

Edgar Wawra  
Helmut Dolznig  
Ernst Müllner

# Chemie erleben

Anorganische,  
organische  
und analytische  
Chemie

2. Auflage



facultas wuv

UTB



UTB 8250

## **Eine Arbeitsgemeinschaft der Verlage**

Böhlau Verlag · Köln · Weimar · Wien  
Verlag Barbara Budrich · Opladen · Farmington Hills  
facultas.wuv · Wien  
Wilhelm Fink · München  
A. Francke Verlag · Tübingen und Basel  
Haupt Verlag · Bern · Stuttgart · Wien  
Julius Klinkhardt Verlagsbuchhandlung · Bad Heilbrunn  
Lucius & Lucius Verlagsgesellschaft · Stuttgart  
Mohr Siebeck · Tübingen  
Orell Füssli Verlag · Zürich  
Ernst Reinhardt Verlag · München · Basel  
Ferdinand Schöningh · Paderborn · München · Wien · Zürich  
Eugen Ulmer Verlag · Stuttgart  
UVK Verlagsgesellschaft · Konstanz  
Vandenhoeck & Ruprecht · Göttingen  
vdf Hochschulverlag AG an der ETH Zürich

Edgar Wawra, Helmut Dolznig, Ernst Müllner

# **Chemie erleben**

Anorganische, organische und analytische Chemie  
für Mediziner und Naturwissenschaftler

2., überarbeitete Auflage

**facultas.wuv**

*Univ.-Prof. Mag. Dr. Edgar Wawra, Univ.-Prof. Mag. Dr. Ernst Müllner,*  
Max F. Perutz Laboratories, Department für Medizinische Biochemie an der  
Medizinischen Universität Wien.

*Priv.-Doz. Mag. Dr. Helmut Dolznig,*  
Department für Medizinische Genetik an der Medizinischen Universität Wien.

#### Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie;  
detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

2. Auflage 2010

Copyright © 2001 Facultas Verlags- und Buchhandels AG, Berggasse 5, 1090 Wien  
facultas.wuv Universitätsverlag

Alle Rechte, insbesondere das Recht der Vervielfältigung und der Verbreitung sowie das Recht der  
Übersetzung, sind vorbehalten.

Druck: Facultas Verlags- und Buchhandels AG

Einbandgestaltung: Atelier Reichert, Stuttgart

Printed in Austria

**UTB-Bestellnummer: ISBN 978-3-8252-8250-3**

Vorwort .....	4
---------------	---

## ANORGANISCHE CHEMIE

<b>1 Die Struktur der Elektronenhülle .....</b>	<b>7</b>
1.1 Orbitale .....	7
1.2 Quantenzahlen .....	9
1.3 Hybridisierung .....	19
1.4 Bindungen .....	23
<b>2 Das Periodensystem .....</b>	<b>27</b>
2.1 Wir bauen das Periodensystem auf .....	27
2.2 Ein paar Namen .....	32
2.3 Was kann man damit anfangen? .....	33
2.4 Ein paar Grundregeln .....	34
2.5 Verschiedene Arten von Nichtmetallen .....	37
<b>3 Die Elemente der Hauptgruppen .....</b>	<b>39</b>
3.1 Die Edelgase .....	39
3.2 Wasserstoff .....	40
3.3 Halogene .....	42
3.3.1 Reaktionen und Verbindungen 42	
3.4 Die Sauerstoff-Gruppe (Chalkogene) .....	46
3.4.1 Reaktionen und Verbindungen des Sauerstoffs 47   3.4.2 Reaktionen und Verbindungen der übrigen Chalkogene 52	
3.5 Die Stickstoff-Gruppe .....	54
3.5.1 Reaktionen und Verbindungen des Stickstoffes 55   3.5.2 Reaktionen und Verbindungen von Phosphor 59   3.5.3 Verbindungen von Arsen, Antimon und Wismut 61	
3.6 Die Kohlenstoff-Gruppe .....	63
3.6.1 Reaktionen und Verbindungen des Kohlenstoffs 66   3.6.2 Reaktionen und Verbindungen der übrigen Elemente 70	
3.7 Die Bor-Gruppe .....	74
3.7.1 Verbindungen von Bor 74   3.7.2 Verbindungen der Metalle dieser Gruppe 75	
3.8 Erdalkalimetalle .....	76
3.8.1 Verbindungen der Erdalkalimetalle 76	
3.9 Alkalimetalle .....	79
3.9.1 Reaktionen und Verbindungen 79	
<b>4 Die Elemente der Nebengruppen .....</b>	<b>81</b>
4.1 Die Zink-Gruppe .....	81
4.2 Die Übergangselemente .....	83
4.2.1 Die Kupfer-Gruppe 84   4.2.2 Die Eisen-Gruppe 88   4.2.3 Die Mangan-Gruppe 91   4.2.4 Die Chrom-Gruppe 92   4.2.5 Die Vanadin-Gruppe 93   4.2.6 Die Titan-Gruppe 93   4.2.7 Die Scandium-Gruppe 94	
4.3 Die inneren Übergangselemente .....	94
<b>5 Chemie in und um uns .....</b>	<b>97</b>
5.1 Die Nichtmetalle in unserem Körper .....	99
5.2 Die Metalle in unserem Körper .....	101
5.3 Warum sind manche Stoffe giftig? .....	104

5.4	Luft zum Atmen .....	105
	5.4.1 Sauerstoff 107   5.4.2 Ozon 108   5.4.3 Stickstoff 110   5.4.4 Kohlendioxid 114   5.4.5 Schwefeldioxid 119	
5.5	Wasser (nicht nur) zum Trinken .....	120

## ORGANISCHE CHEMIE

### 6 Zur Einführung 127

6.1	Einige Besonderheiten der organischen Chemie .....	128
6.2	Reaktionen der organischen Chemie .....	130
6.3	Substitution .....	132
	6.3.1 Nukleophile Substitution 132   6.3.2 Elektrophile Substitution 134   6.3.3 Radikalische Substitution 135	
6.4	Addition .....	137
6.5	Eliminierung .....	139
6.6	Umlagerung .....	140
6.7	Zur Schreibweise organischer Verbindungen .....	141
6.8	Mesomerie .....	143

### 7 Kohlenwasserstoffe 147

7.1	Alkane .....	147
	7.1.1 Raumstruktur 148   7.1.2 Eigenschaften und Reaktionen 150	
7.2	Alkene .....	151
	7.2.1 Struktur 152   7.2.2 Eigenschaften und Reaktionen einfacher Alkene 153   7.2.3 Polyene 156	
7.3	Alkine .....	157
	7.3.1 Struktur 158   7.3.2 Eigenschaften und Reaktionen 159	
7.4	Cyclische Kohlenwasserstoffe .....	163
7.5	Aromatische Kohlenwasserstoffe .....	164
	7.5.1 Struktur von Benzol 165   7.5.2 Kondensierte Aromaten 166   7.5.3 Eigen- schaften und Reaktionen 166   7.5.4 Zweitsubstitution 168	

### 8 Die Vielfalt organischer Moleküle 173

8.1	Die Genfer Nomenklatur .....	173
8.2	Isomeren .....	177
	8.2.1 Konformation 178   8.2.2 Strukturisomerie 179   8.2.3 Cis-trans-Isomerie 181   8.2.4 Optische Isomerie 181	

### 9 Verbindungen mit funktionellen Gruppen 189

9.1	Halogenide .....	190
9.2	Alkohole und verwandte Stoffe .....	193
	9.2.1 Systematik 194   9.2.2 Eigenschaften und Reaktionen nicht-aromatischer Alkohole 195   9.2.3 Phenole 200   9.2.4 Chinone 202	
9.3	Ether .....	203
9.4	Carbonylverbindungen .....	204
	9.4.1 Eigenschaften und Reaktionen 205	
9.5	Carboxylverbindungen .....	211
	9.5.1 Derivate der Carbonsäuren 213   9.5.2 Halogencarbonsäuren 217   9.5.3 Unge- sättigte Carbonsäuren 217   9.5.4 Säuren mit mehreren Carboxylgruppen 218   9.5.5 Hydroxycarbonsäuren und Ketocarbonsäuren 220   9.5.6 Aminosäuren 225	
9.6	Amine .....	233
	9.6.1 Eigenschaften und Reaktionen 235	

9.7	Schwefelhaltige Verbindungen .....	238
9.8	Kohlensäure-Derivate .....	240
9.9.	Heterozyklen .....	243

## ANALYTISCHE CHEMIE

<b>10</b>	<b>Trennverfahren</b> .....	<b>249</b>
10.1	Fällung .....	249
10.2	Zentrifugation .....	249
10.3	Destillation .....	250
10.4	Extraktion .....	253
10.5	Chromatographie .....	256
	10.5.1 Verteilungschromatographie 258   10.5.2 Adsorptionschromatographie 260   10.5.3 Ionenaustauscher 261   10.5.4 Affinitätschromatographie 263   10.5.5 Gel- filtration 264   10.5.6 Verbesserungen 265	
10.6	Elektrophorese .....	265
<b>11</b>	<b>Maßanalyse</b> .....	<b>271</b>
<b>12</b>	<b>Spektroskopie</b> .....	<b>275</b>
12.1	Das elektromagnetische Spektrum .....	276
12.2	Absorptions- und Emissionsspektren .....	277
	12.2.1 Lambert Beersches Gesetz 285   12.2.2 Fluorometrie 290   12.2.3 Reflexphoto- metrie 291   12.2.4 Nephelometrie 291   12.2.5 Infrarot- und Raman-Spektroskopie 292	
12.3	Massenspektrometrie .....	295
12.4	NMR .....	297
12.5	Polarimetrie und Refraktometrie .....	300
12.6	EPR / ESR .....	300
<b>13</b>	<b>Potenziometrie</b> .....	<b>305</b>
13.1	Konzentrationsketten .....	307
13.2	Ionenselektive Elektroden .....	309
13.3	Polarographie .....	309
<b>14</b>	<b>Radiochemie</b> .....	<b>311</b>
14.1	Strahlungsarten .....	312
14.2	Zerfallsgeschwindigkeit .....	314
14.3	Maße für Radioaktivität und für Strahlung .....	315
14.4	Messung .....	318
14.5	Anwendungsbeispiele .....	322
<b>15</b>	<b>Beurteilung von Messergebnissen</b> .....	<b>325</b>
15.1	Signifikante Stellen .....	325
15.2	Fehler .....	327
15.3	Statistik .....	328
	<b>Anhang</b> .....	<b>331</b>
	A.1 Periodensystem und Atommassen 331   A.2 Ionisierungsenergien, Elektronega- tivitäten, Atom- und Ionenradien 333   A.3 Lösungen der Übungsaufgaben 334   A.4 Weiterführende Literatur 346   A.5 Stichwortverzeichnis 348	

## Vorwort zur 2. Auflage

*Der Mensch soll lernen, nur die Ochsen büffeln.*

*Erich Kästner  
(1899–1974)*

Dieser Text richtet sich an alle, die der Chemie skeptisch bis ablehnend gegenüberstehen. Zu unrecht! Schließlich verwendet man Chemie doch ständig! Jedes Mal, wenn Sie waschen, kleben, streichen oder ein Loch in der Wand vergipsen, betreiben Sie Chemie. Und Kochen ist sowieso angewandte Biochemie! Eine Menge an Gegenständen in Ihrer Küche sind daher auf geheimnisvolle Weise den Geräten in einem chemischen Labor ähnlich (Druckkochtopf, Thermosflasche, Backofen, Spüle, Rührgeräte, Küchenwaage ...).

