

## 2

### Chemische Bindungen

In diesem Kapitel wird eine *qualitative* Beschreibung der Elektronenstruktur eines Atoms gegeben (siehe Anhang A und B). Dies geschieht zum Teil deshalb, weil eine mathematisch exakte Analyse von Atomgruppen immer noch nicht möglich ist, hauptsächlich aber, weil eine qualitative Behandlung gewöhnlich ausreicht, um sich ein Verständnis von der Art und Weise zu verschaffen, mit der sich Atome verbinden und Moleküle bilden. So beginnen wir damit, einen kurzen Blick auf ein isoliertes Atom zu werfen.

#### 2.1

##### Quantenmechanik

Durch seine eigene experimentelle Arbeit über den Atomkern lieferte Ernest Rutherford ein Bild des Atoms, bei dem der schwere Kern im Zentrum liegt, während sich die von Joseph (J. J.) Thomson entdeckten Elektronen im umgebenden Raum bewegen; ihr typischer Abstand vom Atomkern liegt in der Größenordnung von 0,1 nm (d. h. ein Zehntel eines Nanometers, also 1 Ångström). Die hauptsächlichsten Entwicklungen der Atomstrukturtheorie gingen sodann auf Niels Bohr zurück, der erkannt hatte, dass das von Max Planck im Jahre 1900 postulierte Quantenprinzip nur bestimmte Energiezustände erlaubt, auf Louis de Broglie, der verfocht, dass von subatomaren Partikeln ein duales Verhalten angenommen wurde und man ihnen gleichzeitig sowohl Teilchen- als auch Wellencharakter zuschreibt (Welle-Teilchen-Dualismus; siehe Anhang A), sowie auf Erwin Schrödinger, dessen Gleichung zeigte, wie man die erlaubten Elektronenzustände ableitet, wobei sowohl die erlaubten Energien als auch ihre Raumverteilung im Hinblick auf den Kern berücksichtigt werden.

Die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung lautet:

$$H \cdot \Psi = E \cdot \Psi. \quad (2.1)$$

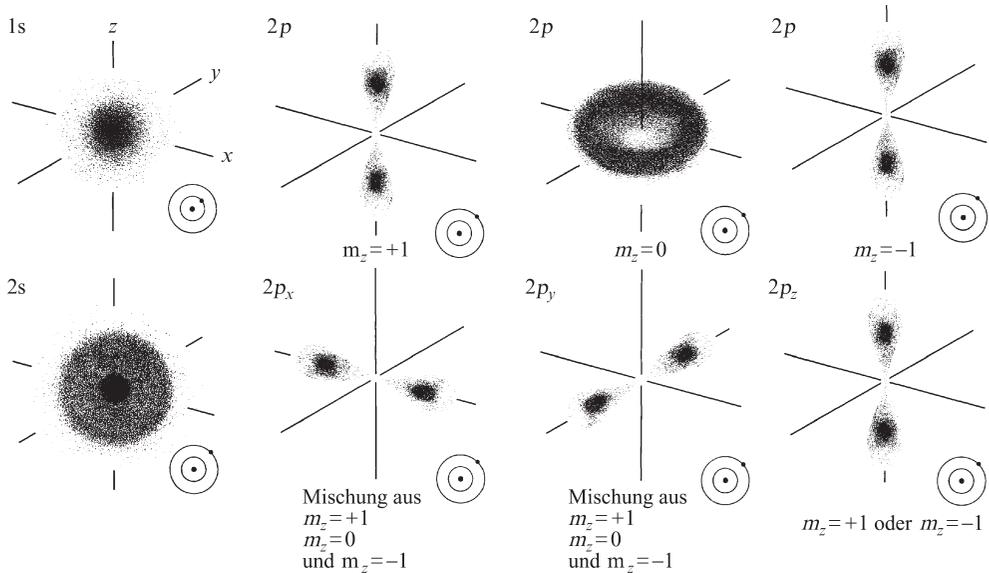
Dabei ist  $H$  der Hamilton-Operator,  $E$  die Energie und  $\Psi$  die Wellenfunktion; letztere ist eine Funktion der Lage bezogen auf den Atomkern. Diese Gleichung erscheint bemerkenswert einfach zu sein, aber man muss sich vergewissern,

dass sich der Hamilton-Operator gewöhnlich aus mehreren Termen zusammensetzt, während zur Wellenfunktion nur Komponenten gehören, die als Terme komplexer Zahlen beschreibbar sind. Für das äußerst bedeutende Wasserstoffatom ist die Lösung der Schrödinger-Gleichung im Anhang B angegeben.

Max Born interpretierte die Verteilung richtig, die sich aus der Schrödinger-Gleichung ergibt, als er vermutete, dass  $\Psi\Psi^*$  (wobei  $\Psi^*$  das komplexe Konjugat von  $\Psi$  ist) die Wahrscheinlichkeit ergibt, dass sich ein Elektron an dieser Stelle aufhält. (Für unsere Zwecke hier kann  $\Psi\Psi^*$  einfach als das Quadrat der Amplitude der Wellenfunktion betrachtet werden.) Ebenso wie die Schwingungen einer (eindimensionalen) Gitarrensaite und die (zweidimensionale) Membran einer Trommel durch eine Reihe von Zahlen beschrieben werden können, die sich auf die Lage und Multiplizität der Knotenpunkte (d. h. Positionen, bei denen die Amplitude Null ist) beziehen, so verhält es sich mit der wahrscheinlichen Elektronenverteilung um den Atomkern. Obwohl wir hier nicht ins Detail gehen müssen, sind die verschiedenen Quantenzustände eines Elektrons in der Nachbarschaft eines Atomkerns durch unterschiedliche räumliche und nicht-räumliche Wahrscheinlichkeitsverteilungen gekennzeichnet. Obgleich, wie wir später sehen werden, auch noch andere Faktoren eine Rolle spielen, so ist es doch die Gestalt dieser Verteilungen, welche die Form des Moleküls bestimmt, das sich bildet, wenn zwei oder mehr Atome eine recht dauerhafte gemeinsame Bindung eingehen.

