

Die Natur der chemischen Bindung

Das *Bohr'sche* Atommodell gilt heute als überholt. Zwar ist es sehr anschaulich, doch kann es die geometrische Form von organischen Molekülen wie z. B. diejenige des Ethens nicht erklären. Dazu bedarf es neuerer Modelle, welche die moderne Atomphysik hervorgebracht hat.

Die Quantenmechanik lehrt uns, dass Elektronenübergänge zwischen einzelnen Bahnen in der Hülle ganz bestimmten Energiebeträgen entsprechen. Eine Folge davon sind beispielsweise genau definierte Spektrallinien in den Atompektren. Die Elektronen eines Atoms können also in verschiedene Gruppen unterschiedlicher Energie aufgeteilt werden.

Die Wellenmechanik lehrt uns, dass Elektronen nicht nur Teilchen- (dies äußert sich z. B. im Impuls der Elektronen) sondern auch Wellencharakter haben (dies äußert sich darin, dass sich Elektronen beugen lassen). Nach der *Heisenberg'schen* Unschärferelation kann der Ort und der Impuls (oder die Energie) eines Elektrons auf seiner Bahn niemals gleichzeitig festgestellt werden. Die Elektronen sind also als diffuse Ladungswolken aufzufassen. Anschaulich kann man die Bewegung des Elektrons als stehende Welle beschreiben. Diese stehende Welle findet in der *Schrödinger-Gleichung* ihren mathematischen Ausdruck. Sie stellt eine Differentialgleichung dar und wird nur durch bestimmte "Eigenwerte" erfüllt. Diese Eigenwerte beschreiben also erlaubte Zustände des Systems.

Organische Moleküle leiten sich aus Atomen ab. Um die geometrische Form von Molekülen und den Charakter ihrer Bindungen zu verstehen, ist es nötig, die Anordnung der Elektronen im Atom genau zu kennen. Eine Beschreibung dieser Anordnung ermöglichen die vier Quantenzahlen. Sie ergeben sich aus wellenmechanischen Rechnungen.

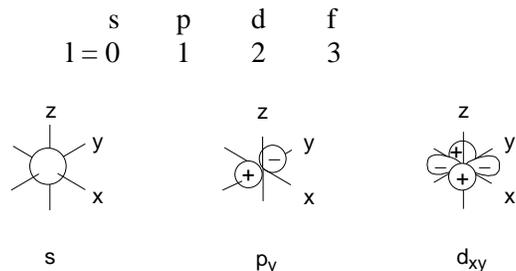
Nach dem *Pauli-Verbot* gibt es in der Hülle eines Atoms keine zwei Elektronen die völlig gleich sind. Die Elektronen unterscheiden sich in mindestens einer Quantenzahl.

Die Elektronen befinden sich nicht an der Oberfläche der Atomhülle, auch ordnen sie sich nicht gleichmäßig um den Atomkern herum an. Sie besetzen vielmehr Hauptenergieniveaus (Schalen) die durch die Hauptquantenzahl n beschrieben werden:

| | | | | |
|-------|---|---|---|---|
| K | L | M | N | O |
| n = 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |

Der Umfang aller Schalen ist verschieden. $2n^2$ Elektronen finden in der n-ten Schale Platz. Die erste Schale wird also mit maximal 2, die zweite mit maximal 8 und die dritte mit maximal 9 Elektronen besetzt.

Die Nebenquantenzahl l beschreibt die Form der Elektronenwolken (Orbitale). Diese müssen nicht kugelsymmetrisch sein. Sie werden wie folgt beschrieben:



Die Form der Elektronenwolken ist ausschlaggebend für die Gestalt organischer Moleküle. Die (+)- bzw. (-)-Zeichen sind keine Ladungen, sondern kennzeichnen die Phase der elektromagnetischen Wellen. Diese ist entscheidend bei der Kombination von zwei oder mehreren Atomen zu Molekülen und bestimmt die Art und Lage der bindenden Elektronen entscheidend mit.