Tatsächlich haben früher viele Chemiker ihre Forschungen zu Hause in der Küche durchgeführt. Das gab dann regelmäßig Krach mit der Frau (*Chemiker waren damals fast ausschließlich Männer*), die mit den Nebeneffekten der Versuche nicht so recht einverstanden war. *Merke: Chemie ist das, was raucht und stinkt, Physik ist das, was nie gelingt ...*

Die meisten Chemie-Lehrbücher versuchen, eine möglichst „akademische“ Auffassung zu vermitteln. Das geht so weit, dass darin zwar seitenweise der Unterschied zwischen „high-spin“- und „low-spin“-Komplexen der Platinmetalle beschrieben wird (*nein, nicht nervös werden, das kommt in diesem Buch nicht vor*), aber man erfährt nicht, woraus z.B. Backpulver besteht. Die meisten von uns haben aber viel öfter mit Backpulver zu tun als mit Komplexen der Platinmetalle!

Wir haben daher hier die Chemie beschrieben, der man im praktischen Leben begegnet. Und auch die Chemie, über die die Presse berichtet, wenn sie sich mit Problemen wie Klimaveränderung, Umweltsch(m)utz und Ähnlichem beschäftigt. Nicht zuletzt mit der Chemie, die man benötigt, wenn man sich auf ein Studium der Medizin oder Biologie einlässt, in dem ständig chemische Begriffe vorkommen. Es ist also kein Buch für Chemiker, sondern eines für Leute, die sich – oft gegen ihren Willen – unter anderem auch mit Chemie beschäftigen müssen.

Lassen Sie sich beim Lesen nicht von den Details abschrecken. Details braucht man nicht zu lernen, die merkt man sich entweder mit der Zeit, oder man schaut nach! Es ist ein sehr weit verbreiteter Aberglaube, dass Chemie aus dem Auswendiglernen möglichst vieler Formeln besteht. *Wenn das so wäre, hätte ich es niemals zum Chemiker gebracht – ich hasse Auswendiglernen.* Hat man sich jedoch mit den Regeln und Gesetzen so weit beschäftigt, dass man sie versteht, bekommt man mit der Zeit auch ein „Gefühl“ dafür, welche Reaktion und welche Formel sinnvoll ist und welche nicht. *Dieses „mit der Zeit“ bedeutet natürlich, dass man Chemie nicht an einem Wochenende lernen kann. Gewöhnen Sie*

*sich langsam an die chemische Denkweise und fangen Sie nicht zu knapp vor einer Prüfung zu lernen an. Man sollte keinesfalls mehr als ein langes Hauptkapitel pro Tag durcharbeiten – eher die längeren Kapitel auf mehrere Tage verteilen. Natürlich muss man sich mit den erwähnten Regeln anhand von Beispielen befassen, das heißt aber nicht, dass man sich alle mit Gewalt ins Hirn stopfen muss.*

Allerdings sind zum Verständnis des Buchtextes gewisse chemische Grundkenntnisse notwendig. So sollte der Leser/die Leserin die einfachsten Gesetze der allgemeinen Chemie beherrschen. Sie/Er sollte wissen, was Säuren und Basen sind, was Redox-Reaktionen und Oxidationszahlen bedeuten. Er/Sie sollte das Massenwirkungsgesetz kennen und eine Ahnung von Reaktionskinetik haben. Sollten Sie mit diesen Grundbegriffen Probleme haben, so empfehlen wir Ihnen als Vorbereitung ein Lehrbuch der allgemeinen Chemie, besonders den Band „Chemie verstehen“ (Wawra, Dolznig, Müllner) aus demselben Verlag. *Letzteres ist ein ganz ausgezeichnetes Buch. Es ist nämlich auch von uns.*

Es mag Ihnen auffallen, dass hier viele Teilgebiete der Chemie behandelt werden, auf Biochemie jedoch gänzlich verzichtet wurde. Nicht weil ich Biochemie nicht mag – ich bin selbst Biochemiker –, sondern weil ich annehme, dass viele von Ihnen sich ohnehin noch ein Lehrbuch der Biochemie anschaffen werden. Es gibt da eine große Zahl an Büchern, die speziell auf die jeweiligen Bedürfnisse der einzelnen Leserkreise zugeschnitten sind. Daher hat es wenig Sinn, Ihnen hier ein paar Grundlagen vorzuwerfen, die in anderen Lehrbüchern ohnehin nochmals und viel ausführlicher behandelt werden. Immer wenn unser Text an der Biochemie kratzt, begnügen wir uns mit ein paar Hinweisen, wie es dort weitergeht, und lassen es dabei bewenden.

Sollten Sie bisher unsere anderen Bücher nicht kennen – *man kann sie unabhängig voneinander lesen* – so brauchen Sie noch einige **Hinweise zum Umgang mit dem Text**.

*Sie werden oft kursiv gedruckte Textstellen finden. Dabei handelt es sich um Randbemerkungen und Abschweifungen – nicht immer ganz ernst gemeint –, die über den eigentlichen Stoff hinausgehen.*

Versuchen Sie sich auch an den Übungsfragen am Ende jedes Kapitels! Sie sollen Ihnen helfen, den Stoff zu überdenken und den Inhalt verschiedener Abschnitte miteinander zu verknüpfen, zum Teil sind auch zusätzliche Informationen enthalten. Verzweifeln Sie nicht, wenn Ihnen die Lösung nicht sofort einfällt. Manche Fragen verlangen einiges Kopfzerbrechen, besonders schwierige Beispiele sind mit „\*“ gekennzeichnet. Wenn Sie sofort die Lösungen im Anhang nachsehen, haben Sie nichts davon, wie so oft ist auch hier **der Weg das Ziel**. Die Beschäftigung mit einem Problem bringt wesentlich mehr Lernerfolg als

Neben dem eigentlichen Text finden Sie in der **Randspalte** Formeln und Ergänzungen, häufig auch eine Zusammenfassung (grau unterlegt) des nebenstehenden Absatzes. **Wichtige Aussagen** – die man sich unbedingt merken sollte – sind **fett gedruckt**.

Das gilt auch für chemische Formeln von **Verbindungen**, die am Rand stehen: die **Namen der besonders wichtigen sind fett** gedruckt.

ganze Abschnitte stur auswendig zu lernen – und ist wesentlich unterhaltsamer. Besonders effizient wäre es natürlich, wenn Sie gemeinsam mit KollegInnen arbeiten. Alles, was man jemandem anderen erklärt kann, versteht man danach auch selbst besser.

Dann gibt es noch Abschnitte, die einspaltig und grau unterlegt sind. Das sind längere „Ausflüge“, die sich mit einzelnen Themen oder Anwendungen im Detail beschäftigen. Sie sind vom Haupttext getrennt, damit er nicht zu unübersichtlich wird. Man kann also getrost zuerst den Haupttext weiterlesen und sich mit dem den Inhalt des Rahmens später beschäftigen.

Es ist heute weithin üblich, eine geschlechtsneutrale Schreibweise zu verwenden. Wir machen davon ab hier an dieser Stelle keinen weiteren Gebrauch. Nicht, weil wir etwa glauben, dass Chemie nur etwas für Männer ist. Wir haben viele erfolgreiche Kolleginnen, die das Gegenteil beweisen –, aber wir finden, dass eine derartige Schreibweise den Text schwerer lesbar macht (*siehe z.B. weiter oben*), und eine gute Lesbarkeit ist uns ein Hauptanliegen. Wenn Sie also Ausdrücke wie „Studenten“, „man“, „Chemiker“ usw. finden, so ersetzen Sie diese in Gedanken bitte durch „StudentInnen“, „Mann/Frau“, „ChemikerInnen“, usw.

Wir haben uns redlich bemüht, bei dieser Neuauflage Fehler der Erstauflage zu korrigieren und auch einiges zu ergänzen, das seitdem aktuell geworden ist. Seien Sie dennoch nicht zu streng, falls Ihnen der eine oder andere Fehler auffällt. *Ein absolut perfektes Buch kann aus entropischen Gründen nur am absoluten Nullpunkt der Temperatur geschrieben werden.* Wenn Sie Fehler bemerken, so wäre ich Ihnen dankbar, wenn Sie diese mitteilen ([edgar.wawra@meduniwien.ac.at](mailto:edgar.wawra@meduniwien.ac.at)), damit die nächste Auflage weiter verbessert werden kann.

Und jetzt fangen wir an, viel Spaß beim Lesen und Lernen!

Wien, im Juli 2010

**Edgar Wawra**

**Helmut Dolznig**

**Ernst Müllner**

Department für Medizinische  
Biochemie, Max F. Perutz  
Laboratories (MFPL),  
Medizinische Universität Wien

# ANORGANISCHE CHEMIE

## 1 DIE STRUKTUR DER ELEKTRONENHÜLLE

Die Elektronenhülle – und da vor allem die äußersten Elektronen – bestimmen das chemische Verhalten jedes Atoms. Um also chemische Reaktionen zu verstehen, sollte man wissen, wie diese Elektronenhülle aufgebaut ist. Dabei gibt es jedoch einige Schwierigkeiten. Wir sind gewohnt, in den Regeln und Gesetzen der klassischen Newtonschen Mechanik zu denken, und für das tägliche Leben sind diese Gesetze auch ausreichend. Wenn wir jedoch sehr kleine Objekte betrachten, welche die Größe von Atomen oder von Elementarteilchen besitzen, so herrschen die Gesetze der Quantenmechanik, und die sind sehr viel unanschaulicher als die klassische Physik.