Bei der eindimensionalen Gitarrensaite lässt sich diese Situation durch eine einzelne Zahl beschreiben, die mit der Zahl der Knotenpunkte in Beziehung steht, die auf einer Saite liegen. Bei der schwingenden Membran einer Trommel sind zwei unterschiedliche Zahlen erforderlich, um die Situation vollständig zu beschreiben: Eine davon bezieht sich auf die Knotenpunkte, die andere auf die Knotenlinien (die gekrümmt sein können). Es ist deshalb nicht verwunderlich, dass man für den dreidimensionalen Raum um einen Atomkern drei verschiedene Zahlen benötigt, um die räumliche Anordnung der Wahrscheinlichkeitsverteilung für jedes Elektron vollständig zu beschreiben; hier gibt es nun Knotenpunkte, Knotenlinien und Knotenflächen. Wie sich gezeigt hat, wird eine weitere Zahl benötigt, da das Elektron einen Spin (Eigendrehimpuls) besitzt; dieser entspricht grob dem Spin eines Planeten, der dessen Kreisbahn um die Sonne darstellt. So wie der Spin eines solchen Planeten entweder linksherum oder rechtsherum gerichtet sein kann, so besitzt auch der Spin eines Elektrons eine von zwei Möglichkeiten. Die Spinquantenzahl eines Elektrons wird gewöhnlich mit dem Buchstaben  $s$  bezeichnet und die anderen Quantenzahlen mit den Buchstaben  $n$ ,  $l$  und  $m$  (siehe Anhang B). Abbildung 2.1 zeigt die räumliche Verteilung der quadrierten Wahrscheinlichkeitsamplitude für eine Reihe unterschiedlicher Situationen, die für ein Elektron auf der Kreisbahn um den Atomkern gelten können. Diese bezeichnet man gewöhnlich als Orbitale.

Der niedrigste Energiezustand (Grundzustand) eines Wasserstoffatoms, der  $1s$ -Zustand, ist charakterisiert durch eine kugelsymmetrische Wellenintensität mit einer einzelnen sphärischen Knotenfläche im Unendlichen. Der niedrigste angeregte Zustand ist der  $2s$ -Zustand; er besitzt eine zusätzliche sphärische



**Abb. 2.1:** Räumliche Verteilung der quadrierten Wahrscheinlichkeitsamplitude für eine Reihe unterschiedlicher Situationen, die für ein Elektron auf einer Kreisbahn um einen Atomkern gelten können.

Knotenfläche, in deren Zentrum der Kern ist. Die  $2p$ -Zustände, die eine geringfügig höhere Energie besitzen, haben Knotenflächen, die den Atomkern durchqueren. Es gibt drei  $p$ -Orbitale, entsprechend den drei möglichen Werten der Magnetquantenzahl  $m$ . Kombiniert man die drei  $2p$ -Orbitale im richtigen Verhältnis, so erhält man Orbitale mit Lappen, die sich entlang einer der Achsen des kartesischen Koordinatensystems erstrecken. Die Nebenbilder in Abbildung 2.1 und spätere Diagramme zeigen schematisch die entsprechenden Bohr'schen Atomshalen.

## 2.2

### Das Pauli-Prinzip

Obwohl wir nicht in alle Einzelheiten gehen müssen, gibt es bestimmte Regeln, die nützlich sind, wenn man Situationen betrachtet, in denen mehr als ein Elektron in einem Atom vorkommt. Zunächst einmal können keine zwei Elektronen mit dem gleichen Atomkern verknüpft sein und dabei exakt die gleichen Werte für alle vier Quantenzahlen besitzen. Dies nennt man das Pauli-Prinzip (nach Wolfgang Pauli), und es handelt sich um einen besonders wirksamen Faktor, wenn zwei ähnliche Atome ausreichend nahe beieinander liegen. Betrachtet man die eigentliche Form der Orbitale, so haben die  $s$ -Typen alle eine Kugelsymmetrie, wohingegen die  $p$ -Typen sich entlang einer Achse erstrecken (Abb. 2.1).

(Das  $s$ , das man verwendet, um einen Orbitaltyp zu bezeichnen, darf nicht mit dem Symbol für die Spinquantenzahl verwechselt werden; siehe Anhang B.) Wenn alle  $p$ -Orbitale mit ihrer zulässigen Elektronenzahl voll besetzt sind, dann zeigen diese jedoch als Ganzes eine Kugelsymmetrie. Dies lässt sich besonders bei den Edelgasatomen feststellen, die tatsächlich nur solche vollen Schalen besitzen. Eine andere wichtige Eigenschaft der Elektronenorbitale ist, dass eine Linearkombination verschiedener möglicher Wellenfunktionen ebenso eine mögliche Lösung der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung ist.

Angenommen,  $\Psi_1$  und  $\Psi_2$  sind zwei solch mögliche Wellenfunktionen, dann ist

$$H \cdot \Psi_1 = E \cdot \Psi_1$$

und

$$H \cdot \Psi_2 = E \cdot \Psi_2.$$

Wenn wir nun die erste Gleichung mit dem Koeffizienten  $C_1$  multiplizieren und die zweite mit  $C_2$  und dann die beiden Ergebnisse addieren, so erhalten wir

$$H \cdot (C_1 \cdot \Psi_1 + C_2 \cdot \Psi_2) = E \cdot (C_1 \cdot \Psi_1 + C_2 \cdot \Psi_2). \quad (2.2)$$

Dies ist eine gleichwertige Version der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung.

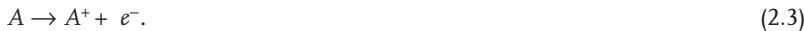
Jetzt können wir mit der Besprechung fortfahren, was passiert, wenn zwei Atome sich einander nähern. Es ist klar, dass sie eine Kraft aufeinander ausüben müssen, und eine kurze Besinnung lässt erkennen, dass diese Kräfte entweder anziehend oder abstoßend sein können. Diesen Schluss zieht man aus den zwei Tatsachen, dass Materie nicht spontan explodiert oder implodiert. Mit anderen Worten, man stößt auf Widerstand, wenn man versucht ein Stück kondensierte Materie (d. h. einen Festkörper oder eine Flüssigkeit) zu einem kleineren Volumen zusammenzuquetschen. Ebenso stößt man auf Widerstand, wenn man versucht, ein Stück Materie über seine „Ruhemaße“ hinaus zu dehnen. Dies zeigt, dass die Kraft zwischen den Atomen bei hinreichend kurzem Abstand abstoßend und bei ausreichend weitem Abstand anziehend ist. Dies impliziert somit, dass es eine mittlere Entfernung geben muss, bei der weder Abstoßung noch Anziehung auftritt. Dies korreliert mit einem interatomaren Abstand, bei dem die Kräfte exakt ausgewogen sind, und diese charakteristische Entfernung bestimmt im Wesentlichen die Dichte eines Materialstücks.

