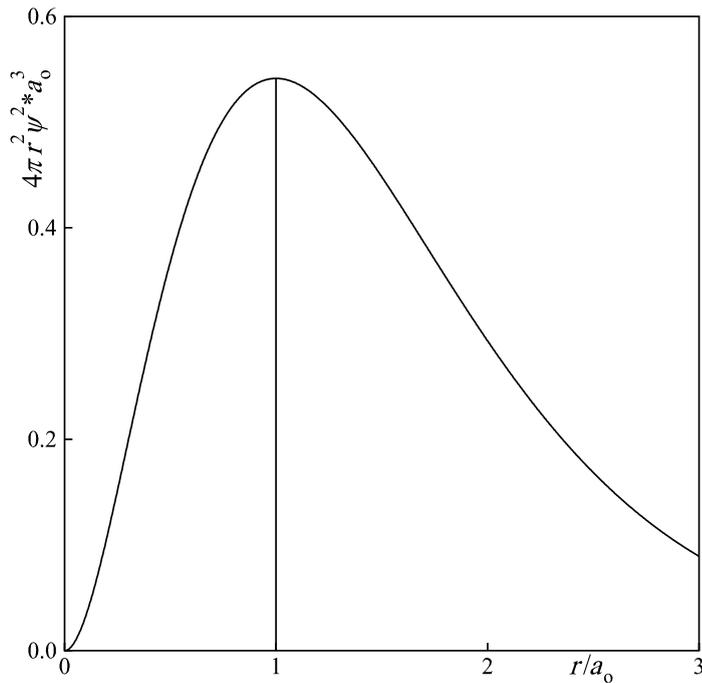


Für viele Anwendungen ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons auf einer Kugelschale mit der Dicke  $dr$ , d. h. im Volumenelement  $4\pi r^2 dr$ , wichtig. In der folgenden Abbildung ist daher die Funktion  $4\pi r^2 \psi^2$  aufgetragen.



Sie weist am Ort des Protons den Wert 0 auf (wegen des  $r^2$ -Gliedes) und zeigt ein Maximum beim Bohrschen Radius  $a_0$ . Im Gegensatz zur Bohrsche Theorie, die eine Elektronenbahn mit exakt diesem Radius voraussagt, sind hier alle Proton-Elektron-Abstände erlaubt und es liegt nur ein Maximum vor.

## Wellenfunktionen für $n > 1$

Zur Energie des Grundzustandes mit der Hauptquantenzahl 1 gibt es nur eine Wellenfunktion, zu den höheren Energien jedoch mehrere. Diese werden durch zwei weitere Quantenzahlen voneinander unterschieden.

- Die Nebenquantenzahl  $l$  legt die Form der Wellenfunktion fest.
- Die magnetische Quantenzahl  $m$  legt die Orientierung der Wellenfunktion im Raum fest

$l$  und  $m$  sind ganzzahlig und unterliegen folgenden Bedingungen:

- $0 \leq l < n$
- $-l \leq m \leq l$

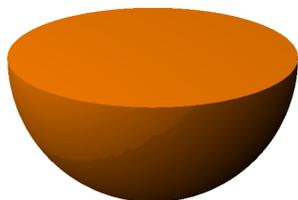
So gibt es zur Hauptquantenzahl  $n = 3$  die möglichen Nebenquantenzahlen  $l = 0, 1$  und  $2$ . Zur Nebenquantenzahl  $l = 3$  gibt es die möglichen magnetischen Quantenzahlen  $m = -3, -2, -1, 0, 1, 2$  und  $3$ .

Für den sprachlichen Gebrauch werden die Wellenfunktionen mit den Nebenquantenzahlen  $l = 0, 1, 2$  und  $3$  auch als s-, p-, d- und f-Orbital bezeichnet. Die Buchstaben - keine Werbung für die SPD - wurden im 19. Jahrhundert für die Emissionslinien (sharp, principal, diffuse und fundamental) verwendet, die aus diesen Wellenfunktionen herrührten. Orbital bezeichnet eine Wellenfunktion eines Atoms.

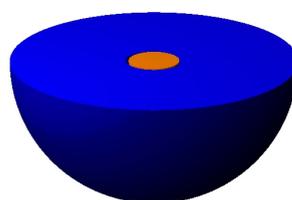
In den folgenden Abbildungen sind die Orbitale dargestellt, wobei folgendes Verfahren verwendet wird. Es werden die Flächen gezeichnet, die gleiche Aufenthaltswahrscheinlichkeit aufweisen. Das Vorzeichen der Wellenfunktion wird durch die Farbe angezeigt: blau entspricht plus und orange minus. Die z-Achse zeigt nach oben und ist etwas nach vorne gekippt. Programm zur Berechnung und Darstellung von D. Manthey.

Die äußere Fläche ist teilweise aufgeschnitten, um weitere Flächen im Inneren zu zeigen. Die Zahlenkombinationen an den Abbildungen sind die  $n, l, m$ -Werte.