*Wie sehr klassische Vorstellungen bei der Struktur von Atomen versagen, erkennt man schon daran, dass – würden die Elektronen tatsächlich um den Kern kreisen, wie Planeten um die Sonne – diese Elektronen auf ihrer Kreisbahn ständig Energie in Form von elektromagnetischer Strahlung abgeben müssten. Durch diesen Energieverlust würden sich die Elektronen in einer Spiralbahn dem Kern nähern und schließlich abstürzen. Das Bohrsche Atommodell verhindert diese Spiralbahn, indem es postuliert, dass die Elektronen nur in bestimmten Schalen den Kern umkreisen dürfen. Aber das ist doch – seien wir ehrlich – keine befriedigende Erklärung! Man kann nicht so einfach verbieten, was einem nicht in den Kram passt. Wir müssen uns also an den Gedanken gewöhnen, dass die Elektronen NICHT um den Kern kreisen. Was tun sie aber dann?*

*... Auf der anderen Seite kann ich mit Sicherheit behaupten, dass niemand die Quantenmechanik versteht.*

*Richard Feynman  
(1918–1988)*

### 1.1 Orbitale

Eines der wichtigsten Gesetze der Quantenmechanik ist die so genannte Unbestimmtheitsrelation: Man kann von einem Elementarteilchen nicht gleichzeitig genau den Ort und die Bewegung (also Richtung und Geschwindigkeit) kennen. Wissen wir genau den Ort, wissen wir nichts über die Bewegung. Kennen wir seine Bewegung genau, so wissen wir nicht wo es ist. Wir können beides aber halbwegs genau wissen, den Ort mit einer gewissen Unschärfe, und die Bewegung mit einer gewissen Unschärfe – und diese Unschärfen sind zwar klein, aber im

Ort und Impuls eines Partikels sind nicht beliebig genau bestimmbar.

Fall eines Elektrons erreichen sie etwa das Ausmaß eines Atoms. Also kann man ein Elektron seinem Atom zuordnen, wo es sich darin aber im Augenblick genau befindet und sich im nächsten Moment befinden wird, kann man nicht feststellen. Das Elektron „verschmiert“ sich (*dieser Ausdruck wird tatsächlich verwendet*) über den ganzen Bereich des Atoms.

*Um es nochmals klar zu stellen, diese Unschärfe hat nichts damit zu tun, dass unsere Methoden zur Messung nicht empfindlich genug sind, sondern es ist aus theoretischen Gründen UNMÖGLICH, Ort und Bewegung GLEICHZEITIG genau festzulegen. Das hat viele Leute erleichtert, die mit einem streng kausalen Weltbild à la Newton nicht einverstanden waren. Nach Newton könnte man nämlich die gesamte Zukunft unseres Universums vorhersagen, wenn Lage und Bewegung aller Teilchen bekannt wären. Damit wäre alles genau bis in alle Unendlichkeit vorherbestimmt. Der freie Wille – den die Menschen zu besitzen behaupten – ist nur mit Hilfe der Unbestimmtheitsrelation physikalisch haltbar.*

Jedes bewegte Teilchen ist eine Welle.

Eine zweite wichtige Erscheinung in der Quantenmechanik ist der Dualismus von Welle und Teilchen. Jedes bewegte Teilchen ist gleichzeitig eine Welle. Dass wir davon nichts bemerken, liegt daran, dass die Wellenlänge z.B. eines fahrenden Autos so irrwitzig klein ist, dass sie unbemerkt bleiben muss. Elektronen dagegen haben Wellenlängen, die etwa in der Größenordnung von Atomen liegen, und daher muss man diese Welleneigenschaften durchaus berücksichtigen, wenn man sich das Verhalten eines Elektrons in seinem Atom überlegt.

#### **Aufenthalts- wahrscheinlichkeit:**

gibt an, mit welcher Wahrscheinlichkeit wir das einer Welle zugehörige Teilchen in einem bestimmten Bereich finden können.

Nun kann man sich aber unter einer dreidimensionalen Welle, die sich in einem Atom befindet, relativ wenig vorstellen, glücklicherweise gibt es aber eine von den Welleneigenschaften ableitbare Größe, die so genannte **Aufenthaltswahrscheinlichkeit**. Diese sagt uns, mit welcher Wahrscheinlichkeit sich ein Elektron in einem gegebenen Moment in welchem Bereich im Atom befindet. Man kann also sagen, dass sich das Elektron mit 10%iger Wahrscheinlichkeit gerade in einem bestimmten Raumabschnitt aufhält, mit 20%iger Wahrscheinlichkeit in einem anderen, und mit 0.1% Wahrscheinlichkeit wieder wo anders. Es gibt dabei keine scharfen Grenzen, theoretisch kann sich das Elektron dabei auch in einem sehr großen Abstand vom Kern bewegen, nur ist die Wahrscheinlichkeit dafür sehr, sehr gering. Versucht man alle diese Wahrscheinlichkeiten grafisch (dreidimensional!) darzustellen, erhält man etwas, das

wie eine verschwommene Wolke aussieht, in deren Mittelpunkt sich der Atomkern befindet. Diese Wolke, also diese Darstellung der Wahrscheinlichkeit ein Elektron zu treffen, nennt man

### **Orbital.**

Es gibt verschiedene Orbitale. Es gibt kleinere, bei denen das Elektron sich im Mittel näher beim Kern befindet, und größere, in denen es weiter weg ist. Natürlich ist das Elektron lieber in Kernnähe, da es sich dort in einem energetisch günstigeren (= tieferen) Zustand befindet. Auch gibt es hochsymmetrische Orbitale und solche mit etwas geringerer Symmetrie. Hier haben die Elektronen im möglichst symmetrischen Orbital einen energetisch etwas tieferen Zustand. Und da alle Elektronen den möglichst tiefsten Energiezustand anstreben, werden die kleineren (inneren) Orbitale und die mit höherer Symmetrie bevorzugt von Elektronen besetzt.

Nun können Orbitale nicht beliebig viele Elektronen aufnehmen. Ein Elektron ist ja nur durch seine Welleneigenschaften charakterisiert, und diese sind untrennbar mit dem Orbital verbunden. Zwei Elektronen mit genau den gleichen Welleneigenschaften kann es nicht geben, also keine zwei Elektronen, die an einem Ort (= an einem Atom) dieselbe Welle besitzen. Das entspräche in der makroskopischen Welt zwei Menschen, die sich an der gleichen Stelle des Raumes aufhalten wollen. Allerdings haben Elektronen noch eine weitere Eigenschaft, den sogenannten Spin. Diesen kann man sich als Rotation des Elektrons um seine eigene Achse vorstellen. Und da es zwei mögliche Rotationsrichtungen gibt (links herum und rechts herum) gibt es auch zwei Möglichkeiten für den Spin (als + und - bezeichnet). Nun können sich zwei Elektronen durchaus dasselbe Orbital teilen, wenn sie nur verschiedenen Spin besitzen – denn dann sind sie ja nicht genau gleich, sondern unterscheidbar. Man kann also jedes Orbital mit maximal zwei Elektronen besetzen. Bei einem Element wie z.B. Lithium (3 Elektronen) werden daher zwei Elektronen das energetisch günstigste (tiefste) Orbital besetzen, das dritte Elektron muss sich mit dem nächstgünstigen Orbital abfinden.

#### **Orbital:**

der Bereich, in dem sich ein Elektron aufhält.

Ein Orbital kann nur maximal zwei Elektronen aufnehmen.

## **1.2 Quantenzahlen**

Wie kann man sich nun merken welche und wie viele Orbitale es gibt? Dafür gibt es die sogenannten Quantenzahlen. Eigentlich beschreiben diese vier Zahlen die Eigenschaften der Elek-

tronen, damit aber automatisch auch die Eigenschaften der Orbitale. Grundsätzlich können zwei Elektronen eines Atoms nicht in allen vier Zahlen gleich sein, mindestens in einer Zahl muss ein Unterschied sein.

Diese Quantenzahlen sind:

**Hauptquantenzahl:**

räumliche Ausdehnung des Orbitals.

**Nebenquantenzahl:**

Form des Orbitals.

**Magnetquantenzahl:**

räumliche Ausrichtung des Orbitals im Magnetfeld.

**Spinquantenzahl:**

Spin des Elektrons.

- 1. Die Hauptquantenzahl  $n$ .** Sie hat etwas mit der Größe des Orbitals zu tun. Damit entspricht die Hauptquantenzahl der Nummer der Schale im alten Bohrschen Atommodell.  $n = 1$  bezeichnet also das innerste Orbital (die innerste Schale)  $n = 2$  ist etwas weiter außen, usw.
- 2. Die Nebenquantenzahl  $l$ .** Sie beschreibt die Form des Orbitals.  $l = 0$  entspricht einem kugelsymmetrischen Orbital,  $l = 1$  einem Orbital, das etwa wie eine Sanduhr (oder wie eine Hantel) aussieht,  $l = 2$  und  $l = 3$  ergeben kompliziertere Formen.
- 3. Die Magnetquantenzahl  $m$ .** Sie beschreibt die Ausrichtung des Orbitals im Raum. Natürlich kann ein völlig kugelsymmetrisches Orbital keine bevorzugte Richtung haben, daher ist dann  $m = 0$ . Die vorher erwähnten hantelförmigen Orbitale können aber mit ihrer Hauptachse in eine der drei Raumdimensionen zeigen (also in die  $x$ , die  $y$  oder die  $z$ -Richtung des Koordinatensystems), daher gibt es drei Möglichkeiten, die mit  $m = -1$ ,  $m = 0$ , und  $m = +1$  bezeichnet werden.
- 4. Die Spinquantenzahl  $s$ .** Sie hat mit der Orbitalform nichts zu tun, sondern bezeichnet den Spin eines Elektrons. Es gibt nur  $s = -\frac{1}{2}$  und  $s = +\frac{1}{2}$ . Wenn sich zwei Elektronen nur in der Spinquantenzahl unterscheiden und alle übrigen Quantenzahlen gleich sind, so besetzen sie gemeinsam dasselbe Orbital.