### 2.3

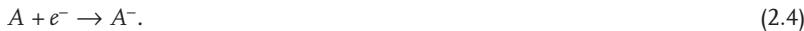
#### Ionisierungsenergie, Elektronenaffinität und chemische Bindung

Interessant ist die Feststellung, dass diese Betrachtungen gut verstanden wurden, sogar bevor eindeutig gezeigt worden war, dass Atome tatsächlich existieren. Deshalb ist es nicht verwunderlich, dass die Parameter keine mögliche Umverteilung

der subatomaren Teilchen berücksichtigen, wenn zwei Atome einander ausreichend nahe kommen. Im Allgemeinen wird es eine Neuordnung der Elektronen zwischen den zwei Atomen geben; eine bemerkenswerte Ausnahme ist der Fall, bei dem beide Atome Edelgase sind. Zwei Größen sind von Bedeutung, wenn man betrachtet, was im Fall der zwei Atome passieren kann; es sind dies die Ionisierungsenergie und die Elektronenaffinität. Die Ionisierungsenergie,  $E_i$ , ist die Mindestenergie, die benötigt wird, um ein Elektron von einem ansonsten neutralen Atom zu entfernen. Wenn dabei Energie frei wird, so ist die Elektronenaffinität negativ. Diese Situation lässt sich beschreiben durch



$A$  bezeichnet das neutrale Atom,  $A^+$  ein positiv geladenes Ion und  $e^-$  ein Elektron. Wenn ein neutrales Atom ein zusätzliches Elektron aufnimmt, dann ist die erhaltene Energie die Elektronenaffinität  $E_A$ . Diese andere Situation wird beschrieben durch



$A^-$  bezeichnet das negativ geladene Atom, das bei diesem Vorgang entsteht. Sehr wichtig ist es festzuhalten, dass diese beiden Gleichungen *nicht* bloß Gegensätze darstellen, weil das Produkt der ersten Reaktion ein positives Ion und ein negatives Elektron ist, wohingegen die Teilnehmer an der zweiten Reaktion ein *neutrales* Atom und ein negatives Elektron sind.

Ein gutes Beispiel ist die Verbindung Lithiumfluorid, bei der das Lithiumatom bereitwillig eines seiner Elektronen an das Fluoratom abgibt. Das letztere nimmt dabei eine Elektronenstruktur an, die der eines Edelgases ähnelt, bei dem alle Elektronenorbitale die maximale Anzahl der möglichen Elektronen haben (Tabelle 2.1). Die Trennung des Elektrons vom Lithiumatom erfordert eine Energiemenge, die der Ionisierungsenergie  $E_i$  entspricht. Wenn das Fluoratom nachfolgend das gleiche Elektron aufnimmt und dabei eine Elektronenkonfiguration ausbildet, die der von Neon ähnelt, dann erhält das Gesamtsystem einen Energiebetrag, der gleich der Elektronenaffinität  $E_A$  ist. Da  $E_i$  gewöhnlich größer als  $E_A$  ist, scheint es, dass dieser Elektronenübertragungsvorgang eine Nettoenergieaufnahme erfordert (Tabelle 2.2). Wir müssen uns jedoch vor Augen halten, dass an der Situation nicht zwei richtig getrennte Atome beteiligt sind. Im Gegenteil, sie bleiben zueinander benachbart, und so müssen andere Energiebeiträge berücksichtigt werden. Es passiert folgendes: Die Coulomb-Wechselwirkung (benannt nach Charles de Coulomb) kompensiert die oben erwähnte Nettoenergieaufnahme voll, und es wird tatsächlich eine chemische Bindung zwischen den zwei beteiligten Atomen geben. Diese Situation ist in Abbildung 2.2 dargestellt. Es lässt sich feststellen, dass die Bindung rein elektrostatisch und nicht gerichtet ist. Diese Wechselwirkung ist natürlich ein klassisches Beispiel für eine Ionenbindung.

Tab. 2.1: Die Elektroneigenschaften der Elemente

Ordnungszahl	Element	Orbital-Elektronenkonfiguration	$E_1$ (aj)	$E_A$ (aj)
1	H	1s	2,178	0,120
2	He	1s <sup>2</sup>	3,938	
3	Li	[He]2s	0,863	0,087
4	Be	[He]2s <sup>2</sup>	1,493	-0,096
5	B	[He]2s <sup>2</sup> 2p	1,329	0,032
6	C	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	1,804	0,200
7	N	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	2,329	-0,016
8	O	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	2,181	0,235
9	F	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>	2,791	0,553
10	Ne	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>	3,454	
11	Na	[Ne]3s	0,823	0,119
12	Mg	[Ne]3s <sup>2</sup>	1,225	-0,048
13	Al	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p	0,959	0,096
14	Si	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>	1,305	0,261
15	P	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>	1,762	0,112
16	S	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>	1,659	0,332
17	Cl	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>	2,084	0,578
18	Ar	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup>	2,524	
19	K	[Ar]4s	0,695	
20	Ca	[Ar]4s <sup>2</sup>	0,979	
21	Sc	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d	1,051	
22	Ti	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>2</sup>	1,094	
23	V	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>3</sup>	1,080	
24	Cr	[Ar]4s3d <sup>5</sup>	1,083	
25	Mn	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>5</sup>	1,191	
26	Fe	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>6</sup>	1,266	
27	Co	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>7</sup>	1,259	

Tab. 2.1: Die Elektroneigenschaften der Elemente (Fortsetzung)

Ordnungszahl	Element	Orbital-Elektronenkonfiguration	$E_1$ (aJ)	$E_A$ (aJ)
28	Ni	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>8</sup>	1,223	
29	Cu	[Ar]4s3d <sup>10</sup>	1,237	
30	Zn	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup>	1,504	-0,144
31	Ga	[Ar]4s <sup>2</sup> d <sup>10</sup> 4p	0,961	0,029
32	Ge	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>2</sup>	1,262	0,192
33	As	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>3</sup>	1,572	0,096
34	Se	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>4</sup>	1,562	0,272
35	Br	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>5</sup>	1,897	0,538
36	Kr	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>6</sup>	2,242	
37	Rb	[Kr]5s	0,669	
38	Sr	[Kr]5s <sup>2</sup>	0,912	
39	Y	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d	1,041	
40	Zr	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>2</sup>	1,113	
41	Nb	[Kr]5s4d <sup>4</sup>	1,085	
42	Mo	[Kr]5s4d <sup>5</sup>	1,137	
43	Tc	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>5</sup>	1,166	
44	Ru	[Kr]5s4d <sup>7</sup>	1,180	
45	Rh	[Kr]5s4d <sup>8</sup>	1,195	
46	Pd	[Kr]4d <sup>10</sup>	1,334	
47	Ag	[Kr]5s4d <sup>10</sup>	1,213	
48	Cd	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup>	1,440	-0,096
49	In	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup> 5p	0,927	0,032
50	Sn	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup> 5p <sup>2</sup>	1,176	
51	Sb	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup> 5p <sup>3</sup>	1,384	
52	Te	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup> 5p <sup>4</sup>	1,443	0,352
53	I	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup> 5p <sup>5</sup>	1,675	0,490
54	Xe	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup> 5p <sup>6</sup>	1,943	