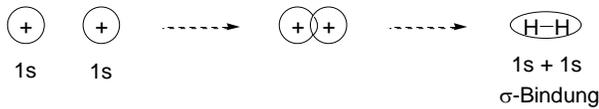
Die magnetische Quantenzahl m gibt die Richtung der Elektronenwolke im Raum an. Sie kann $2l + 1$ Werte annehmen. Dies bedeutet, dass s-Elektronen stets ein kugelsymmetrisches s-Orbital bilden, für p-Elektronen stehen drei axialsymmetrische Orbitale zur Verfügung und d-Orbitale haben fünf Möglichkeiten zur Orientierung im Raum. Durch diese drei Quantenzahlen wird die Elektronenbahn oder Elektronenwolke in ihrer Energie, Form und Richtung beschrieben als Aufenthaltsraum von maximal zwei Elektronen. Diese werden durch die letzte Quantenzahl, die Spinquantenzahl unterschieden. Die Spinquantenzahl beschreibt die Drehrichtung des Elektrons (das man als einen Kreisel auffassen kann); sie kann nur die Werte $+\frac{1}{2}$ und $-\frac{1}{2}$ annehmen.

Nach dem Prinzip der größten Multiplizität (*Hund'sche Regel*) wird jedes Orbital der gleichen Schale und Form zuerst mit einem Elektron \uparrow besetzt; erst dann erfolgt der Einbau des zweiten Elektrons \downarrow mit entgegengesetztem Spin. Ein Einbau der beiden Elektronen mit gleichgerichtetem Spin würde auch gegen das *Pauli-Verbot* verstoßen.

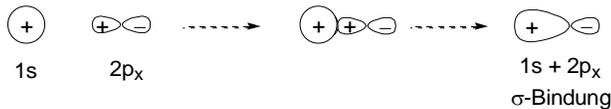
Wie bereits erwähnt, ergibt die Kombination der Elektronenwolken zweier oder mehrerer Atome die kovalente Bindung und damit die Moleküle. Natürlich müssten eigentlich nicht nur die bindenden, sondern alle Elektronen berücksichtigt werden. Schon beim Methan ergäbe dies ein 16-Körperproblem. Deshalb bedient man sich Näherungsverfahren wie dem Valenzschalenverfahren.

Die Überlappung von s-Orbitalen mit anderen s-, p- oder d-Orbitalen ergibt eine σ -Bindung, wobei jedes Orbital ein Elektron beisteuert und die Überlappung auf der Verbindungslinie der beiden Atome stattfindet. Bei diesen Bindungen verdichtet sich die Elektronenladung zentrosymmetrisch um die Bindungsachse. Ein Beispiel ist das Wassermolekül H_2 , welches 437 kJ/mol günstiger ist als zwei isolierte H-Atome. Die treibende Kraft zur Bildung

von Molekülen ist also die Verminderung der Energie. Sie wird durch den Resonanzeffekt bei der Überlagerung der Schwingungsformen der beiden einzelnen Elektronen gewonnen. Die Resonanzenergie entspricht dann in erster Näherung der Bindungsenergie.



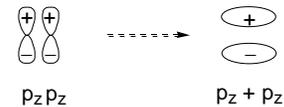
Ein weiteres Beispiel ist Methan. Die Überlagerung des s-Orbitals des Wasserstoffes mit dem p-Orbital des Kohlenstoffes könnte ebenfalls eine einfache σ -Bindung ergeben.



Tatsächlich sind im Methan alle Bindungen gleich und folglich auch alle vier Orbitale gleich. Sie haben alle $\frac{1}{4}$ s-Charakter und $\frac{3}{4}$ p-Charakter. Diese energetisch günstige

Anordnung erhält man durch "Mischen" aller beteiligten Orbitale. Nach *Pauling* gelangt man auf diese Weise zu vier gleichen sp^3 -Hybridorbitalen. Die Hybridisierung löscht Unterschiede zwischen s- und p-Orbitalen aus.

π -Bindungen kommen zustande durch doppelte Überlagerung eines p-Orbitals mit einem p- oder d-Orbital. Beim Ethen liegt die π -Elektronenwolke über und unter der σ -Bindung. Beim Ethin ummanteln die beiden π -Bindungen in vier getrennten Ladungswolken die σ -Bindung.



Ethin besitzt eine hohe Bindungsenergie von 840 kJ/mol für die drei Bindungen zwischen den C-Atomen. Die Bindungsenergie der Ethin-Bindung ist also stärker als die Ethen-Bindung. Pro Bindung ist die Bindungsenergie allerdings kleiner als im Ethen!