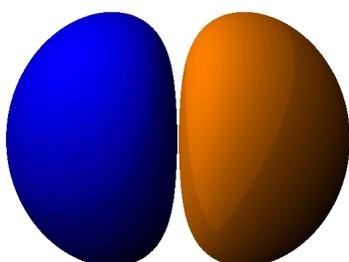
100



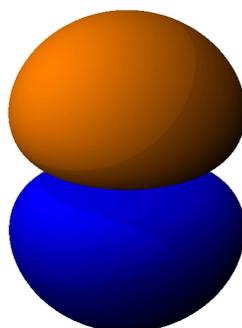
200



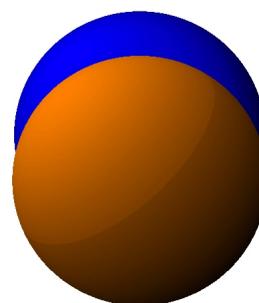
21-1



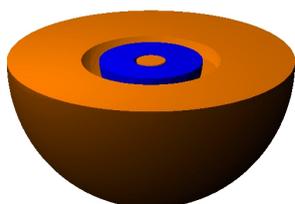
210



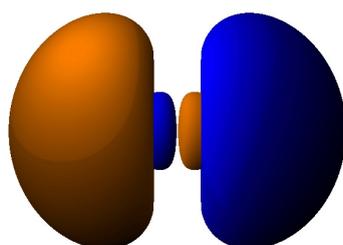
211



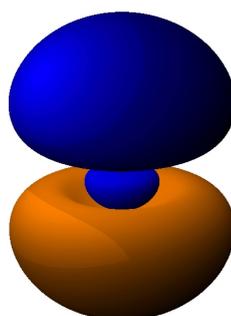
300



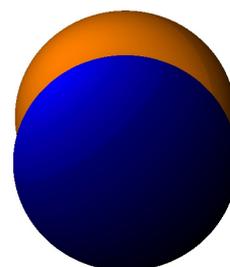
31-1



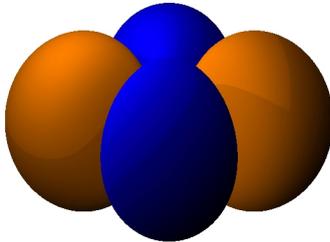
310



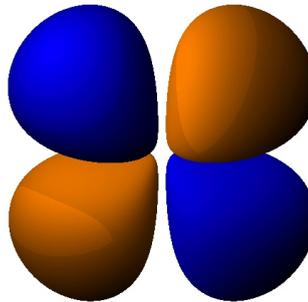
311



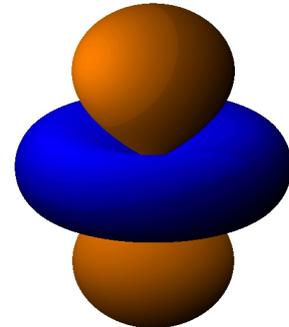
32-2



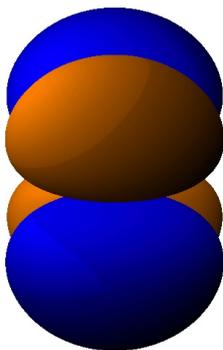
32-1



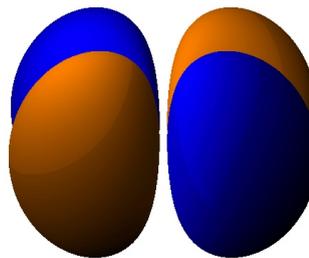
320



321



322



Höhere Hauptquantenzahlen sind im Augenblick nicht von Interesse.

Die verschiedenen Wellenfunktionen sind nicht maßstabsgerecht zueinander dargestellt. Der Orbitalradius nimmt etwa mit  $n^2$  zu.

Für die Winkelabhängigkeit der Wellenfunktion gilt: Die Zahl der Knotenflächen, d. h. der Flächen auf denen die Wellenfunktion in Abhängigkeit vom Winkel verschwindet, stimmt mit der Nebenquantenzahl überein.

- $l = 0$ : keine Knotenfläche
- $l = 1$ : eine Knotenfläche (die Koordinatenebenen)
- $l = 2$ : zwei Knotenflächen

Die möglichen Kombinationen der  $n$ ,  $l$ ,  $m$  und  $s$  sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

n	l	m	s	Orbitalname	volle Unterschale	Zahl der e in Unterschale	Zahl der e in Schale
1	0	0	$\pm\frac{1}{2}$	1s	$1s^2$	2	2
2	0	0	$\pm\frac{1}{2}$	2s	$2s^2$	2	8
2	1	-1,0,1	$\pm\frac{1}{2}$	2p	$2p^6$	6	
3	0	0	$\pm\frac{1}{2}$	3s	$3s^2$	2	18
3	1	-1,0,1	$\pm\frac{1}{2}$	3p	$3p^6$	6	
3	2	-2,-1,0,1,2	$\pm\frac{1}{2}$	3d	$3d^{10}$	10	

Elektronen weisen einen Drehimpuls, auf Neudeutsch “Spin”, auf und ein damit gekoppeltes magnetisches Moment. Es gibt zwei Möglichkeiten der Einstellung dieser Elementarmagnete zu einem Magnetfeld, die durch die Spinquantenzahl  $s = +1/2$  und  $s = -1/2$  beschrieben werden.

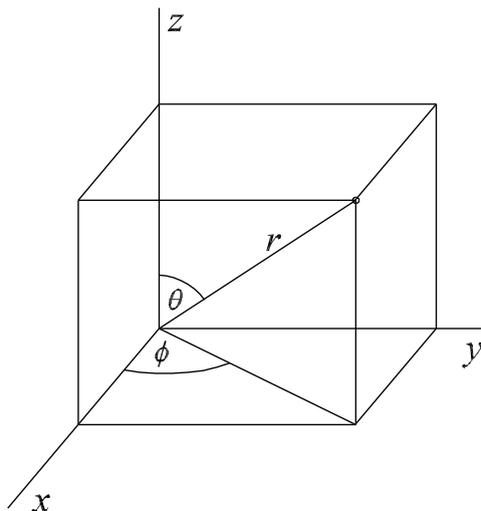
Unter einer Unterschale versteht man alle Elektronen mit gleicher Haupt- und Nebenquantenzahl, z. B. die 2p-Elektronen. Unter einer Schale versteht man alle Elektronen mit gleicher Hauptquantenzahl, z. B. die Elektronen mit  $n = 2$ .

$3p^6$  bedeutet:  $n = 3$ , p-Orbital mit 6 Elektronen besetzt. Die Bedeutung der Spalten 6 bis 8 wird erst auf den nächsten Seiten diskutiert.

## Alternative Darstellung der Orbitale

Für viele Zwecke sind die gezeigten Darstellungen der Orbitale zu kompliziert.

Kartesische Koordinaten  $(x,y,z)$  – Kugelkoordinaten  $(r,\theta,\phi)$



In Kugelkoordinaten kann man die Wasserstofforbitale als Produkt einer nur von  $r$  und einer nur von  $\theta$  und  $\phi$  abhängigen Funktion schreiben.

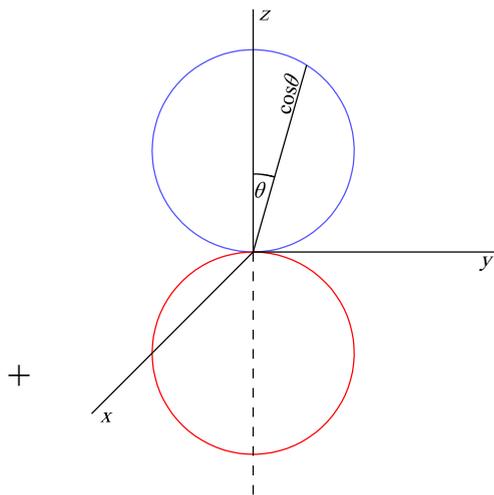
$$\psi(r,\theta,\phi) = R(r) * Y(\theta,\phi)$$

So ist z. B. für das das s-Orbital  $Y = 1$  und für das Orbital 210, auch  $p_z$ -Orbital genannt,  $Y = \cos(\theta)$ .

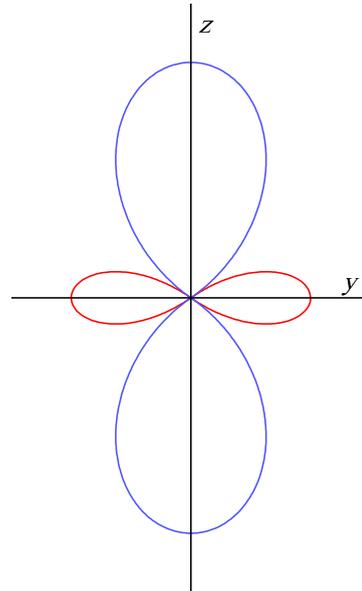
Bei der alternativen Darstellung wird auf einem Strahl in Richtung  $\theta,\phi$  der Wert von  $|Y|$  abgetragen, d. h. diese Darstellung zeigt nur die Winkelabhängigkeit.