Tab. 2.1: Die Elektroneigenschaften der Elemente (Fortsetzung)

Ordnungszahl	Element	Orbital-Elektronenkonfiguration	$E_1$ (aj)	$E_A$ (aj)
55	Cs	[Xe]6s	0,624	
56	Ba	[Xe]6s <sup>2</sup>	0,835	
57	La	[Xe]6s <sup>2</sup> 5d	0,899	
58	Ce	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f5d	1,107	
59	Pr	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>3</sup>	0,923	
60	Nd	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>4</sup>	1,011	
61	Pm	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>5</sup>		
62	Sm	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>6</sup>	0,897	
63	Eu	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>7</sup>	0,908	
64	Gd	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>7</sup> 5d	0,987	
65	Tb	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>9</sup>	1,080	
66	Dy	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>10</sup>	1,093	
67	Ho	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>11</sup>		s~
68	Er	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>12</sup>	0,974	
69	Tm	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>13</sup>	0,931	
70	Yb	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup>	0,993	
71	Lu	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d	0,801	
72	Hf	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>2</sup>		
73	Ta	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>3</sup>	1,262	
74	W	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>4</sup>	1,278	
75	Re	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>5</sup>	1,261	
76	Os	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>6</sup>	1,394	
77	Ir	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>7</sup>	1,442	
78	Pt	[Xe]6s4f <sup>14</sup> 5d <sup>9</sup>	1,442	
79	Au	[Xe]6s4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup>	1,477	
80	Hg	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup>	1,671	
81	Tl	[Xe]6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6p	0,978	

Tab. 2.1: Die Elektroneigenschaften der Elemente (Fortsetzung)

Ordnungszahl	Element	Orbital-Elektronenkonfiguration	$E_1$ (aJ)	$E_A$ (aJ)
82	Pb	$[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^2$	1,188	
83	Bi	$[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^3$	1,167	
84	Po	$[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^4$	1,350	
85	At	$[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^5$		
86	Rn	$[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6$	1,722	
87	Fr	$[\text{Rn}]7s$		
88	Ra	$[\text{Rn}]7s^2$	0,851	
89	Ac	$[\text{Rn}]7s^2 6d$		
90	Th	$[\text{Rn}]7s^2 6d^2$	1,121	
91	Pa	$[\text{Rn}]7s^2 5f^2 6d$		
92	U	$[\text{Rn}]7s^2 5f^3 6d$	0,984	
93	Np	$[\text{Rn}]7s^2 5f^4 6d$		
94	Pu	$[\text{Rn}]7s^2 5f^6$	0,823	
95	Am	$[\text{Rn}]7s^2 5f^7$	0,968	
96	Cm	$[\text{Rn}]7s^2 5f^7 6d$		
97	Bk	$[\text{Rn}]7s^2 5f^9$		
98	Cf	$[\text{Rn}]7s^2 5f^{10}$		
99	Es	$[\text{Rn}]7s^2 5f^{11}$		
100	Fm	$[\text{Rn}]7s^2 5f^{12}$		
101	Md	$[\text{Rn}]7s^2 5f^{13}$		
102	No	$[\text{Rn}]7s^2 5f^{14}$		
103	Lr	$[\text{Rn}]7s^2 5f^{14} 6d$		

Bei der Ionenbindung verbinden sich elektropositive und elektronegative Atome durch elektrische Anziehung zwischen Ionen, die durch Elektronenübertragung erzeugt werden. Gute Beispiele dafür liefern die Alkalihalogenide wie LiF. Jedes neutrale (elektropositive) Lithiumatom verliert sein 2s-Elektron, wird dabei zu einem positiven Ion und ähnelt ein wenig einem positiv geladenen Heliumatom. Jedes neutrale (elektronegative) Fluoratom erhält ein zusätzliches

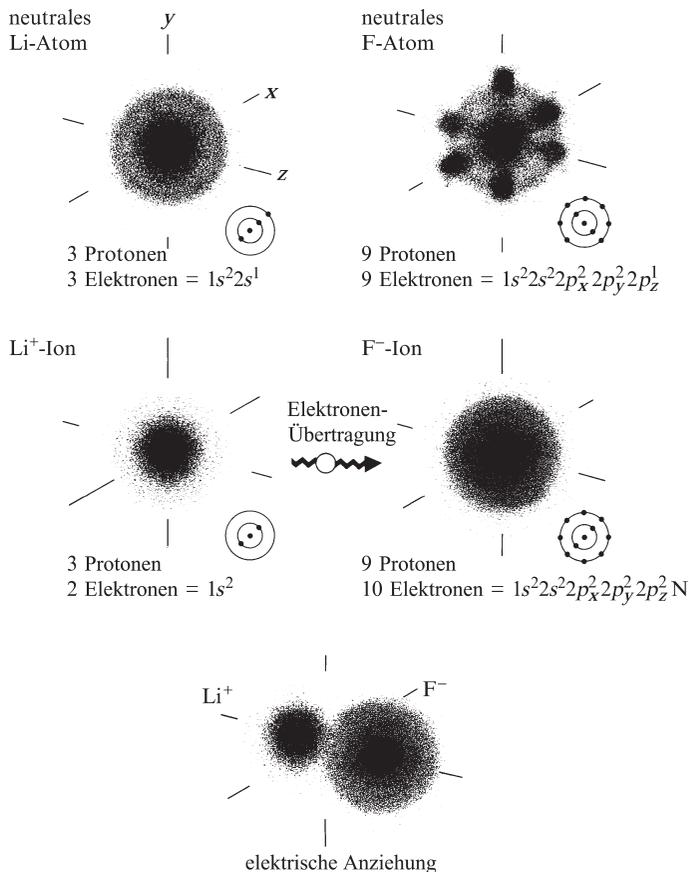


Abb. 2.2: Darstellung der Ionenbindung bei LiF.

$2p$ -Elektron, wird zu einem negativen Ion und ähnelt einem negativ geladenen Neonatom.