Für die möglichen Quantenzahlen gibt es ein paar Regeln, die man sich merken muss:

**Hauptquantenzahl:**

$n = 1, 2, 3, 4, 5, \dots$

**Nebenquantenzahl:**

$l = 0 \dots n-1$

1. Die Hauptquantenzahl  $n$  ist eine positive ganze Zahl, also 1, 2, 3, 4, 5, usw.
2. Die Nebenquantenzahl  $l$  richtet sich nach der zugehörigen Hauptquantenzahl und kann dabei alle Werte zwischen 0 und  $(n-1)$  annehmen (nur positiv!). *Ist also z.B. die Hauptquantenzahl  $n = 3$ , so gibt es die möglichen Nebenquantenzahlen 0, 1 und 2 ( $= n-1$ ).*

3. Die Magnetquantenzahl  $m$  richtet sich wieder nach der zugehörigen Nebenquantenzahl und kann alle ganzzahligen Werte annehmen, die zwischen  $-l$  und  $+l$  liegen. *Ist also z.B. die Nebenquantenzahl  $l=2$ , so gibt es die möglichen Magnetquantenzahlen  $-2, -1, 0, +1, +2$ .*

*Raucht Ihnen der Kopf? Es sieht kompliziert aus, ist es aber eigentlich nicht. Überlegen wir uns das Ganze schön kleinweise noch einmal:*

Die niedrigste Hauptquantenzahl (entspricht der innersten Schale) ist  $n=1$ . Da die maximale Nebenquantenzahl um eines kleiner als die Hauptquantenzahl ist, das ist  $0$ , gibt es nur eine zugehörige Nebenquantenzahl  $l=0$ . Und die Magnetquantenzahl, die von  $-l$  bis  $+l$  reicht (also von  $-0$  bis  $+0$ ) kann daher nur ebenfalls  $m=0$  sein. *Wie vorhin gesagt, entspricht die Magnetquantenzahl der Ausrichtung im Raum. Und da die Nebenquantenzahl  $n=0$  ein kugelsymmetrisches Orbital bedeutet, darf es davon natürlich nicht mehr als eine Magnetquantenzahl geben, denn eine Kugel hat keine bevorzugte Richtung im Raum.* Wir haben also nur ein Orbital mit den Zahlen  $n=1, l=0, m=0$ , das wir mit zwei Elektronen besetzen können ( $s=-\frac{1}{2}$  und  $s=+\frac{1}{2}$ ). *Das entspricht der innersten Schale im Bohrschen Atommodell.*

**Magnetquantenzahl:**

$$m = -l \dots +l$$

**Spinquantenzahl:**

$$s = -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$$

$$n = 1, l = 0, m = 0 \quad 1s$$

Die nächsthöhere Hauptquantenzahl  $n=2$  erlaubt bereits die möglichen Nebenquantenzahlen  $l=0$  und  $l=1$ . Für  $l=0$  gilt dasselbe wie vorher,  $m=0$  (*auch dieses Orbital ist kugelsymmetrisch*), für  $l=1$  gibt es die drei möglichen Magnetquantenzahlen  $m=-1, m=0$  und  $m=+1$ . Wir haben also insgesamt vier mögliche Orbitale mit  $n=2$ , davon eines kugelsymmetrisch, die drei anderen richten sich nach den drei Raumachsen aus. Diese vier Orbitale können acht Elektronen aufnehmen.

$$n = 2, l = 0, m = 0 \quad 2s$$

$$n = 2, l = 1, m = -1 \quad 2p$$

$$n = 2, l = 1, m = 0 \quad 2p$$

$$n = 2, l = 1, m = +1 \quad 2p$$

Wieder eine Hauptquantenzahl weiter,  $n=3$  ergibt als mögliche Nebenquantenzahlen  $l=0, l=1$  und  $l=2$ . Wie vorher, gibt es für  $l=0$  und  $l=1$  eine, bzw. drei mögliche Magnetquantenzahlen, für  $l=2$  muss es dann fünf mögliche Magnetquantenzahlen geben  $-2, -1, 0, +1, +2$ . Also gibt es noch fünf mögliche Orbitale mehr, insgesamt für  $n=3$  also neun Orbitale.

Eigentlich ganz einfach: Wir beginnen mit einem Orbital, dann kommen drei dazu, dann fünf, dann sieben, usw. Wir haben also insgesamt  $1$  ( $n=1$ ), dann  $4$  ( $n=2$ ), dann  $9$  ( $n=3$ ), dann  $16$  ( $n=4$ ) Orbitale für die einzelnen Hauptquantenzahlen. Man kann also die Anzahl der möglichen Orbitale einfach dadurch

$$n = 3, l = 0, m = 0 \quad 3s$$

$$n = 3, l = 1, m = -1 \quad 3p$$

$$n = 3, l = 1, m = 0 \quad 3p$$

$$n = 3, l = 1, m = +1 \quad 3p$$

$$n = 3, l = 2, m = -2 \quad 3d$$

$$n = 3, l = 2, m = -1 \quad 3d$$

$$n = 3, l = 2, m = 0 \quad 3d$$

$$n = 3, l = 2, m = +1 \quad 3d$$

$$n = 3, l = 2, m = +2 \quad 3d$$

$n = 4, l = 0, m = 0$  4s  
 $n = 4, l = 1, m = -1$  4p  
 $n = 4, l = 1, m = 0$  4p  
 $n = 4, l = 1, m = +1$  4p  
 $n = 4, l = 2, m = -2$  4d  
 $n = 4, l = 2, m = -1$  4d  
 $n = 4, l = 2, m = 0$  4d  
 $n = 4, l = 2, m = +1$  4d  
 $n = 4, l = 2, m = +2$  4d  
 $n = 4, l = 3, m = -3$  4f  
 $n = 4, l = 3, m = -2$  4f  
 $n = 4, l = 3, m = -1$  4f  
 $n = 4, l = 3, m = 0$  4f  
 $n = 4, l = 3, m = +1$  4f  
 $n = 4, l = 3, m = +2$  4f  
 $n = 4, l = 3, m = +3$  4f

**Orbitale =  $n^2$**   
**Elektronen =  $2n^2$**

erhalten, indem man die zugehörige Hauptquantenzahl quadriert, und da jedes Orbital mit maximal zwei Elektronen besetzbar ist, haben wir Platz für zweimal so viele Elektronen, wie Orbitale für jede Hauptquantenzahl zur Verfügung stehen.

Da sich die Orbitale mit verschiedener Nebenquantenzahl in ihrer Form (und daher auch etwas in ihren Eigenschaften) unterscheiden, hat es sich eingebürgert, sie mit kleinen Buchstaben zu bezeichnen. Für die Zahlen  $l = 0, 1, 2$  und  $3$  hat man die Buchstaben **s**, **p**, **d** und **f** gewählt. Und die entsprechende Hauptquantenzahl stellt man davor. Also gibt es ein 1s Orbital, ein 2s und drei 2p Orbitale, ein 3s und drei 3p und fünf 3d Orbitale, ein 4s und drei 4p und fünf 4d und sieben 4f Orbitale usw.

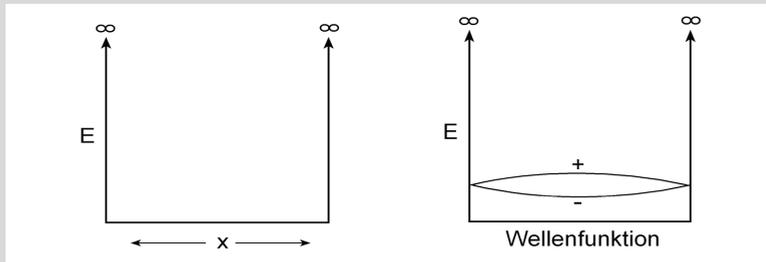
Häufig spricht man in der Chemie immer noch von Schalen, und meint damit die Orbitale einer gemeinsamen Hauptquantenzahl. Da die Orbitale mit höherer Hauptquantenzahl auch weiter außen liegen, ist diese Bezeichnung nicht unbedingt falsch – die schönen glatten Zwiebelschalen des Bohrschen Atommodells sind damit allerdings nicht gemeint.

### Mehr über Orbitale (oder Quantenmechanik für Anfänger?)

*Der folgende Text ist KEIN „offizieller“ Lernstoff. Er versucht, das Wesen von Orbitalen verständlich zu machen und zu erklären, warum diese Orbitale so und nicht anders aussehen. Diese Erklärungen sind – wie alle Modellvorstellungen – Vereinfachungen und wissenschaftlich daher durchaus anfechtbar. Trotzdem glauben wir, dass es Ihnen hilft, das Wesen der Orbitale zu verstehen, und wenn man etwas verstanden hat, merkt man es sich auch leichter. Sollten Sie persönlich nicht dieser Ansicht sein und finden, dass damit alles nur noch komplizierter wird, bleibt es Ihnen unbenommen, die folgenden Erklärungen auszulassen. Dann müssen Sie aber die wichtigsten Orbitaleigenschaften als gegeben hinnehmen und auswendig lernen!*

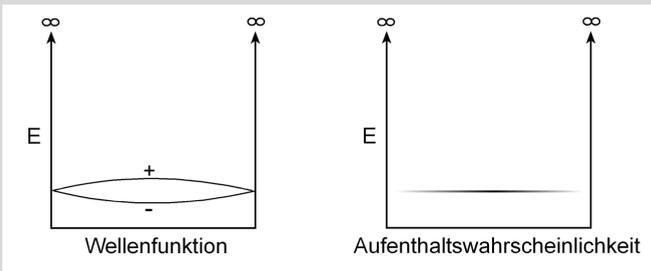
Wir machen ein Gedankenexperiment. Wir nehmen ein Elektron und sperren es in einen eng begrenzten Raum ein. Damit dieser Raum möglichst einfach wird, soll er EINDIMENSIONAL sein. Das Elektron kann sich also nur längs einer Strecke hin- und herbewegen, wobei wir annehmen, dass sein Potenzial und damit seine Energie (*Energie ist hier Potenzial  $\times$  Ladung*) längs dieser Strecke immer den gleichen Wert annimmt. Am Ende dieser Strecke springt das Potenzial auf unendlich, d.h., das Elektron müsste unendlich viel Energie aufwenden, um diese Strecke zu verlassen. *Natürlich gibt es keine unendli-*

che Energie, das Ganze ist eben ein Gedankenexperiment. Fachleute nennen diesen Bereich, in dem wir unser Elektron gefangen halten, eine „eindimensionale Potentialschachtel“ (Abbildung unten links).