Ein s-Orbital ergibt daher einen Kugel um den Koordinatenursprung mit dem Radius 1. Die drei p-Orbitale ( $p_x$ ,  $p_y$ , und  $p_z$ ) sind Doppelkugeln. Das  $d_z^2$ -Orbital ist hantelförmig in z-Richtung und weist einen Torus in der xy-Ebene auf. Blau entspricht einer positiven Wellenfunktion, rot negativ.

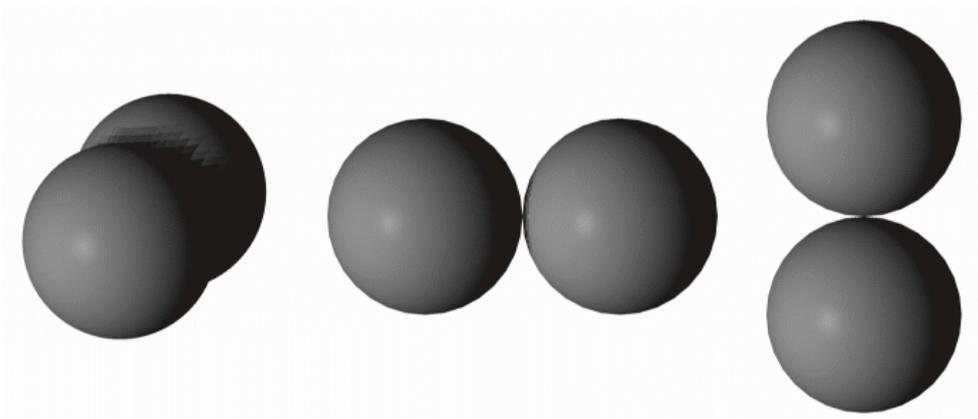
$p_z$ -Orbital in der  $yz$ -Ebene



$d_z^2$ -Orbital in der  $yz$ -Ebene  
entspricht dem Orbital 320



Die drei p-Orbitale im gleichen Koordinatensystem räumlich dargestellt



$p_x$ -Orbital

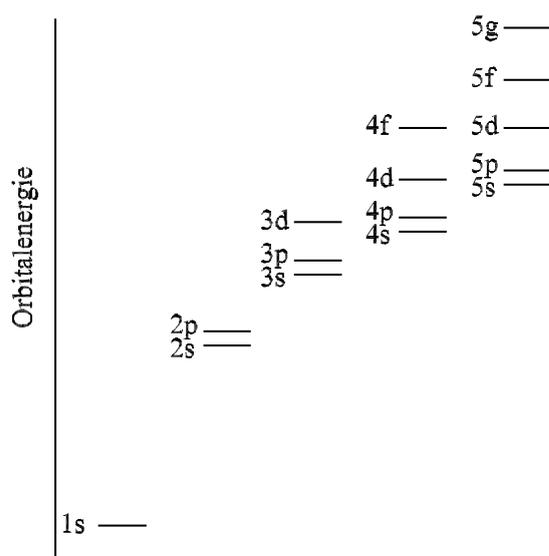
$p_y$ -Orbital

$p_z$ -Orbital

## Aufbau der Elektronenhüllen der höheren Elemente

Bisher wurde nur das Wasserstoffatom, das nur ein einziges Elektron aufweist, behandelt. Bei der Diskussion der höheren Elemente ist zu berücksichtigen, dass die Kernladung höher ist und dass die Elektronen untereinander eine abstoßende Wechselwirkung aufweisen. Dies wird zu Änderungen bei den Energien und den Orbitalen führen. Die Form der Orbitale wird im wesentlichen erhalten bleiben. Durch die höhere Kernladung werden die Orbitale sicher verkleinert. Andererseits wird die Abstoßung der Elektronen zu einer Vergrößerung führen. Grob gesagt, werden sich die Orbitale der äußeren Elektronen nicht viel ändern, da die Kernladung durch die inneren Elektronen zum größten Teil abgeschirmt wird.

Beim Wasserstoffatom hatten wir festgestellt, dass die Energie nur von der Hauptquantenzahl  $n$  abhängt. Dies wird sich bei den höheren Elementen ändern, da die Elektronen in den Orbitalen mit unterschiedlichen Nebenquantenzahlen unterschiedlich weit in das Innere des Atoms vordringen. In der folgenden Abbildung ist die Energie der Orbitale für neutrale Atome im Grundzustand aufgetragen, wobei jeweils die Kernladung um 1 erhöht wird und ein Elektron in dem entsprechenden Orbital zugefügt wird.



Befinden sich nun im Grundzustand eines höheren Elements alle Elektronen im 1s-Orbital? Das würde sicher die niedrigste Energie ergeben. Die Quantenmechanik zeigt jedoch, dass dies nicht erlaubt ist. Das von Pauli gefundene Prinzip (Pauliprinzip) sagt: Alle Elektronen eines Atoms müssen sich mindestens in einer Quantenzahl  $n$ ,  $l$ ,  $m$  oder  $s$  unterscheiden. Oder anders ausgedrückt: Jede Kombination von Quantenzahlen  $n$ ,  $l$ ,  $m$ ,  $s$  darf nur einmal vorkommen. In der folgenden Tabelle sind die experimentell ermittelten Elektronenkonfigurationen der Elemente im Grundzustand zusammengestellt. Von wenigen Ausnahmen abgesehen stimmen diese Konfigurationen mit den aus dem Pauliprinzip, den Orbitalenergien und den zulässigen  $nlms$ -Kombinationen folgenden Konfigurationen überein. Kleine Änderungen entstehen z. B. dadurch, dass halbvolle Unterschalen energetisch günstig sind.

Diskussion: Aufbau der 3d-Unterschale zwischen 4s und 4p und der 4f-Unterschale zwischen 6s und 5d. Siehe auch vorangehende Tabelle.

Bei der Bildung chemischer Verbindungen spielen nur die Elektronen (Valenzelektronen) eine Rolle, die sich in den Orbitalen mit den höchsten Energien befinden, d. h. die s-, p- und d-Elektronen der Schalen mit den höchsten Hauptquantenzahlen. Es ist daher zu erwarten, dass z. B. die Elemente, die ein einzelnes s-Elektron in der äußersten Schale aufweisen, sich chemisch ähnlich verhalten (Alkalimetalle). Ähnliches gilt auch die Elemente mit der Konfiguration  $s^2p^5$  (Halogene),  $s^2p^6$  (Edelgase) und andere.

Eine Anordnung der Elemente, die diese Ähnlichkeiten zum Ausdruck bringt, ist das Periodensystem der Elemente. In ihm stehen die Elemente mit gleicher Elektronenkonfiguration in den äußersten Unterschalen übereinander.