Bei der obigen Reaktion ist es kein Zufall, dass gerade das Lithiumatom ein Elektron verliert. Von den zwei beteiligten Elementen ist es das Lithium, das ein einzelnes Elektron neben ansonsten voll besetzten Schalen besitzt. Auf der anderen Seite fehlt dem Fluoratom auf der äußersten Schale gerade ein Elektron. Dieser Unterschied tritt deutlich in den primären Ionisierungsenergien (d. h. die Energie, die aufgebracht werden muss, um ein Elektron von einem neutralen Atom zu entfernen) der beiden Atome zu Tage. Aus Tabelle 2.1 ist ersichtlich, dass die primäre Ionisierungsenergie für Lithium 0,863 aJ beträgt, für Fluor liegt sie hingegen bei 2,791 aJ. Um Ionisierungsenergien zu finden, die größer sind als die vom Fluoratom gezeigte, müsste man tatsächlich zu den Edelgasen selbst gehen, die voll besetzte Elektronenorbitale haben.

## 2.4

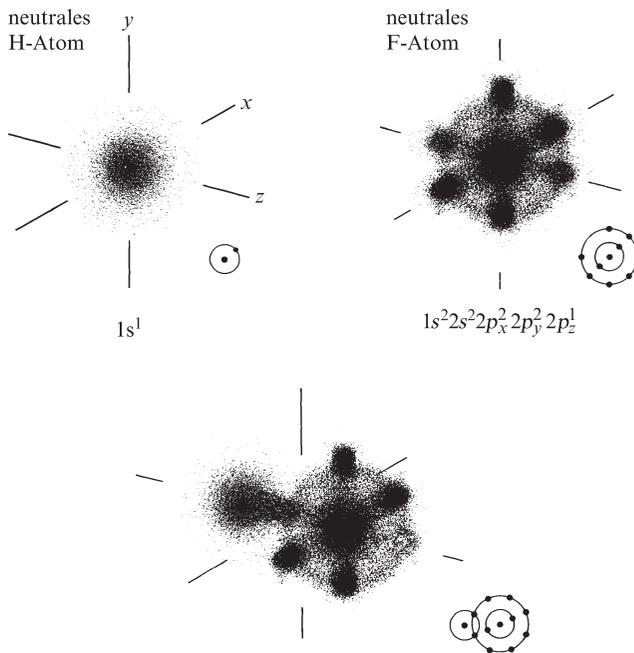
## Elektronegativität und starke Bindungen

Die Neigung einer bestimmten Atomart, Elektronen abzugeben oder aufzunehmen, wird von den beiden Faktoren Ionisierungspotenzial und Elektronenaffinität bestimmt. Ein entsprechendes qualitatives Maß für die gleiche Sache liefert ein einzelner Parameter, die Elektronegativität  $e_N$ . Atome mit starker Elektronegativität nehmen Elektronen auf; für Atome mit geringer Elektronegativität (man nennt sie elektropositiv) gilt jedoch das Gegenteil. Eine verlässliche Tabelle der Elektronegativität stammt von Linus Pauling, und es handelt sich, wie oben gezeigt, um ein Doppelmaß: die Ionisierungsenergie und die Elektronenaffinität. (Es muss jedoch betont werden, dass die Elektronegativität eine dimensionslose Zahl ist.) In Tabelle 2.2 sind typische Werte aufgeführt.

Wenn der Elektronegativitätsunterschied zwischen zwei Atomen recht gering ist, gibt es keine deutliche Tendenz, dass ein Atom ein Elektron abgibt und das andere Atom dieses subatomare Teilchen aufnimmt. In solch einer Situation gibt es keine Grundlage für eine Ionenbindung. Stattdessen hat man es entweder mit einer kovalenten Bindung oder einer Metallbindung zu tun. Erstere tritt auf, wenn beide Atome elektronegativ sind, letztere kommt vor, wenn beide elektropositiv sind. Ein Beispiel für eine kovalente Bindung liegt vor, wenn es sich bei den beiden beteiligten Atomen um Fluor handelt. In einem Atom dieses Elements sind die neun Elektronen so angeordnet, dass sich zwei Elektronen im  $1s$ -Orbital, zwei im  $2s$ -Orbital und jeweils zwei im  $2p_x$ - und  $2p_y$ -Orbital und schließlich ein einzelnes Elektron im  $2p_z$ -Orbital aufhalten. Somit fehlt nur

**Tab. 2.2:** Vergleich der Elektronegativität mit der Summe aus Ionisierungsenergie und Elektronenaffinität. Alle Werte gelten bei 25 °C

	$E_I$	$E_A$	Summe	$e_N$
F	2,8	0,6	3,4	4,0
Cl	2,1	0,6	2,7	3,0
Br	1,9	0,5	2,4	2,8
I	1,7	0,5	2,2	2,5
H	2,2	0,1	2,3	2,1
Li	0,9	0,1	1,0	1,0
Na	0,8	0,1	0,9	0,9
K	0,7	0	0,7	0,8
Rb	0,7	0	0,7	0,8
Cs	0,6	0	0,6	0,7

