitale, welche jeweils Teil einer C=C  $\pi$ -Bindung sind.



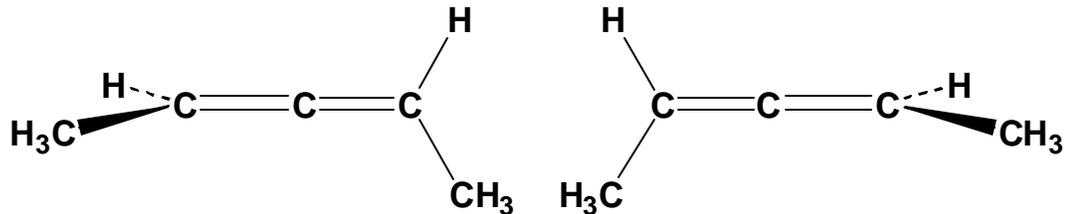
Diese beiden  $\pi$ -Bindungen stehen senkrecht aufeinander, wie dies in der Figur unten angedeutet ist. Die beiden dick ausgezogenen Vierecke symbolisieren die beiden senkrecht aufeinander stehenden Ebenen der  $\pi$ -Orbitale.



Die restlichen  $\sigma$ -Bindungen an den terminalen C-Atomen stehen nun senkrecht zur Ebene der jeweiligen  $\pi$ -Bindung. Die Geometrie des 2,3-Pentadiens sieht demnach so aus:



Da man um  $\pi$ -Bindungen nicht einfach drehen kann, ist die Anordnung der Liganden fixiert. Von dieser oben gezeichneten Anordnung gibt es auch eine spiegelbildliche.



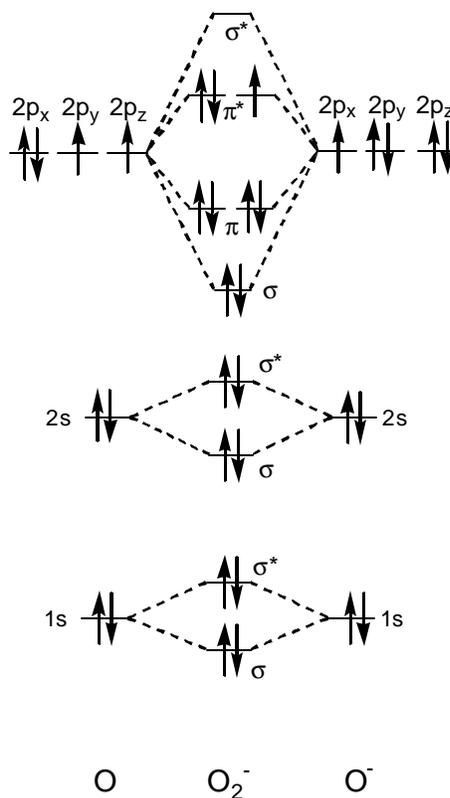
Überzeugen Sie sich selbst davon, dass die beiden spiegelbildlichen Anordnungen nicht zur Deckung zu bringen sind. Durch die zwei senkrecht aufeinander stehenden  $\pi$ -Systeme ist die Existenz zweier nicht-deckbarer Spiegelbilder (=Enantiomere) möglich.

### Aufgabe 4

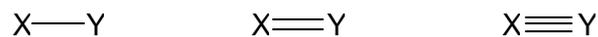
Die Molekülorbital-Schemata der entsprechen den Verbindungen finden Sie im Skript S. 8-67.

| Spezies | $N_b$ | $N_a$ | Bindungs-<br>ordnung |
|---------|-------|-------|----------------------|
| $H_2$   | 2     | 0     | 1                    |
| $He_2$  | 2     | 2     | 0                    |
| $N_2$   | 10    | 4     | 3                    |
| $O_2$   | 10    | 6     | 2                    |
| $F_2$   | 10    | 8     | 1                    |
| $O_2^-$ | 10    | 7     | 1.5                  |

MO-Schema von  $O_2^-$ :



Betrachten wir eine Reihe von Verbindungen der Atome X und Y mit verschiedenen Bindungsordnungen:



In dieser Reihe gilt: die Bindungslänge zwischen den Atomkernen X und Y ist umgekehrt proportional zur Bindungsordnung. Dies ist plausibel, denn je stärker zwei Atome aneinander gebunden sind, um so kürzer ist auch eine Bindung.

Beispiele: Mittlere Bindungslängen einiger Einfach-, Doppel- und Tripelbindungen

| Bindung | Bindungslänge / pm | Bindung | Bindungslänge / pm |
|---------|--------------------|---------|--------------------|
| C—C     | 154                | N—N     | 147                |
| C=C     | 134                | N=N     | 124                |
| C≡C     | 120                | N≡N     | 110                |
| C—N     | 143                | N—O     | 136                |
| C=N     | 138                | N=O     | 122                |
| C≡N     | 116                |         |                    |
| C—O     | 143                | O—O     | 148                |
| C=O     | 123                | O=O     | 121                |
| C≡O     | 113                |         |                    |

Die Zahlen stammen aus: Brown, Th. L., LeMay, H. E., Bursten, B.E., Chemistry, 8th edition, Prentice Hall, 2000.

Für das O<sub>2</sub>-Ion erwarten wir eine Bindungslänge zwischen einer Einfach und einer Doppelbindung. Der experimentell ermittelte Wert beträgt 126 pm.