Historie: Meyer, Mendelejew, Entdeckung neuer Elemente

Inhalt: Ordnungszahl, Elementsymbol, Molare Masse

Diskussion: Perioden, Hauptgruppen, Nebengruppen

Lanthanide, Actinide

Metalle, Halbmetalle, Nichtmetalle

Ionisierungspotential, Elektronenaffinität

Elektronenkonfiguration der Elemente bis Hafnium

H	1s	Rb	Kr + 5s
<u>He</u>	<u>1s<sup>2</sup></u>	Sr	Kr + 5s <sup>2</sup>
Li	1s <sup>2</sup> 2s	Y	Kr + 4d <sup>1</sup> 5s <sup>2</sup>
Be	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup>	Zr	Kr + 4d <sup>2</sup> 5s <sup>2</sup>
B	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> p	Nb	Kr + 4d <sup>4</sup> 5s <sup>1</sup>
C	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> p <sup>2</sup>	Mo	Kr + 4d <sup>5</sup> 5s <sup>1</sup>
N	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> p <sup>3</sup>	Tc	Kr + 4d <sup>6</sup> 5s <sup>1</sup>
O	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> p <sup>4</sup>	Ru	Kr + 4d <sup>7</sup> 5s <sup>1</sup>
F	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> p <sup>5</sup>	Rh	Kr + 4d <sup>8</sup> 5s <sup>1</sup>
<u>Ne</u>	<u>1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>p<sup>6</sup></u>	Pd	Kr + 4d <sup>10</sup> 5s <sup>0</sup>
Na	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> p <sup>6</sup> 3s	Ag	Kr + 4d <sup>10</sup> 5s <sup>1</sup>
Mg	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup>	Cd	Kr + 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup>
Al	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p	In	Kr + 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> p
Si	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>	Sn	Kr + 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> p <sup>2</sup>
P	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>	Sb	Kr + 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> p <sup>3</sup>
S	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>	Te	Kr + 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> p <sup>4</sup>
Cl	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>	I	Kr + 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> p <sup>5</sup>
<u>Ar</u>	<u>1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>p<sup>6</sup>3s<sup>2</sup>3p<sup>6</sup></u>	<u>Xe</u>	<u>Kr + 4d<sup>10</sup> 5s<sup>2</sup>p<sup>6</sup></u>
K	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 4s	Cs	Kr + 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> p <sup>6</sup> 6s
Ca	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	Ba	Kr + 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> p <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>
Sc	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup>	La	Kr + 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> p <sup>6</sup> d6s <sup>2</sup>
Ti	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>	Ce	Kr + 4d <sup>10</sup> f <sup>2</sup> 5s <sup>2</sup> p <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>
V	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup>	Pr	Kr + 4d <sup>10</sup> f <sup>3</sup> 5s <sup>2</sup> p <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>
Cr	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>	Nd	Kr + 4d <sup>10</sup> f <sup>4</sup> 5s <sup>2</sup> p <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>
Mn	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>	Pm	Kr + 4d <sup>10</sup> f <sup>5</sup> 5s <sup>2</sup> p <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>
Fe	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	Sm	Kr + 4d <sup>10</sup> f <sup>6</sup> 5s <sup>2</sup> p <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>
Co	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>	Eu	Kr + 4d <sup>10</sup> f <sup>7</sup> 5s <sup>2</sup> p <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>
Ni	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>	Gd	Kr + 4d <sup>10</sup> f <sup>7</sup> 5s <sup>2</sup> p <sup>6</sup> d 6s <sup>2</sup>
Cu	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>	Tb	Kr + 4d <sup>10</sup> f <sup>9</sup> 5s <sup>2</sup> p <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>
Zn	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup>	Dy	Kr + 4d <sup>10</sup> f <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> p <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>
Ga	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> p	Ho	Kr + 4d <sup>10</sup> f <sup>11</sup> 5s <sup>2</sup> p <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>
Ge	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> p <sup>2</sup>	Er	Kr + 4d <sup>10</sup> f <sup>12</sup> 5s <sup>2</sup> p <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>
As	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> p <sup>3</sup>	Tm	Kr + 4d <sup>10</sup> f <sup>13</sup> 5s <sup>2</sup> p <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>
Se	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> p <sup>4</sup>	Yb	Kr + 4d <sup>10</sup> f <sup>14</sup> 5s <sup>2</sup> p <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>
Br	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> p <sup>5</sup>	Lu	Kr + 4d <sup>10</sup> f <sup>14</sup> 5s <sup>2</sup> p <sup>6</sup> d 6s <sup>2</sup>
<u>Kr</u>	<u>1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>p<sup>6</sup>3s<sup>2</sup>3p<sup>6</sup>3d<sup>10</sup>4s<sup>2</sup>p<sup>6</sup></u>	Hf	Kr + 4d <sup>10</sup> f <sup>14</sup> 5s <sup>2</sup> p <sup>6</sup> d <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup>

G P	1 I	2 II	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 III	14 IV	15 V	16 VI	17 VII	18 VIII
1	1 H 1,008																	2 He 4,003
2	3 Li 6,941	4 Be 9,012											5 B 10,81	6 C 12,01	7 N 14,01	8 O 16,00	9 F 19,00	10 Ne 20,18
3	11 Na 22,99	12 Mg 24,31											13 Al 26,98	14 Si 28,09	15 P 30,97	16 S 32,07	17 Cl 35,45	18 Ar 39,95
4	19 K 39,10	20 Ca 40,08	21 Sc 44,96	22 Ti 47,88	23 V 50,94	24 Cr 52,00	25 Mn 54,94	26 Fe 55,85	27 Co 58,93	28 Ni 58,69	29 Cu 63,55	30 Zn 65,39	31 Ga 69,72	32 Ge 72,61	33 As 74,92	34 Se 78,96	35 Br 79,90	36 Kr 83,80
5	37 Rb 85,47	38 Sr 87,62	39 Y 88,91	40 Zr 91,24	41 Nb 92,91	42 Mo 95,94	43 Tc 97,91	44 Ru 101,1	45 Rh 102,9	46 Pd 106,4	47 Ag 107,9	48 Cd 112,4	49 In 114,8	50 Sn 118,7	51 Sb 121,8	52 Te 127,6	53 I 126,9	54 Xe 131,3
6	55 Cs 132,9	56 Ba 137,3	57 bis 71	72 Hf 178,5	73 Ta 180,9	74 W 183,8	75 Re 186,2	76 Os 190,2	77 Ir 192,2	78 Pt 195,1	79 Au 197,0	80 Hg 200,6	81 Tl 204,4	82 Pb 207,2	83 Bi 209,0	84 Po 210,0	85 At 210,0	86 Rn 222,0
7	87 Fr 223,0	88 Ra 226,0	89 bis 103	104 Rf 261	105 Db 262	106 Sg 263	107 Bh 262	108 Hs 265	109 Mt 266	110 Ds 269	111 Uuu 272	112 Uub 277						

Lanthanide	57 La 138,9	58 Ce 140,1	59 Pr 140,9	60 Nd 144,2	61 Pm 146,9	62 Sm 150,4	63 Eu 152,0	64 Gd 157,3	65 Tb 158,9	66 Dy 162,5	67 Ho 164,9	68 Er 167,3	69 Tm 168,9	70 Yb 173,0	71 Lu 175,0
Actinide	89 Ac 227,0	90 Th 232,0	91 Pa 231,0	92 U 238,0	93 Np 237,0	94 Pu 244,1	95 Am 243	96 Cm 247	97 Bk 247	98 Cf 251	99 Es 252	100 Fm 257	101 Md 258	102 No 259	103 Lr 260