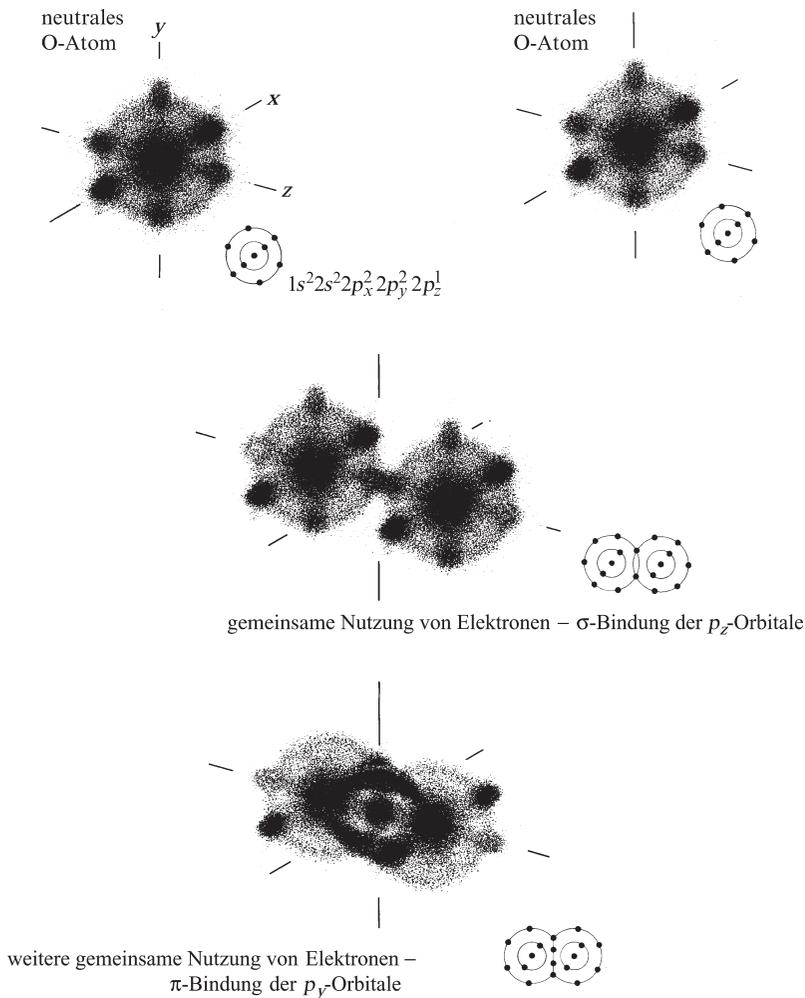


**Abb. 2.3:** Ein einfaches Beispiel einer kovalenten Bindung, wie sie im HF-Molekül vorliegt.

dem letztgenannten Orbital ein Elektron, und wie wir bei der Ionenbindung gesehen haben, kann es diesen Mangel beheben, indem es von einem anderen Atom ein Elektron aufnimmt. Bei der kovalenten Bindung geschieht dies jedoch nicht, indem das Atom ein Elektron vollständig von dem anderen Atom entwendet, sondern durch gemeinsame Nutzung der Atome, bei der die nicht vollbesetzten Orbitale beider Atome mit dem einzelnen  $2p_z$ -Elektron des anderen aufgefüllt werden.

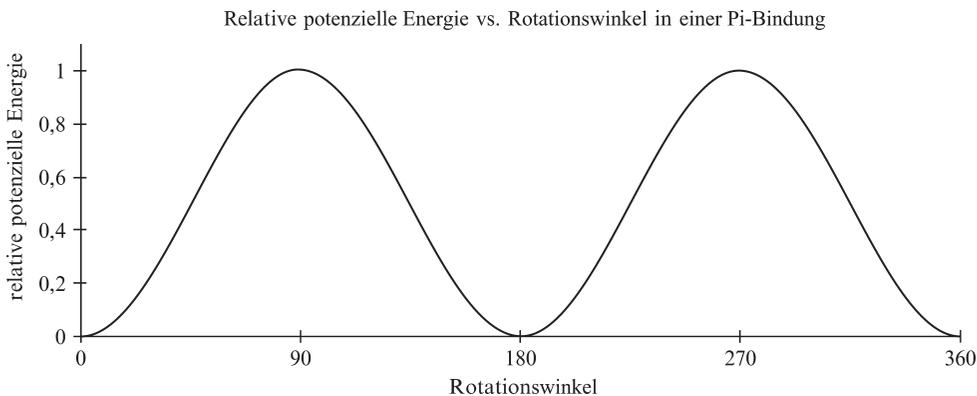
Aus Abbildung 2.3, welche die Situation für ein Fluorwasserstoff-Molekül zeigt, ist ersichtlich, dass einzig die  $2p_z$ -Orbitale an der Bindung beteiligt sind. Obwohl, wie schon früher erwähnt, die Bindung zwischen den Atomen stark gerichtet ist, besitzt sie eine Rotationssymmetrie, und es gibt um die  $z$ -Achse nur einen sehr geringen Rotationswiderstand eines Atoms bezogen auf das andere Atom. Diese Art der kovalenten Bindung wird als  $\sigma$ -Bindung (Sigma-Bindung) bezeichnet, und bei biologisch bedeutsamen Molekülen gibt es zahlreiche Beispiele dafür. Beim HF-Molekül überlappen sich die nicht aufgefüllten Orbitale, das  $1s$ -Orbital des Wasserstoffs und das  $2p$ -Orbital des Fluors, und die beiden Elektronen werden durch eine  $\sigma$ -Bindung gemeinsam genutzt.

Wenn wir uns einem Atom zuwenden, das im Periodensystem eine Stelle vorher steht, also dem Sauerstoff, dann fehlen diesem in seinen  $p$ -Orbitalen insgesamt zwei Elektronen, anstatt nur ein Elektron wie beim Fluor. Auf genau die gleiche Weise wie vorher können zwei Sauerstoffatome ein Molekül bilden,



**Abb. 2.4:** An der kovalenten Bindung zwischen zwei Sauerstoffatomen ist sowohl eine Sigma-Bindung als auch eine Pi-Bindung beteiligt.

und auch hier werden sich die  $2p_z$ -Orbitale überlappen und eine  $\sigma$ -Bindung ausbilden. Die  $2p_y$ -Orbitale sind dabei jedoch immer noch unvollständig besetzt, und man kann sich vorstellen, dass sie sich gegeneinander krümmen, damit sie eine weitere kovalente Bindung erzeugen (siehe Abb. 2.4). Die letztere beinhaltet eine Verdrehung und Überlappung der  $2p_y$ -Orbitale und verleiht dem Molekül eine Achsenversteifung. Im Gegensatz zur Sigma-Bindung mit ihrer einzelnen Überlappung entlang der  $z$ -Richtung bezieht diese neue Bindung zwei Lappen ein, von denen keiner auf dieser Achse liegt. Hier gibt es nun eine zweifache Symmetrie zur Lage, und man kann sich vorstellen, dass jeder Versuch, eines der



**Abb. 2.5:** Diagramm, bei dem die Energie gegen den Rotationswinkel einer Pi-Bindung aufgetragen ist, der durch den Widerstand gegen die Rotation verursacht wird.

Atome in Bezug auf das andere zu drehen auf Widerstand stößt, was darauf zurückzuführen ist, dass die  $2p_y$ -Orbitale dabei gestreckt würden. Diese neue Bindungsart heißt  $\pi$ -Bindung (Pi-Bindung), und der Rotationswiderstand spiegelt sich in einem Diagramm wider, in dem die Energie gegen den Rotationswinkel aufgetragen ist, was grob einer Sinusschwingung entspricht (siehe Abb. 2.5).