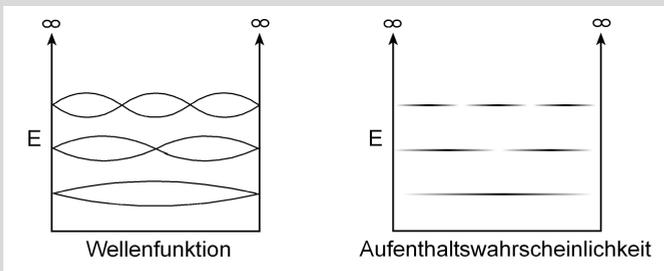
Nun ist unser Elektron aber gleichzeitig Teilchen UND Welle! Das ist aus unserer täglichen Erfahrung heraus nicht einfach zu begreifen, aber in der Quantenmechanik – und damit befassen wir uns jetzt – ist das völlig normal. Also müssen wir uns jetzt überlegen, wie wir eine Welle in unserem Raum eingesperrt halten können – das geht nur als so genannte „**stehende Welle**“. Die Welle des Elektrons lässt sich also darstellen wie eine Gitarrensaite, die an zwei Endpunkten fixiert ist und dazwischen schwingt. Unsere Gitarrensaite – oder unser Elektron – schwingt in der Mitte recht heftig (es bildet sich ein schöner dicker Wellenbauch) und zu den Endpunkten hin immer weniger (Abbildung oben rechts).

Was wir jetzt dargestellt haben – die schwingende Gitarrensaite – ist, wenn es sich um ein Elektron handelt, die sogenannte „**Wellenfunktion**“. Dort wo der Bauch ist, nimmt unsere Wellenfunktion positive und negative Werte an, nahe den Endpunkten wird die Wellenfunktion immer kleiner und schließlich am Ende – an den sogenannten „**Knotenpunkten**“ hat die Wellenfunktion immer den Wert Null. Was sagt die Wellenfunktion über das Elektron aus? Nun, dort wo die Wellenfunktion groß ist (am Bauch) ist die Wahrscheinlichkeit, das Elektron anzutreffen, ebenfalls groß. Man spricht von der „**Aufenthaltswahrscheinlichkeit**“ des Elektrons, und diese ist einfach das Quadrat der Wellenfunktion. *Damit ist es auch gleichgültig, ob die Wellenfunktion an einer Stelle gerade positiv oder negativ ist, das Quadrat davon ist immer positiv.* An den Knotenpunkten ist daher die Wahrscheinlichkeit ein Elektron anzutreffen gleich null. *Das Elektron vermeidet also Stellen, wo es Gefahr läuft, sich an einer plötzlichen Barriere von unendlich hoher Energie „die Nase einzuschlagen“.* Zeichnet man jetzt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für alle Stellen auf, so erhält man die Darstellung eines **Orbitals**. *Nachdem wir immer noch im eindimensionalen Raum sind, ist unser Orbital eine eindimensionale Linie, die in der Mitte intensiver ist als an den Enden – gar nicht so leicht grafisch darzustellen, also entschuldigen Sie die etwas plumpe Abbildung.*



Verlieren Sie sich bitte dabei nicht in falschen Vorstellungen! Man darf sich das Elektron nicht als Teilchen vorstellen, das da herumschwirrt und dem man irgendwelche wellenähnliche Eigenschaften unterschiebt. Das Elektron ist beides, Teilchen und Welle, und je nachdem, welche Versuchsanordnung wir wählen, finden wir das eine oder das andere. Also erst wenn wir das Elektron als Teilchen nachweisen wollen, tut es uns den Gefallen und zeigt sich als Teilchen. Dabei bricht aber gleichzeitig die Wellenfunktion zusammen und alles was davon übrig bleibt ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die uns sagt, mit welcher Häufigkeit wir dieses Teilchen da (oder dort) finden werden.

Nun weiß aber jeder Gitarrenspieler (und nicht nur dieser), dass so eine Gitarrensaite auch anders schwingen kann. Es gibt auch so genannte Oberschwingungen mit doppelter oder dreifacher Frequenz, die dadurch entstehen, dass sich in der Mitte der Saite ein weiterer Knotenpunkt ausbildet, oder dass sich sogar zwei (oder mehr) Knotenpunkte ausbilden. Das sieht in unserer Darstellung etwa so aus:

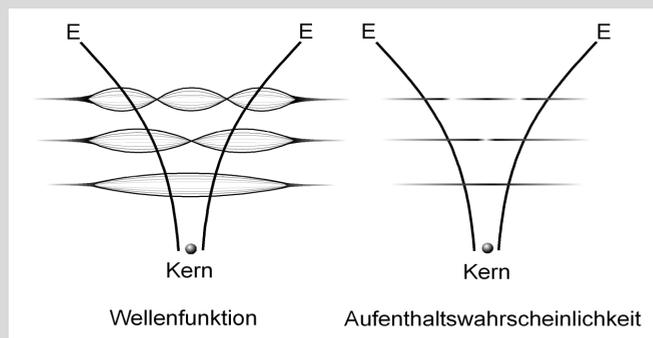


Immer dort wo ein Knotenpunkt ist, kommt das Elektron nicht vor, sodass das entsprechende Orbital zwei- oder dreigeteilt ist. *Natürlich sind auch noch mehr Knotenpunkte möglich, aber mit zwei Knoten wird es am Ende schon kompliziert genug, sodass wir es uns ersparen wollen, Systeme mit 5 und 6 Knoten zu untersuchen.* Beachten Sie bitte: das Orbital mit z.B. einem Knoten (die einmal unterbrochene Linie rechts in der Zeichnung) beschreibt also das Verhalten eines Elektrons, welches sich halb links und halb rechts befindet, aber niemals in der Mitte – nein, es wechselt auch nicht ganz rasch hin-

über, es ist wirklich niemals in der Mitte. *Das ist nicht leicht einzusehen, aber trösten Sie sich. Bis jetzt hat noch niemand die Quantenmechanik wirklich ganz verstanden! Aber man kann sie berechnen, und diese Rechnungen geben nachprüfbar und vernünftige Resultate, also muss etwas daran sein.*

Übrigens, diese Oberschwingungen (die mit den zusätzlichen Knotenpunkten) haben wie erwähnt eine höhere Frequenz, eine höhere Frequenz aber bedeutet MEHR ENERGIE. Für ein Elektron ist also ein Zustand mit wenigen Knotenpunkten energetisch günstiger (weil energetisch tiefer). Jedes Elektron wird daher diese energetisch tieferen Zustände bevorzugt einnehmen und nur, wenn es nicht anders geht – wenn z.B. der beste Platz schon besetzt ist – in die energetisch höheren Orbitale ausweichen.

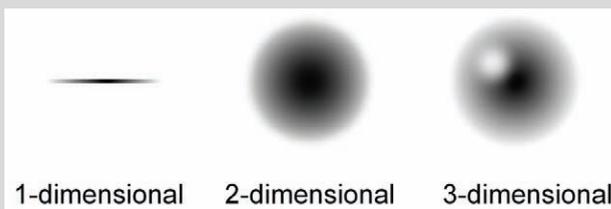
So weit, so gut. Was uns aber eigentlich interessiert, ist das Verhalten eines Elektrons in einem Atom. So ein Atom unterscheidet sich von unserer eindimensionalen Schachtel in zwei grundsätzlichen Eigenschaften. Zunächst ist ein Atom keine Schachtel mit unendlich hohen Rändern. Da sich das Elektron vom Kern angezogen fühlt, befindet sich das geringste Potenzial an der Stelle des Kernes und steigt von da aus allmählich (niemals sprunghaft) nach außen an, wobei der Anstieg mit höherem Abstand vom Kern immer flacher wird – und natürlich wird das Potenzial niemals unendlich hoch, sondern es bleibt in bescheidenen Rahmen. Daher kann ein Elektron auch durchaus einmal den Anziehungsbereich des Kernes verlassen, was zur Bildung eines Ions führt. Unsere Wellenfunktion verliert daher die beiden äußeren Knotenpunkte und wird nach außen hin kontinuierlich immer kleiner. Analog benimmt sich auch unser Orbital, da die Aufenthaltswahrscheinlichkeit das Quadrat der Wellenfunktion ist, wird sie wesentlich rascher klein, aber exakt null wird sie nie. (Die Welle ist immer und überall.) Da man beinahe null in einer Zeichnung schlecht darstellen kann, zeichnet man ein Orbital nur so weit, bis die Wahrscheinlichkeit, ein Elektron anzutreffen, noch einen einigermaßen vernünftigen (von null verschiedenen) Wert behält. *Man kann natürlich spekulieren, was es bedeuten könnte, dass der Einfluss aller uns eigenen Elektronen in unserem Körper theoretisch unendlich weit reicht – aber das ist Esoterik.*



Haben Sie es bemerkt? Wenn man genau in der Mitte unserer Orbital-Striche den Kern selbst annimmt, so ist ein Elektron in einem Orbital ohne Knotenpunkt dem Kern im Mittel relativ nahe, in einem Orbital mit einem Knotenpunkt ist es deutlich weiter weg vom Kern und im Orbital mit zwei Knotenpunkten noch etwas weiter. Gleichzeitig hat es, wie vorhin schon bemerkt, bei mehr Knotenpunkten auch die höhere Energie – das geht analog zum alten Schalenmodell des Atoms, die Elektronen in den äußeren Schalen (= weiter weg) haben ein höheres Energieniveau. Die Orbitale mit verschiedenen Knotenflächen entsprechen also den Schalen des Bohrschen Atommodells (vermindert man die Hauptquantenzahl  $n = 1, 2, 3, \dots$  um jeweils eins, so erhält man die Zahl der Knotenflächen: 0, 1, 2, ...).