## 4. Chemische Bindung

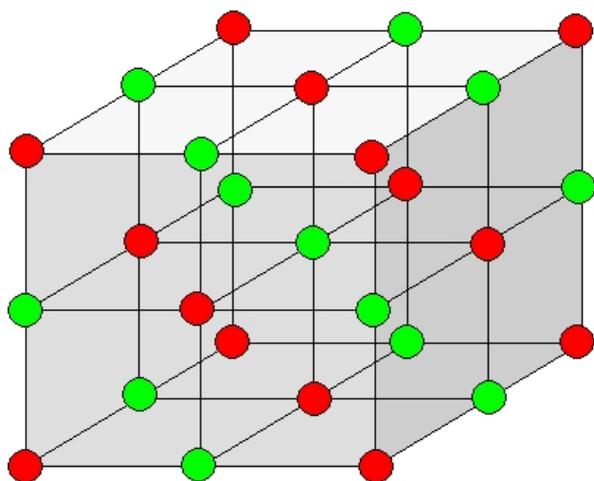
In den Molekülen werden die Atome durch chemische Bindungen zusammengehalten. Man unterscheidet drei verschiedene Bindungstypen: die ionische, die kovalente und die metallische Bindung. Nur die beiden ersten sollen hier besprochen werden. Es soll mit der Besprechung der ionischen Bindung begonnen werden, da diese weitgehend ohne Quantenmechanik erklärt werden kann.

### Ionische Bindung

Experiment: Bildung von Magnesiumoxid durch Verbrennen von Magnesium

Die ionische Bindung soll am Beispiel des Natriumchlorids diskutiert werden. Die folgende Abbildung zeigt ein Modell der Struktur des kristallinen Natriumchlorids.  $\text{Na}^+$ : rote Kugeln,  $\text{Cl}^-$ : grüne Kugeln. Im realen Kristall "berühren" sich die Atome. Im Modell sind die Kugelradien im Verhältnis zu den Atomabständen verkleinert, damit man in das Modell hineinsehen kann. Jedes Natriumatom ist von 6 Chloratomen umgeben und umgekehrt. Es gibt daher im kristallinen Natriumchlorid kein Natriumchlorid-Molekül als solches. Das Verhältnis der Zahl der Natriumatome zur Zahl der Chloratome ist jedoch 1.

Bei der Bildung des Natriumchlorids aus den Elementen wird Energie frei. Der Hauptanteil der frei werdenden Energie kommt durch die elektrostatische Anziehung der  $\text{Na}^+$  und der  $\text{Cl}^-$  zustande. Bei einer genauen Berechnung ist zu berücksichtigen, dass die  $\text{Na}^+$  sich gegenseitig abstoßen. Da die Entfernung zwischen den  $\text{Na}^+$  im Mittel aber größer ist als zwischen den  $\text{Na}^+$  und  $\text{Cl}^-$ , überwiegt die Anziehung.



Die meisten anorganischen Salze und viele Oxide (z. B. Kaliumbromid, Magnesiumchlorid, Magnesiumoxid) werden durch solche ionischen Bindungen zusammengehalten.

## Kovalente Bindung

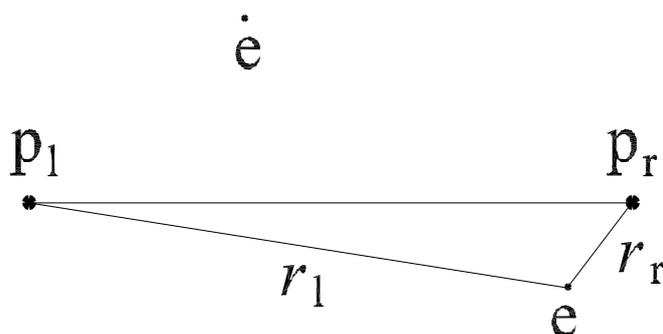
### Wasserstoffmolekül

Eine Voraussetzung für die Bildung einer ionischen Bindung ist, dass der Energieaufwand für die Bildung der Kationen und Anionen nicht allzu groß ist. Im Fall des Natriumchlorids liegen die Verhältnisse günstig, da das Ionisierungspotential des Natriums relativ klein ist und bei der Bildung eines Cl-Anions sogar Energie gewonnen wird (Elektronenaffinität). In vielen Fällen sind diese Bedingungen nicht mehr gegeben, z. B. zwischen zwei Nichtmetallen, und die Bildung einer ionischen Bindung ist nicht möglich.

In solchen Fällen kann sich jedoch u. U. eine kovalente Bindung ausbilden. Ein typisches Beispiel ist die Bindung zwischen den zwei Wasserstoffatomen im Wasserstoffmolekül. Wasserstoff liegt in der Gasphase nicht atomar vor, sondern besteht aus Wasserstoffmolekülen.

Ähnlich wie sich die Elektronen bei den Atomen paarweise ( $s = \pm 1/2$ ) in den Atomorbitalen befinden, befinden sich die Elektronen in den Bindungen in Molekülorbitalen, d. h. Wellenfunktionen, die sich über die gebundenen Atome erstrecken. Die Berechnung solcher Molekülorbitale ist mit Hilfe der Quantenmechanik möglich. Leider sind die entstehenden Gleichungen so kompliziert, dass sie nur noch näherungsweise unter Einsatz von Rechnern gelöst werden können.

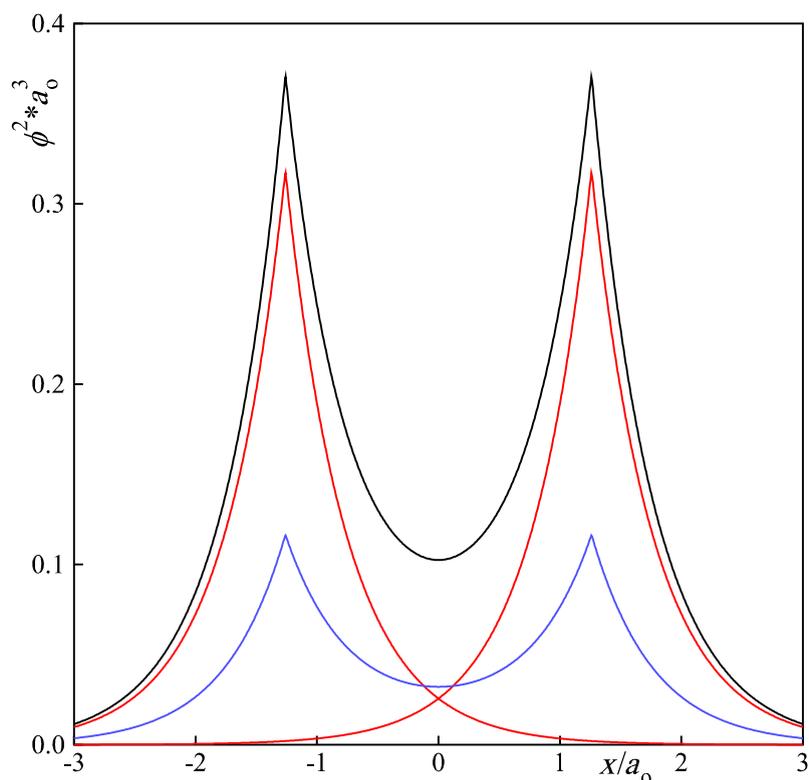
Ein grobes Bild des Molekülorbitals im Wasserstoffmolekül erhält man mit folgendem Verfahren. Die beiden Wasserstoffatome bringen jeweils ein Elektron in das zu bildende Molekül ein. Wir benötigen also ein Molekülorbital, das dann mit diesen beiden Elektronen besetzt wird. Beide Elektronen besitzen dadurch Aufenthaltswahrscheinlichkeiten in der Nähe beider Protonen. In der Nähe jedes Protons wird sich die Aufenthaltswahrscheinlichkeit nicht wesentlich von der des 1s-Wasserstoff-Orbitals unterscheiden. Addiert man daher die beiden 1s-Orbitale zu einem Molekülorbital  $\phi$ , so wird dieses Orbital eine grobe Näherung für das Molekülorbital sein.