Im Methanmolekül,  $\text{CH}_4$ , liegen vier  $\sigma$ -Bindungen vor; jede verknüpft ein Wasserstoffatom mit dem zentralen Kohlenstoffatom. Die Tetraederform dieses Moleküls mag überraschen, angesichts dessen, was bis jetzt über die gemeinsamen Ausrichtungen der verschiedenen  $p$ -Orbitale gesagt wurde (s. Abb. 2.1 und 2.3), die sich im rechten Winkel zueinander befinden. Die Erklärung liegt bei zwei Faktoren, nämlich der Elektronenpromotion und der Wellenfunktionshybridisierung. Die erste ist machbar, wenn die Energiezunahme, die an der Promotion eines Elektrons in einen höheren Quantenzustand beteiligt ist, geringer ist als die nachfolgende Energieabnahme, wenn die Wellenfunktionen dann hybridisiert werden können. Jede Kombination eines Wellenzustandes in einem Atom ist selbst ein möglicher Wellenzustand, und das Ergebnis bezeichnet man als ein Hybridorbital. Die Anzahl der letzteren muss gleich der Anzahl der ursprünglichen Orbitale sein. Somit erzeugen ein  $s$ -Orbital und ein  $p$ -Orbital zwei unterschiedliche  $sp$ -Hybride (Abb. 2.6). Die Kombination der verschiedenen Hybride schafft eine Konfiguration, deren Geometrie die räumliche Anordnung der interatomaren Bindungen festlegt. Das Hybridisierungsprinzip ist in Gleichung (2.1) festgehalten. Beim Methanmolekül  $\text{CH}_4$  wird eines der  $2s$ -Elektronen in ein sonst freies  $2p$ -Orbital angehoben. Die entstehenden drei  $2p$ -Orbitale und das eine verbliebene  $2s$ -Orbital hybridisieren und bilden vier  $sp^3$ -Hybride (s. Abb. 2.7). Die letzteren bilden vier Sigma-Bindungen mit den  $1s$ -Orbitalen der Wasserstoffatome, was dem Methanmolekül seine Tetraeder-Symmetrie verleiht. Beim Wassermolekül  $\text{H}_2\text{O}$  handelt es sich um ein ein wenig verwandtes Beispiel (s. Abb. 2.8). Der vorherrschende Faktor, der die Gestalt des Wassermoleküls be-

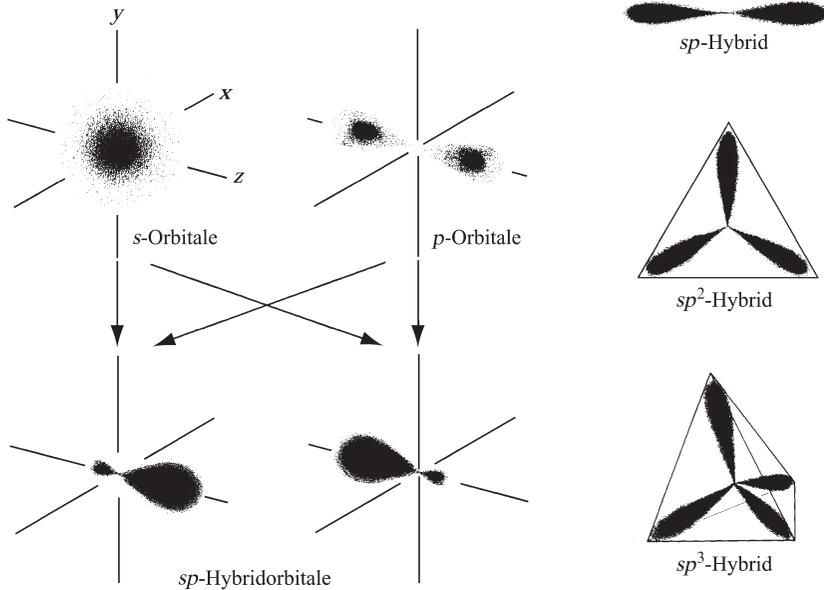


Abb. 2.6: Hybridisierung der Wellenfunktion.

Methan

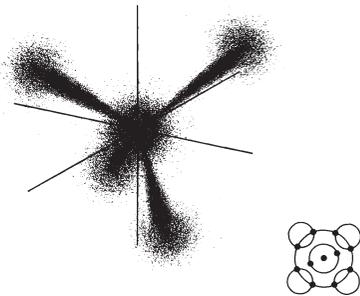
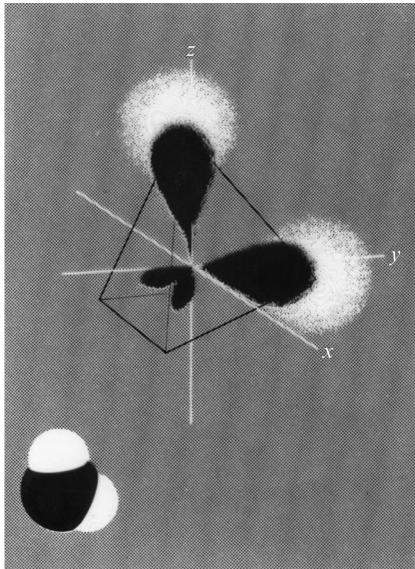


Abb. 2.7: Hybridisierung im Methanmolekül,  $\text{CH}_4$ .

stimmt, ist die Hybridisierung der  $2s$ - und  $2p$ -Orbitale des Sauerstoffatoms. Die vier Hybridorbitale haben Lappen, die aus dem Kern des Sauerstoffs in Richtung der vier Tetraederecken ragen. Zwei dieser Orbitale liefern für die beiden Wasserstoffatome Bindungen, während die zwei verbleibenden einsame Elektronenpaar-Orbitale werden. Die letztgenannten sind negativ geladen und ziehen die Wasserstoffatome von benachbarten Wassermolekülen an.

Obwohl die Energiebarriere, die eine  $\pi$ -Bindung darstellt, angesichts ausreichender thermischer und mechanischer Aktivierung nicht unüberwindbar ist, ist es dieser Bindungstyp, der einem Molekül an der Stelle eine beträchtliche Steifheit verleiht. Dies hat den Effekt, dass sich die Anzahl der Teile des Moleküls verringert, die sich frei bewegen können, und in manchen Fällen verringert es die



**Abb. 2.8:**  
Hybridisierung im Wassermolekül,  $\text{H}_2\text{O}$ .

alternativen Konformationen beträchtlich, die von jenen Forschern untersucht werden müssen, welche die Molekülstruktur von Grund auf bestimmen wollen. Wir werden später wieder auf solche Berechnungen zurückkommen, wenn wir das sehr bedeutende Problem der Proteinfaltung betrachten.

In jenen Fällen, in denen alle vorhandenen Atome elektropositiv sind, besteht eine Neigung zur Metallbildung. Ist die Anzahl der Atome ausreichend groß, werden sich positive Ionen zusammenlagern, die von einer „Klebstoffsorte“ aus relativ freien Elektronen zusammengehalten werden. Das Wort *relativ* ist hier jedoch von Bedeutung, weil die Elektronen in der Praxis sich nur mit jenen Energien zu bewegen in der Lage sind, die mit der Streuung und den Interferenzwirkungen im Einklang sind, die aufgrund ihrer Wellennatur entstehen. Dies ruft die wohlbekanntesten Energiebanden hervor, die zur Unterscheidung von Metallen von Halbleitern und Isolatoren wichtig sind. Da solche Atomzusammenschlüsse jedoch von relativ geringer Bedeutung für das Gebiet der Biologie sind, werden wir sie nicht weiter besprechen. Alle bis jetzt besprochenen Bindungstypen, also die Ionen-, kovalente und Metallbindung, bezeichnet man insgesamt als starke Bindungen. Anzumerken ist, dass diese Unterscheidungen nicht starr sind und dass viele Atomzusammenschlüsse eine Bindung aufweisen, die zwischen zwei der oben genannten Kategorien liegt.