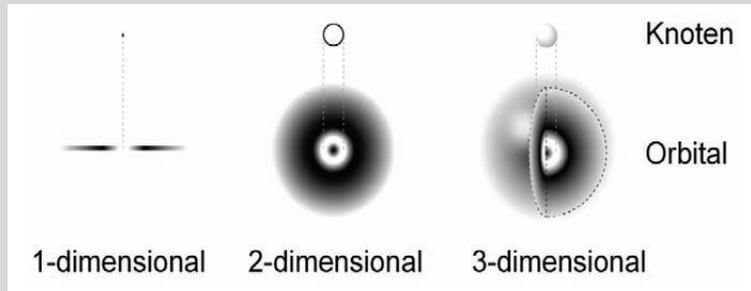
Die zweite – und sehr wesentliche – Änderung, die wir berücksichtigen müssen: Atome sind nicht ein- sondern **dreidimensional**. *Na endlich, werden die meisten von Ihnen jetzt sagen, denen das wahrscheinlich schon längst aufgefallen ist.* Aber langsam! Erhöhen wir die Anzahl unserer Dimensionen schrittweise, um zu sehen, was passiert. Machen wir zunächst unser Atom zweidimensional, dann breitet sich die Wellenfunktion in der Ebene aus (und wird dann noch unanschaulicher, als sie das ohnehin schon ist) und die Orbitale bilden dann ebenfalls Flächen. Aus den Knotenpunkten werden aber (wir geben auch hier eine Dimension dazu) Knotenlinien. Unsere Orbitale sind dann also unscharfe Flächen, die von Knotenlinien durchzogen (und getrennt) sind. Noch eine Dimension mehr, und wir haben ein dreidimensionales Atom. Dann sind die Orbitale ebenfalls dreidimensional und sehen aus wie diffuse Wolken, aus unseren Knotenlinien sind **Ebenen** geworden, die diese Wolken voneinander trennen. (Die Wellenfunktion vergessen wir, wer kann sich schon eine dreidimensionale Wellenfunktion vorstellen!) Jetzt bleibt nur noch, uns zu überlegen, wie diese Orbitale geformt sein müssen.

Für die **Hauptquantenzahl  $n = 1$**  ist es einfach. Es gibt keine Knotenflächen. Also können wir uns das Orbital als diffuses Wölkchen vorstellen, das den Kern umgibt. (Man bezeichnet die Orbitale oft auch als „Ladungswolken“.)

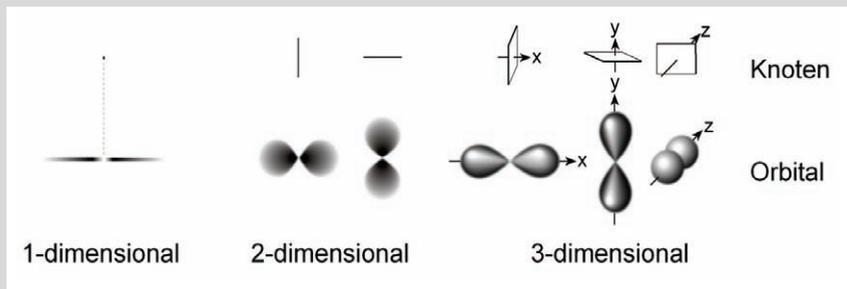


Bei der **Hauptquantenzahl  $n = 2$**  müssen wir eine Knotenfläche anordnen. Das wäre in zwei Dimensionen ein Kreis rund um den Kern, der die Ladungswolke in eine kleine innere Fläche und in eine größere, ringförmige Außen-

fläche trennt. Bei drei Dimensionen nehmen wir als Knoten die Oberfläche einer **Kugel** (eine Kugel ist schön und symmetrisch), die den Kern in gleichem Abstand umgibt. Im Inneren der Kugel ist ein kleines Ladungswölkchen, außen um die Kugel herum eine wesentlich größere Wolke.



Aber halt. Wir könnten doch auch statt der Kugeloberfläche eine ebene Fläche nehmen. Allerdings müssen wir uns dann darüber klar sein, dass es mehrere Möglichkeiten gibt (genau drei!) eine Ebene in den Raum zu stellen. Diese Ebenen stehen dann senkrecht zueinander – so wie drei Flächen eines Würfels.

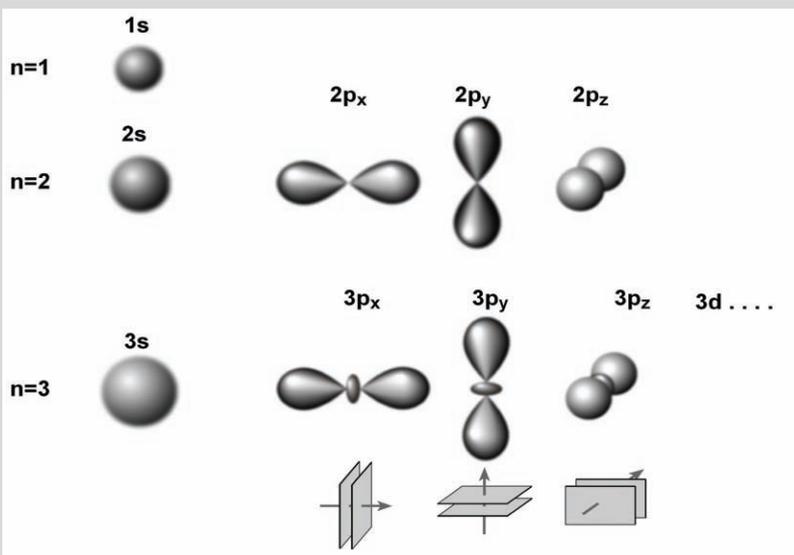


In zwei Dimensionen wären die Knoten dann zwei Gerade, die die „Orbital-Fläche“ in zwei gleiche Hälften teilen.

*Jetzt könnte jemand einwenden, dass es noch viel mehr Möglichkeiten gibt, um eine Ebene in einen Raum zu stellen, irgendwie schief und so ... Das gilt aber nicht! Man kann sich eine schiefe Ebene nämlich aus der Kombination eine waagrechten mit einer senkrechten Fläche vorstellen, so wie in der Vektoraddition ein schräger Vektor aus einem waagrechten und einem senkrechten gebildet werden kann. Wir dürfen also nur Ebenen verwenden, die nicht aus einer Kombination anderer Ebenen gebildet werden können. Solche Ebenen sind „linear unabhängig“ und stehen senkrecht zueinander.*

Wir erhalten also noch drei weitere mögliche Orbitale in der Form einer Doppelwolke (oder einer Hantel, oder einer Sanduhr), die sich in **x**-, **y**- und **z**-**Richtung** erstrecken. Die beiden Hälften sind durch jeweils eine Knotenfläche getrennt. Welche dieser Orbitale kommen nun tatsächlich vor? Die Antwort ist: ALLE. Wir haben also für die Hauptquantenzahl  $n = 2$  insgesamt VIER MÖGLICHE ORBITALE: ein symmetrisches, und drei, die sich nach den Raumrichtungen orientieren.

Denken Sie jetzt an die übrigen Quantenzahlen: Bei der Hauptquantenzahl  $n = 2$  gibt es die Nebenquantenzahlen  $l = 0$  und  $l = 1$ . Dabei bezeichnet  $l = 0$  immer das kugelsymmetrische Orbital (auch bei der Hauptquantenzahl  $n = 1$  tritt  $l = 0$  auf, und steht für das einzige, mögliche, kugelsymmetrische Orbital). Die zweite mögliche Nebenquantenzahl  $l = 1$  lässt aber drei verschiedene Magnetquantenzahlen zu ( $-1, 0, +1$ ) und diese drei möglichen Nebenquantenzahlen stehen für die drei möglichen Orbitale mit ebenen Knotenfläche – Sie wissen ja, die Magnetquantenzahl hängt mit der räumlichen Orientierung zusammen. Es erübrigt sich fast zu erwähnen, dass die kugelsymmetrischen Orbitale als **s-Orbitale** (s für sphärisch) bezeichnet werden, während man die Orbitale mit einer ebenen Fläche als Knotenebene **p-Orbitale** nennt (p für planar). Um Verwechslungen zu vermeiden, empfiehlt es sich im Zweifelsfall die Hauptquantenzahl vor das Orbital zu schreiben. Wir haben also jetzt ein **2s-Orbital** und drei **2p-Orbitale**. (Für die Hauptquantenzahl  $n = 1$  existiert nur das **1s-Orbital**.)



Treiben wir das Spiel noch eine Stufe weiter: Bei der **Hauptquantenzahl  $n = 3$**  haben wir 2 Knotenflächen und die möglichen Nebenquantenzahlen 0, 1 und 2. Wieder steht  $l = 0$  für das kugelsymmetrische Orbital, bei den Knotenflächen

handelt es sich dann um zwei konzentrische Kugeloberflächen, die wie Schalen einer Zwiebel symmetrisch um den Kern angeordnet sind. Bei  $l = 1$  haben wir zwei parallel gestapelte Ebenen (wie Kondensatorplatten oder Schallplatten in einem Ständer), die in den möglichen drei Raumrichtungen stehen, so dass wieder drei  $p$ -Orbitale möglich sind, entsprechend den Magnetquantenzahlen  $-1, 0$  und  $+1$ . Schließlich müssen wir noch bedenken, dass die beiden Knotenflächen einander auch schneiden können. Bei  $l = 2$  und  $m = -2, -1, 0, +1, +2$  erhalten wir 5 Möglichkeiten, zwei Flächen im Raum so anzuordnen. (Neben einfachen Anordnungen, wie dass die beiden Ebenen senkrecht aufeinander stehen, müssen wir noch kompliziertere Formen berücksichtigen. Beim  $dz^2$ -Orbital z.B. sehen die Knotenflächen aus wie zwei Kegelflächen, die einander mit der Spitze berühren.) Also erlaubt die Hauptquantenzahl  $n = 3$  insgesamt neun MÖGLICHE Orbitale, ein  $3s$ , drei  $3p$  und fünf  $3d$ .