$$\psi_l = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} \exp(-r_l/a_0); \quad \psi_r = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} \exp(-r_r/a_0)$$

$$\phi = \frac{N}{\sqrt{\pi a_0^3}} (\exp(-r_l/a_0) + \exp(-r_r/a_0))$$

Der Normierungsfaktor  $N$  bewirkt, dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit im gesamten Raum um das Molekül 1 wird. Das Molekülorbital wird dann mit den beiden Elektronen besetzt.

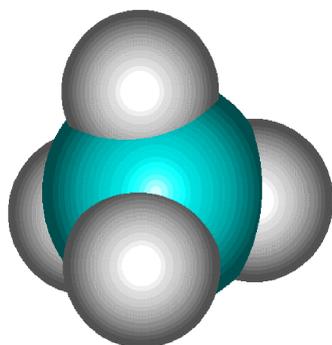


Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen im Wasserstoffatom auf der Verbindungslinie der Atome.  
 Rot: Atomorbitale der Wasserstoffatome; Schwarz: Summe der Atomorbitale; Blau: Normierte Summe

Die Quantenmechanik zeigt, dass ein etwa so aussehendes Molekülorbital eine Verminderung der Energie des Moleküls im Vergleich zu den Ausgangsatomen ergibt. Es ist eine kovalente Bindung entstanden. Der größte Energieeffekt wird dabei durch die Verminderung der kinetischen Energie der Elektronen im Raum zwischen den Atomkernen bewirkt.

Das so konstruierte Molekülorbital ist rotationssymmetrisch um die Verbindungsachse der Atome. Bindungen mit solchen Molekülorbitalen werden als  $\sigma$ -Bindungen bezeichnet.

## Methan



Methan ist das erste Glied in der Reihe der Alkane. Die Abbildung zeigt ein Kalottenmodell des Methans, das aus einem zentrale Kohlenstoffatom und vier Wasserstoffatomen besteht. Die HCH-Winkel betragen  $109,5^\circ$  (Tetraederwinkel). Die vier Wasserstoffatome zeigen keine Unterschiede in ihren Eigenschaften.

Das Kohlenstoffatom weist zwei s- und zwei p-Elektronen in der äußeren Schale auf. Würde man wie beim Wasserstoff aus dem s- und den drei p-Orbitalen mit den vier Wasserstofforbitalen Molekülorbitale

konstruieren und mit Elektronenpaaren besetzen, würden die Winkel zwischen den Wasserstoffbindungen sicher nicht  $109,5^\circ$  betragen.

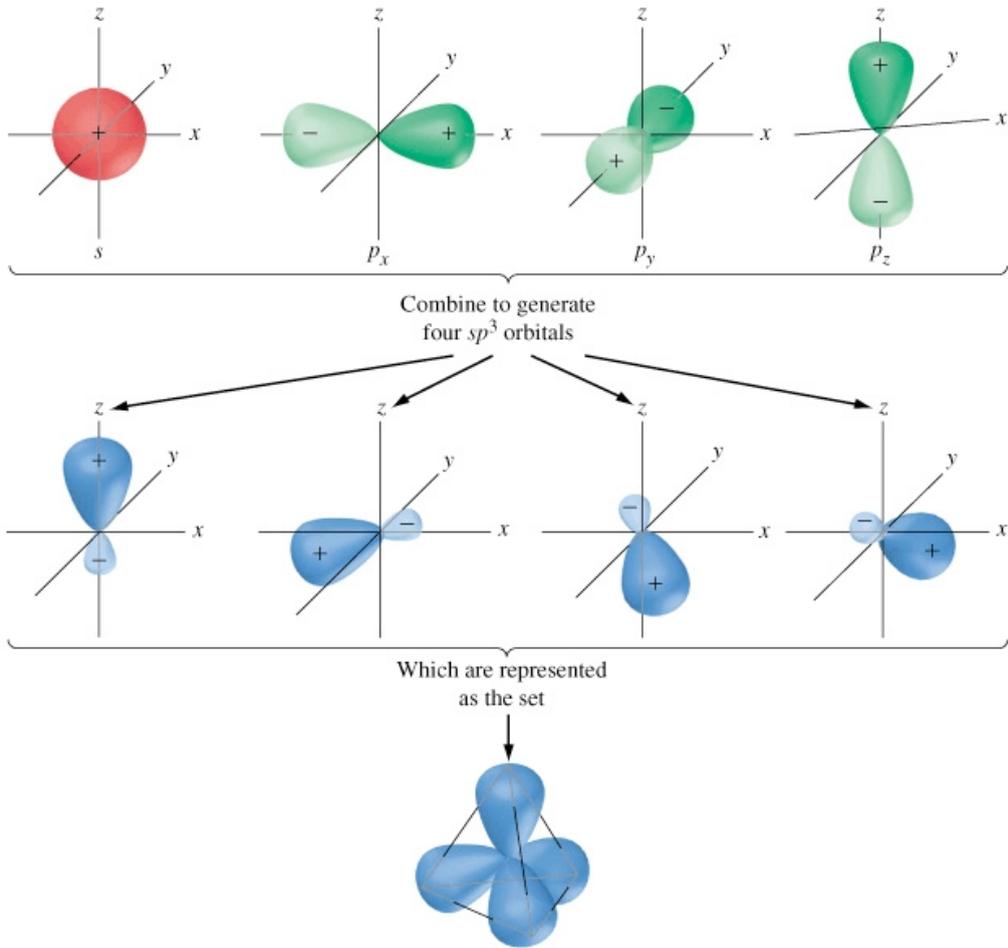
Eine aufwändige quantenmechanische Rechnung ergibt das Molekül in der in der Natur vorgefundenen Form. Ein einfaches Modell davon kann man mit folgender Überlegung erhalten. Man bildet ein neues Atomorbital

$$\phi = a\psi(2s) + b\psi(2p_z)$$

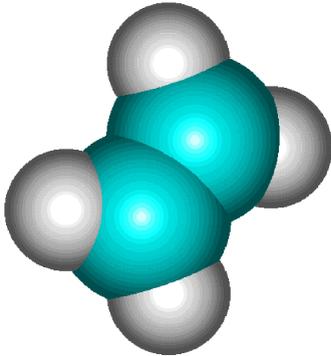
mit positiven Koeffizienten  $a$  und  $b$ . Dieses neue Hybridorbital wird große positive Werte in Richtung der positiven z-Achse und wegen des negativen Vorzeichens des  $p_z$ -Orbitals kleine negative in Richtung der negativen aufweisen. Durch weitere Linearkombinationen der s- mit allen p-Orbitalen kann man insgesamt vier verschiedene Hybridorbitale aufbauen, die die größten Werte der Orbitale in die Richtungen der Ecken eines Tetraeders aufweisen. Diese vier neuen Orbitale bezeichnet man zusammen als  $sp^3$ -Hybrid. Durch Bildung von vier Molekülorbitalen mit den 1s-Orbitalen der Wasserstoffatome erhält man Molekülorbitale mit den größten Aufenthaltswahrscheinlichkeiten in die Richtungen der Ecken eines Tetraeders. Diese werden dann mit Elektronenpaaren besetzt, wodurch vier  $\sigma$ -Bindungen entstehen. Wir erhalten so das Methanmolekül mit der experimentell beobachteten Molekülstruktur.