## 2.5

### Sekundärbindungen

Weil es Formen kondensierter Materie gibt, die aus Molekülansammlungen bestehen, die ihre individuelle Identität behalten, muss es Kraftarten zwischen Molekülen geben, die wir bis jetzt noch nicht betrachtet haben. Diese nennt man Sekundärbindungen, und sie sind ziemlich schwach im Vergleich zu jenen, die wir bis jetzt betrachtet haben. In jenen Fällen, in denen die Moleküle kein dauerhaftes Dipol-Moment haben (d. h., es gibt keine Nettotrennung der entgegengesetzten elektrischen Ladungen, analog zur Trennung der Nord- und Südpole in einem Dauermagneten), ist die wichtigste Sekundärbindungsart diejenige, die nach Johannes van der Waals benannt ist. Dieser Bindungstyp entsteht, obwohl die beteiligten Atome keine permanenten Dipol-Momente haben, aber es gibt kleine momentane Dipol-Momente, die aus den Bewegungen der einzelnen Elektronen entstehen. Die Verteilung eines Elektrons bezogen auf den Atomkern muss nicht zu jedem Zeitpunkt notwendigerweise so einheitlich sein wie sein Durchschnittswert; dies bedeutet, dass es momentane Dipol-Momente gibt. Diese können jene der umgebenden Atome beeinflussen, und es lässt sich feststellen, dass das Nettoergebnis eine schwach positive Anziehung ist (s. Kapitel 3). Im Gegensatz zur kovalenten Bindung ist diese Van der Waals-Wechselwirkung nicht gerichtet, und sie kann nicht gesättigt werden. Die Anzahl der anderen Atome, die von einem bestimmten Atom über Van der Waals-Kräfte angezogen werden können, wird einzig durch geometrische Gründe bestimmt. Dies ist der Grund, warum kristalline Edelgase, die nur diese Bindungsart eingehen, gewöhnlich dicht gepackt sind.

Die andere Art der Sekundärbindung, die wir hier zu betrachten haben, ist die Wasserstoffbrückenbindung, und deren Bedeutung für biologische Strukturen kann nicht genug betont werden. Häufig entsteht die Wasserstoffbrückenbindung durch eine Wechselwirkung zwischen Wasserstoff- und Sauerstoffatomen, wie bei der Konfiguration  $\text{NH} \cdots \text{OC}$ . Die Elektronegativität des Stickstoffatoms ist im Vergleich zu jener des Wasserstoffs so groß, dass das einsame Elektron des Wasserstoffatoms die meiste Zeit zwischen den zwei Atomkernen zubringt. Dies bedeutet, dass der (Protonen-)Kern des Wasserstoffatoms nicht so gut durch das Elektron abgeschirmt ist wie in einem derart isolierten neutralen Atom. Als Nettoergebnis bildet das Wasserstoffatom einen positiven Pol aus. Genau das Gegenteil geschieht beim Sauerstoffatom; dessen Elektronegativität ist größer als jene des Kohlenstoffatoms. Deshalb fungiert es seinerseits als negativer Pol. Die Wasserstoffbrückenbindung ist nicht sehr stark, aber sie ist insofern ziemlich gerichtet, als der Kern des Wasserstoffatoms nur innerhalb eines begrenzten festen Winkels exponiert ist. Die kleine Größe des Wasserstoffatoms begrenzt zudem die Anzahl der anderen Atome, die ihm ausreichend nahe kommen können. Die Wasserstoffbrückenbindung ist somit ebenfalls ziemlich gesättigt.

Nach dieser kurzen qualitativen Besprechung der verschiedenen Bindungsarten zwischen Atomen wollen wir uns jetzt den quantitativen Aspekten der Wechselwirkungen zwischen Atomen zuwenden. Diese Kräfte bestimmen die

räumliche Anordnung der Atome in einem Molekül. Wenn wir Berechnungen über die relative Stabilität der Konformationen verschiedener Kandidaten anstellen wollen, benötigen wir dazu eine quantitative Beschreibung dieser Kräfte. Genau diesem Themenaspekt wenden wir uns im nächsten Kapitel zu.

### Übungen

**2.1** Die Atome der fünf ersten Elemente des Periodensystems enthalten ein (Wasserstoff) beziehungsweise zwei (Helium), drei (Lithium), vier (Beryllium) oder fünf (Bor) Elektronen. Zeichnen Sie für den jeweils *geringsten Energiezustand* die ungefähren Verteilungen der Elektronenwahrscheinlichkeitsdichten für jedes dieser fünf Elemente. Verwenden Sie als Symbol für den *Kern* des Atoms jeweils Punkte.

**2.2** Beschreiben Sie den Unterschied zwischen der Ionisierungsenergie und der Elektronenaffinität.

**2.3** Zeichnen Sie die Elektronenkonfigurationen einer  $\sigma$ -Bindung und einer  $\pi$ -Bindung bzw. die Konfiguration zwischen zwei geeigneten Atomen.

**2.4** Zeichnen Sie die ungefähren Verteilungen der Elektronenwahrscheinlichkeitsdichte für den *niedrigsten Energiezustand* eines Stickstoffmoleküls  $N_2$ . Geben Sie *alle* Elektronen in diesem Molekül an und fügen Sie Markierungen hinzu, um die beteiligten Bindungsarten aufzuzeigen.

**2.5** Im Jahre 1976 wurde an William Lipscomb der Nobelpreis für Chemie für seine Arbeit über die Borane verliehen; diese bestehen aus Bor- und Wasserstoffatomen. Welche räumliche Konfiguration der Atomkerne und der Elektronenwahrscheinlichkeitsdichten würden Sie aufgrund Ihres Wissens über Atom- und Molekülorbitale in einem (oder mehreren) dieser Borane angesichts der Tatsache erwarten, dass diese ziemlich instabil und chemisch hoch reaktiv sind?

### Weiterführende Literatur

Atkins, P. W., de Paula, J. (2006). *Physikalische Chemie*. Wiley-VCH, Weinheim.

Moore, W. J. (1972). *Physical Chemistry*. Longman, London.

Pauling, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*. Cornell University Press, Ithaca, NY.

Pauling, L. (1970). *General Chemistry*. Freeman, San Francisco.

Serway, R. A. (1992). *Physics for Scientists and Engineers*. Saunders, Philadelphia.