Nun können sich in einem Orbital desselben Kerns nur maximal ZWEI ELEKTRONEN aufhalten, eines mit dem Spin  $+\frac{1}{2}$ , das andere mit dem Spin  $-\frac{1}{2}$ . Bei der Hauptquantenzahl  $n = 1$  (das entspricht der innersten Schale im Bohrschen Modell) ist also ein Orbital mit maximal 2 Elektronen möglich, Hauptquantenzahl  $n = 2$  (die nächste Schale) erlaubt vier Orbitale mit insgesamt acht Elektronen, die Hauptquantenzahl  $n = 3$  erlaubt neun Orbitale mit 18 Elektronen ... Und wenn es sich die Elektronen aussuchen können, belegen sie die Orbitale mit der niedrigsten Energie, das sind diejenigen mit den wenigsten Knotenflächen, also die „innersten“. In einem Wasserstoff-Atom (ein Proton, ein Elektron) sind durchaus alle möglichen Orbitale vorhanden, das einzelne Elektron wird aber bevorzugt das  $1s$ -Orbital benützen.

### 1.3 Hybridisierung

Die Elektronenkonfiguration von Lithium haben wir bereits besprochen, zwei Elektronen im innersten Orbital – also in  $1s$  – das dritte in dem mit der nächstniedrigen Energie, das wäre in  $2s$ . Um so etwas leichter aufschreiben zu können, bezeichnet man jedes Orbital, das mit zwei Elektronen besetzt ist, durch einen hochgestellten 2. Also würde man Lithium wie nebenstehend aufschreiben:

Li:  $1s^2, 2s$

Nehmen wir als nächstes Beispiel den Kohlenstoff (6 Elektronen), so sind hier auch schon  $p$ -Orbitale in Verwendung. Um die drei  $p$ -Orbitale zu unterscheiden, werden sie mit  $p_x, p_y$  und  $p_z$  bezeichnet. *Die Reihenfolge hat keine Bedeutung, wenn sich ein Elektron in den  $p$ -Orbitalen befindet, so schreibt man es gewohnheitsmäßig dem  $p_x$ -Orbital zu. Da die drei aber völlig gleichwertig sind, könnte es genauso gut in  $p_y$  oder  $p_z$  sein.*

Also kommen beim Kohlenstoff die ersten beiden Elektronen in  $1s$ , die nächsten beiden in  $2s$ , und die beiden übrigen verteilen sich in zwei der drei  $2p$ -Orbitale. (Zunächst einzeln, erst wenn alle  $p$ -Orbitale mit einem Elektron gefüllt sind, kommt ein zweites Elektron in ein bereits besetztes Orbital.)

C:  $1s^2, 2s^2, 2p_x, 2p_y$

Bei Kohlenstoff sind alle vier Bindungen genau gleich, obwohl sich die Valenzelektronen in verschiedenen Orbitalen befinden.

Wir haben also zwei Elektronen in einem Orbital mit der Hauptquantenzahl  $n = 1$  und vier Elektronen in Orbitalen mit der Hauptquantenzahl  $n = 2$ . Diese letzteren vier Elektronen (sie entsprechen der zweiten, unvollständig gefüllten Schale im Bohrschen Atommodell) sind die Valenzelektronen. Nun haben wir aber offensichtlich zwei Sorten von Valenzelektronen, solche die sich im  $s$ -Orbital, und solche die sich in  $p$ -Orbitalen befinden. Aber nach allem, was wir vom Kohlenstoff wissen, sind alle vier Valenzelektronen im Kohlenstoff gleichwertig! Was stimmt also da nicht?

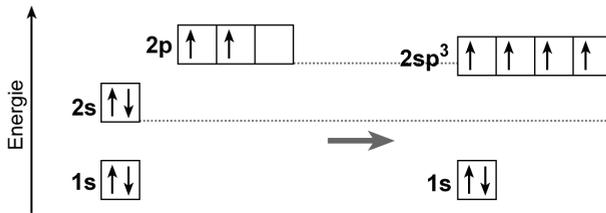
*Nun gibt es tatsächlich diesen Unterschied in den Valenzelektronen, allerdings nicht bei Kohlenstoff, dafür aber bei Elementen, die wesentlich schwerer sind. Im Periodensystem steht Kohlenstoff in der gleichen Gruppe mit Silizium, Germanium, Zinn und Blei. Schon bei Germanium, mehr noch bei Zinn und vor allem bei Blei passiert es, dass die beiden  $s$ -Elektronen bei den Bindungen nicht mehr „mitspielen“, sodass also im Blei nur noch die beiden  $p$ -Elektronen an Bindungen teilnehmen. Man spricht in diesem Zusammenhang von einem „inerten Elektronenpaar“, und meint damit die Valenzelektronen der  $s$ -Orbitale, die sich vornehm aus Bindungen heraushalten. Bei Kohlenstoff kommt das aber nicht vor. Wie kann man also erklären, dass dort alle vier Elektronen (und damit meist auch alle vier Bindungen) gleichwertig sind?*

#### Hybridisierung:

setzt verschiedenartige Orbitale zu (gleichwertigen) Hybridorbitalen zusammen.

Die so genannte Hybridisierungs-Hypothese erklärt dieses Phänomen: Man nimmt dazu an, dass sich in Verbindungen  $s$ - und  $p$ -Orbitale zu so genannten **Hybrid-Orbitalen** vermischen, von denen jedes Eigenschaften (und Energieniveau) von  $s$  und  $p$  enthält.

Im Falle des Kohlenstoffs würde das bedeuten, dass aus dem einen  $s$ -Orbital und den drei  $p$ -Orbitalen vier sogenannte  **$sp^3$ -Hybrid-Orbitale** werden (aus vier Orbitalen müssen immer wieder auch vier Orbitale entstehen), die dann natürlich gleichmäßig mit je einem Elektron besetzt sind.



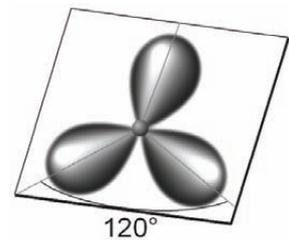
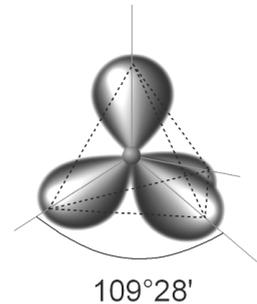
Diese Orbitale sind völlig gleichwertig und liegen energetisch zwischen  $s$  und  $p$  (näher bei  $p$ , da ja mehr  $p$  als  $s$  beteiligt sind). Sie verteilen sich so um den Kern, dass jedes von jedem möglichst weit entfernt ist. Also stehen sie in den Richtungen vom Kern weg, die den Eckpunkten eines Tetraeders entsprechen. Der von zwei Orbitalen eingeschlossene Winkel ist der Tetraederwinkel  $109^{\circ}28'$ . Und aus zahlreichen Untersuchungen wissen wir, dass die Bindungen am Kohlenstoff tatsächlich diesen Winkel einschließen.

Warum tut sich Kohlenstoff das an? Die Hybridisierung tritt nur in Verbindungen auf, nie bei isolierten Atomen. Nun ist aber alles, was symmetrischer ist auch energieärmer. Da durch die Hybridisierung alle Kohlenstoffverbindungen gleichwertig werden, sind die entsprechenden Verbindungen symmetrischer und folglich energetisch günstiger.

Natürlich ist die Erscheinung der Hybridisierung nicht nur auf Kohlenstoff beschränkt (*der ist nur besonders wichtig, wegen seiner Bedeutung für die organische Chemie*), sondern betrifft alle Elemente, die ihre Valenzelektronen auf  $s$ - und  $p$ -Orbitale verteilen können (also  $N$ ,  $O$ ,  $P$ ,  $S$ , usw.). Es muss dabei auch nicht immer  $sp^3$  hybridisiert werden. So hat Bor nur 5 Elektronen, davon 2 innen im  $1s$ -Orbital. So bleiben außen nur noch drei Elektronen übrig, und daher hybridisieren im Bor nur ein  $s$ - mit zwei  $p$ -Orbitale (das dritte  $p$ -Orbital bleibt unbeteiligt und leer), wir erhalten so drei  $sp^2$ -Hybridorbitale von denen jedes ein Elektron aufnimmt. Die drei können natürlich keinen Tetraeder bilden, sondern sie stehen in einer Ebene im Winkel von  $120^{\circ}$  zueinander.

*Aber auch bei Kohlenstoff kann es vorkommen, dass dieser nur  $sp^2$  oder gar nur  $sp$  hybridisiert – nämlich dann, wenn er Doppel- oder Dreifachbindungen bildet. Dann sind natürlich nicht mehr alle Bindungen gleichwertig. Mehr darüber erfahren Sie in der Organischen Chemie.*

Daher sind z.B. bei Kohlenstoff alle vier Bindungen genau gleich und verteilen sich exakt gleichmäßig im Raum.



#### **$sp^3$ -Hybridisierung:**

führt zu Winkeln von  $109^{\circ}$  zwischen den Bindungen.

#### **$sp^2$ -Hybridisierung:**

führt zu Winkeln von  $120^{\circ}$ .

#### **$sp$ -Hybridisierung:**

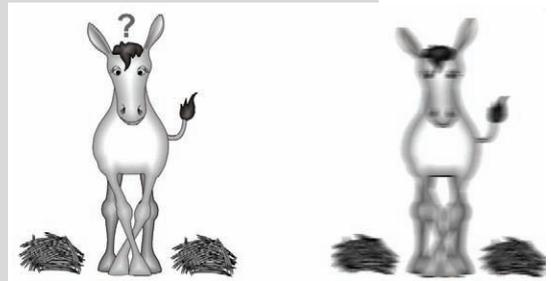
führt zu einem Winkel von  $180^{\circ}$ .

### Eine Betrachtung über Esel

Unsere tägliche Erfahrung entspricht dem physikalischen Weltbild, das Newton eingeführt hat. Darin gibt es feste Körper, die stillstehen oder sich bewegen, und die diese Bewegung unter dem Einfluss von Kräften verändern. Elementarteilchen folgen jedoch den Gesetzen der Quantenmechanik: Jedes Teilchen ist gleichzeitig auch eine Welle. Man kann nicht genau feststellen, wo sich das Teilchen gerade befindet und wohin es sich bewegt, ... Da das eine ziemlich unanschauliche Betrachtungsweise ist, wird sie von vielen Menschen abgelehnt oder angezweifelt. „*Die spinnen, die Physiker!*“ und „*Die sollen mir zuerst so ein Atom zeigen, vorher glaube ich es nicht.*“ Machen wir uns den Unterschied an einem Beispiel klar.