Bei der Verwendung dieses Modells sollte man sich immer bewusst sein, dass die Konstruktion des  $sp^3$ -Hybrids nur ein Modell ist. Die Natur kennt kein  $sp^3$ -Hybrid, sondern nur die Atome und das Methanmolekül mit ihren quantenmechanisch berechenbaren Wellenfunktionen! Alles, was dazwischen liegt, ist eine Hilfskonstruktion des menschlichen Geistes, die von den Theoretikern zu Recht nicht ganz ernst genommen wird.

# Graphische Darstellung des $sp^3$ -Hybrids

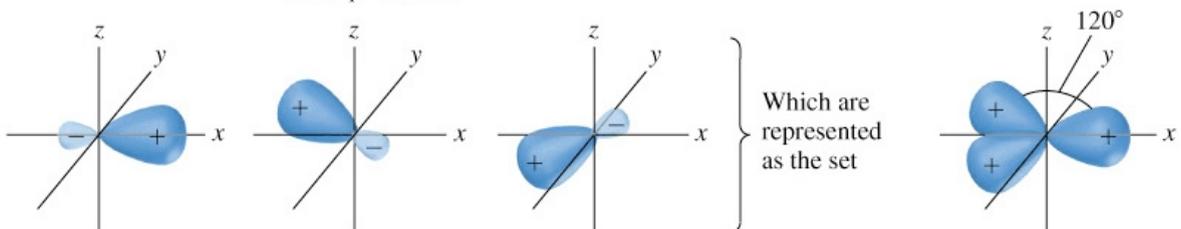
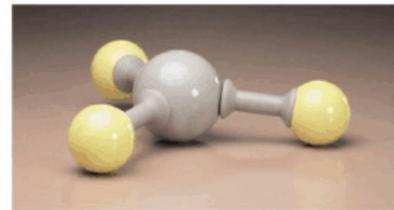
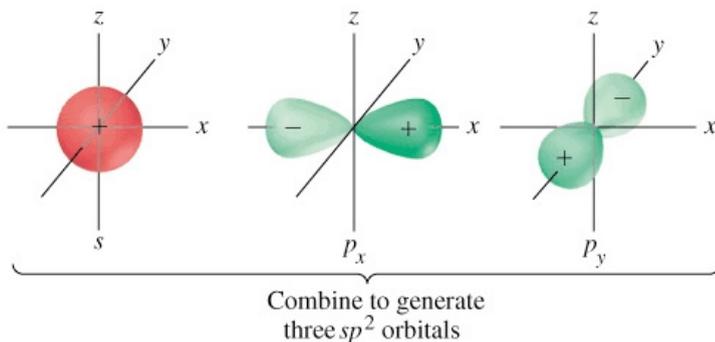


## Ethen



Ethen - früher Ethylen genannt - ist ein ebenes Molekül, das aus zwei Kohlenstoff- und vier Wasserstoffatomen besteht. Alle Winkel betragen etwa  $120^\circ$ . Im Vergleich zu Methan weisen die Kohlenstoffatome nur drei Bindungspartner auf, d. h. die beim Methan erfolgreiche Überlegung mit dem  $sp^3$ -Hybrid führt hier nicht zum Ziel.

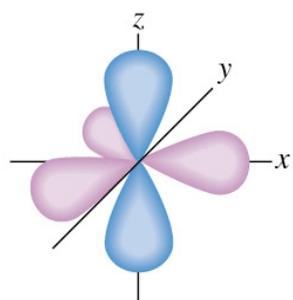
Man legt das Molekül in die  $xy$ -Ebene und konstruiert aus dem  $2s$ -,  $2p_x$  und  $2p_y$ -Orbital drei neue Hybridorbitale, die jeweils um  $120^\circ$  gegeneinander verdreht sind:  $sp^2$ -Hybrid. Jeder der Kohlenstoffe bildet dann mit den zwei  $1s$ -Orbitalen des Wasserstoffs und einem Hybrid-Orbital des anderen Kohlenstoffatoms drei Molekülorbitale, die dann drei  $\sigma$ -Bindungen ergeben.



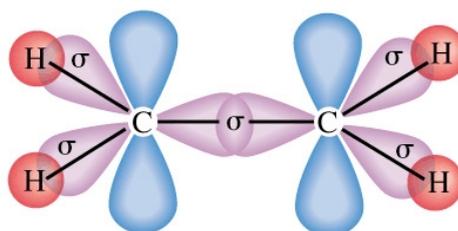
Vergleicht man die “verbrauchten” Elektronen (10) mit den eingebrachten (12), so bleibt ein Elektronenpaar übrig. Auf der anderen Seite sind noch die  $p_z$ -Orbitale der beiden Kohlenstoffatome übrig. Aus diesen beiden Orbitalen wird durch eine Linearkombination

$$\phi = N (\psi(p_{z,l}) + \psi(p_{z,r}))$$

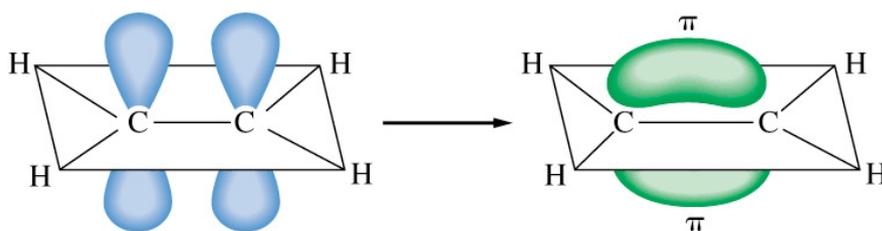
ein weiteres Molekülorbital konstruiert, das eine andere Symmetrie als die bisherigen Molekülorbitale aufweist. Es ist nicht rotationssymmetrisch um die Bindungsachse, sondern weist in der  $xy$ -Ebene eine verschwindende Aufenthaltswahrscheinlichkeit auf und von Null verschiedene Werte ober- und unterhalb der  $xy$ -Ebene. Besetzt man dieses Orbital mit einem Elektronenpaar, entsteht eine  $\pi$ -Bindung. Die Kohlenstoffatome werden daher durch eine  $\sigma$ - und eine  $\pi$ - Bindung gebunden. Zusammen bezeichnet man eine derartige Bindung als Doppelbindung.



The set of orbitals  $sp^2 + p$



Sigma ( $\sigma$ ) bonds

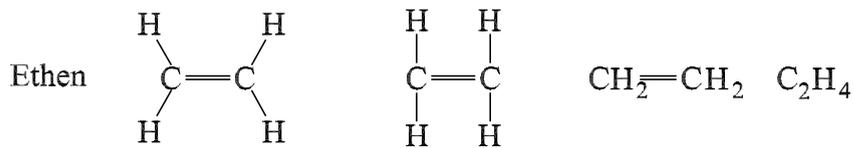
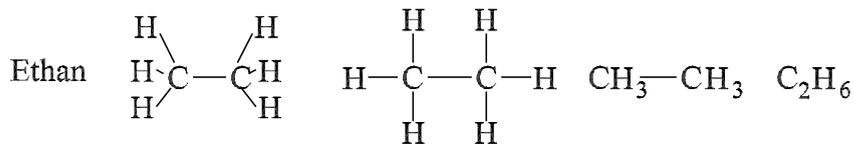


Overlap of  $p$  orbitals leading to pi ( $\pi$ ) bond

Die ionische Bindung im Natriumchlorid und die kovalenten Bindungen im Wasserstoff, Methan und Ethen sind nur eine winzige Auswahl dessen, was in der Natur beobachtet wird. Insbesondere gibt es alle Übergänge zwischen der ionischen und der kovalenten Bindung.

## Struktur- und Summenformeln

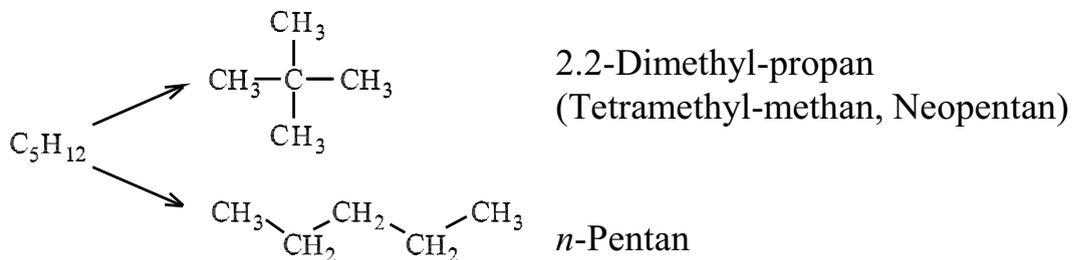
Für den täglichen Gebrauch sind die bisher benutzten Darstellungen der Moleküle zu kompliziert. In den Strukturformeln wird die geometrische Struktur der Moleküle einigermaßen korrekt wiedergegeben. Die Elektronenpaare in den Bindungen werden durch Striche gekennzeichnet. Zwei Beispiele sollen dies verdeutlichen.



Strukturformel

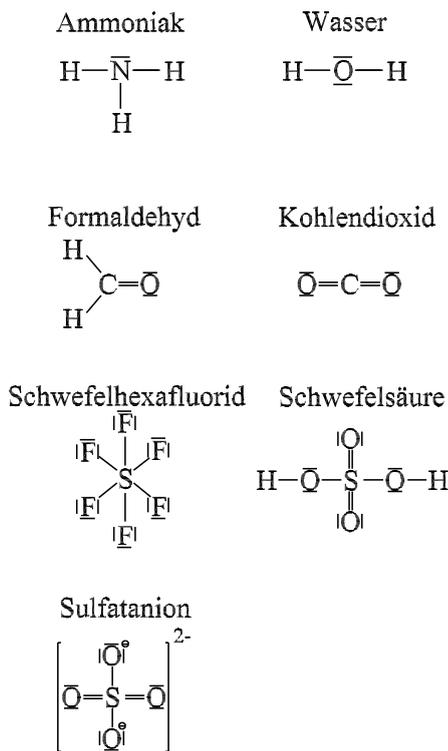
Summenformel

Die beiden ersten Formeln sind Strukturformeln, obwohl in der zweiten Formel die Struktur aus Gründen der einfacheren Darstellung nicht mehr korrekt wiedergegeben ist. Die letzten Formeln sind Summenformeln, bei denen nur noch die im Molekül auftretende Elemente angegeben werden. Der Index gibt die Zahl der entsprechenden Atome im Molekül an. Zu einer Summenformel können mehrere Strukturformeln gehören (Strukturisomerie).



Summenformel

Strukturformel



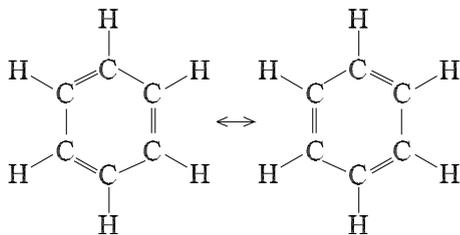
Bei manchen Molekülen befinden sich nicht alle äußeren Elektronen in Bindungen, sondern besetzen ein nicht bindendes Orbital. Sie werden als einsame oder nicht bindende Elektronen bezeichnet und durch einen Strich am entsprechenden Atom gekennzeichnet.

Die Ladung von Ionen wird rechts oben als Hochzahl in Elementarladungen in der Form + oder 2- angegeben.

Die formalen Ladungen der einzelnen Atome werden wie folgt berechnet. Jedes Atom bringt eine gewisse Zahl von Valenzelektronen, die an den Bindungen beteiligt werden, ein. Davon werden die einsamen Elektronen voll und die in den Bindungen hälftig abgezogen. Die Differenz ergibt die formale Ladung, die als + oder - in einem Kreis an das entsprechende Atom gesetzt wird (siehe Sulfatanion). Die

Summe der formalen Ladungen ergibt die Ladung des Moleküls.

### Drei schwierigere Verbindungen

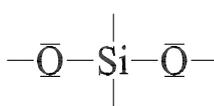


Im Benzol  $\text{C}_6\text{H}_6$  bilden die C-Atome einen 6-Ring. Wie beim Ethen werden  $\text{sp}^2$ -Hybride vorliegen. Es verbleiben nach Bildung der  $\sigma$ -Bindungen 6 p-Orbitale mit den größten Aufenthaltswahrscheinlichkeiten ober- und unterhalb der Ringebene. Für die Lage der Doppelbindungen gibt es zwei Möglichkeiten. Die

Natur liegt dazwischen (Mesomerie).

$\text{NO}_2$  enthält eine ungerade Zahl von Valenzelektronen!

Die Summenformel für Siliciumdioxid ist  $\text{SiO}_2$ . Gibt es  $\text{SiO}_2$ -Moleküle im festen Siliciumdioxid (Quarz)? Die Antwort ist nein. Ein perfekt ausgebildeter Quarzkristall besteht aus einem einzigen Molekül, wobei jedes Si an vier O und jedes O von zwei Si gebunden ist. Der Grundbaustein dieses Moleküls ist:



In solchen Fällen wird als Summenformel die kleinste in ganzen Zahlen angebbare Einheit ( $\text{SiO}_2$ ) verwendet. Ein ähnliches Problem war beim NaCl aufgetreten.