Ein Philosoph hat einmal Folgendes behauptet: Wenn man einen hungrigen Esel genau in die Mitte zwischen zwei gleich große Heuhaufen stellt, so wird er verhungern. Es ist zwar für den Esel nur ein Schritt zum Heu, aber da beide Haufen genau gleich weit entfernt sind, und genau gleich groß sind, wird er keine Entscheidungshilfe haben, welchem Haufen er sich zuwenden soll. Er wird also unentschlossen in der Mitte stehen bleiben und verhungern. (Was für ein Esel! – *nämlich der Philosoph, wie jeder, der jemals auf dem Land zu tun hatte bestätigen kann, aber das tut hier nichts zur Sache.*)

Dieser unentschlossene Esel ist allerdings der Newtonschen Physik verhaftet. Betrachten wir den Esel quantenmechanisch, so besteht er aus sehr vielen einzelnen Elementarteilchen, welche ständigen Fluktuationen unterworfen sind. Der Esel, den wir sehen, ist eigentlich der Mittelwert aller dieser Fluktuationen. Er steht daher nicht wirklich still, sondern schwankt ganz



leicht (für uns unmerklich) hin und her. Die Heuhaufen bestehen auch aus Teilchen und schwanken natürlich auch. Es ist also unmöglich, einen quantenmechanischen Esel so aufzustellen, dass er immer genau die Mitte zwischen den beiden Heuhaufen hält, in einem Augenblick wird er dem einen Heuhaufen näher sein, etwas später vielleicht dem anderen. Also ist es für den Esel leicht, sich in einem gegebenen Moment für den näheren der beiden Haufen zu entscheiden – er wird zu diesem gehen und fressen.

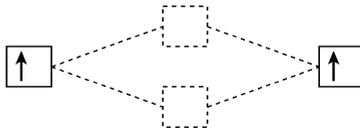
Wie schon erwähnt, sollte es kein Problem sein, experimentell zu unterscheiden, ob der Newtonsche Esel oder der quantenmechanische Esel der Realität entspricht. Wir nehmen einfach einen echten Esel, zwei echte Heuhaufen, stellen alles entsprechend auf, und beobachten was passiert ...

## 1.4 Bindungen

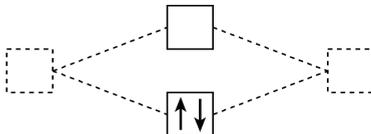
Die ganze Quantenmechanik wäre in diesem Zusammenhang recht nutzlos, wenn sie uns nicht auch helfen würde, chemische Bindungen besser zu verstehen. Was kann denn ein Grund sein, dass sich zwei Atome miteinander verbinden? Doch nur, dass ihre Elektronen (und zwar bevorzugt die Valenzelektronen) bei dieser Bindung energetisch niedrigere Energiezustände einnehmen können als das im einsamen Atom der Fall ist. Es muss sich also durch die Bindung irgendetwas mit den Orbitalen ändern. Betrachten wir zwei (hypothetische) Atome, jedes mit einem einzelnen Außenelektron in einem Orbital:



Diese beiden Atomorbitale können miteinander verschmelzen und sich zu so genannten **Molekül-Orbitalen** vereinigen. Natürlich werden wieder zwei Orbitale daraus (die Anzahl der Orbitale muss gleich bleiben), wobei diese beiden Orbitale aber energetisch verschieden sind, eines hat ein bisschen mehr Energie als die Atomorbitale vorher, das andere ein bisschen weniger. Wir haben also in Summe nichts gewonnen und nichts verloren.



Oder doch? Natürlich haben wir nur zwei Elektronen insgesamt, und die könnten doch beide in das tiefer gelegene Orbital (das **bindende** Orbital) übersiedeln, das andere Orbital (das **antibindende**) bleibt frei. Damit haben unsere beiden Elektronen einen energetisch günstigeren Zustand erreicht, und das ist der Grund warum die beiden Atome beieinander bleiben, diese Molekülorbitale können sich ja nur ausbilden, wenn die Atome sich nahe genug zueinander befinden. *Was wir uns hier erarbeitet haben, wäre die Anordnung in einem  $H_2$ -Molekül.*



Jetzt verstehen wir auch die so genannte **Oktettregel** (dass Atome gerne acht Elektronen in ihrer äußersten Schale haben, und Bindungen eingehen, um diese Achterschale voll zu be-

Zwei Atomorbitale können zu zwei Molekülorbitalen werden.

Das energetisch tiefere der beiden Molekülorbitale bewirkt die Bindung.

Symmetrische Anordnungen von Elektronen sind besonders stabil.

### Oktettregel:

acht Elektronen in der äußersten Schale bilden eine besonders stabile, symmetrische Anordnung.

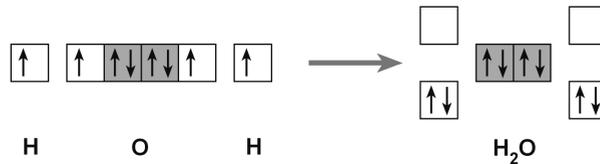
### Ionen:

Atome können die Oktettkonfiguration durch Aufnahme oder Abgabe von zusätzlichen Elektronen erreichen – dabei werden sie zu Ionen.

### Kovalente Bindung:

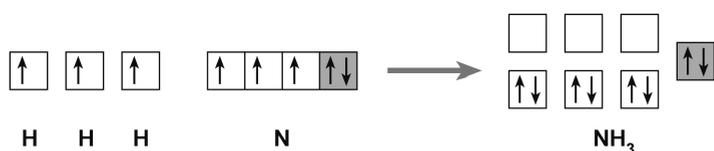
Elemente können auch miteinander durch Ausbildung gemeinsamer Molekülorbitale zur Oktettkonfiguration kommen – das gibt eine kovalente Bindung.

kommen): Wir haben gesagt, dass eine möglichst symmetrische Struktur energetisch am günstigsten ist. Wenn Atome einerseits hybridisieren und dabei vier gleichwertige  $sp^3$ -Orbitale bilden, so sollen diese vier Orbitale andererseits natürlich möglichst gleichmäßig gefüllt sein, also mit acht Elektronen. Wenn also, sagen wir, Sauerstoff mit seinen sechs Außenelektronen noch gerne zwei Elektronen dazu hätte, so bildet er mit z.B. Wasserstoff Molekülorbitale aus, sodass zweimal je ein Atomorbital des Wasserstoffs mit je einem Orbital des Sauerstoffs Molekülorbitale bildet (zweimal ein bindendes, das mit zwei Elektronen gefüllt ist, und zweimal ein leeres, antibindendes).

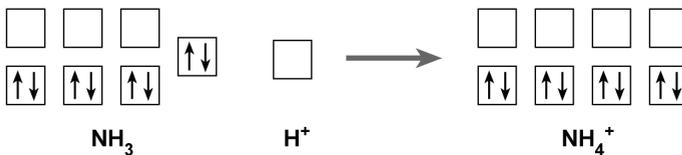


Der Sauerstoff hat dann also vier seiner Außenelektronen weiterhin in seinen eigenen Atomorbitalen, und je eines in den beiden bindenden Molekülorbitalen, wo jeweils noch ein Elektron vom Wasserstoff hinzukommt. Damit ist der Sauerstoff von vier Orbitalen halbwegs gleichmäßig umgeben, die alle mit zwei Elektronen gefüllt sind. Der Winkel zwischen den Orbitalen ist annähernd wieder der Tetraederwinkel (nicht ganz genau, weil die Orbitale eben doch ein bisschen unterschiedlich sind).

Wir haben damit den klassischen Fall einer **kovalenten Bindung**: Jedes Atom stellt für die Bindung ein Elektron zur Verfügung, die dann gemeinsam ein Molekülorbital besetzen. Es ist natürlich auch möglich, dass **BEIDE** Elektronen von einem Atom kommen, und das andere Atom nur ein leeres Orbital beiträgt. Nehmen wir als Beispiel den Ammoniak,  $NH_3$ . Stickstoff hat fünf Außenelektronen, die drei Wasserstoffe je eines. Also gibt es acht Elektronen, die auf vier Orbitale verteilt werden. Darunter sind drei Molekülorbitale zwischen Stickstoff und Wasserstoff, das vierte Orbital gehört dem Stickstoff allein.



Dieses letzte Orbital kann natürlich auch ein Molekülorbital bilden, allerdings muss dazu sein Partnerorbital leer sein, da ja bereits zwei Elektronen vorhanden sind. Also darf kein viertes Wasserstoffatom mit einem Elektron mitspielen (das wäre dann  $\text{NH}_4$ , das gibt es aber nicht), wohl aber ein  $\text{H}^+$ -Ion (so entsteht  $\text{NH}_4^+$ , das Ammonium-Ion). Als Ergebnis erhalten wir eine hochsymmetrische Struktur, bei der der Stickstoff von vier gleichen Orbitalen mit Bindungen zu vier Wasserstoffen umgeben ist (wobei nachträglich nicht mehr unterschieden werden kann, welcher Wasserstoff das  $\text{H}^+$ -Ion war). So eine Bindung, bei der ein Partner beide Elektronen liefert, der andere nur ein leeres Orbital bereitstellt, nennt man **koordinative Bindung**.



Also kann Stickstoff ebenso wie Kohlenstoff vierbindig sein, da die vier äußeren Orbitale ( $2\text{sp}^3$ ) sich auf diese Weise an vier möglichen, bindenden Molekülorbitalen beteiligen können.

Bleibt noch zu erwähnen, dass die vorhin erwähnte Hybridisierung nicht auf  $s$ - und  $p$ -Orbitale beschränkt ist, bei den schwereren Elementen können z.B. auch  $d$ -Orbitale einbezogen werden, es sind dann z.B.  $\text{sp}^3\text{d}^2$  und  $\text{sp}^3\text{d}^3$  Hybride möglich, so dass diese Elemente bis zu sechs oder sieben Bindungen mit anderen Atomen eingehen können.

## Übungen zu Kapitel 1

Die Übungen zu den einzelnen Kapiteln sollen Ihnen helfen, den vorhergegangenen Text nochmals zu überdenken. Und ein paar neue Erkenntnisse sind auch jedes Mal darin verpackt. Beschäftigen Sie sich also damit, bevor Sie noch das nächste Kapitel beginnen. Die Lösungen der Übungsfragen finden Sie im Anhang.

10. Die Formel von DeBroglie gilt für jedes bewegte Teilchen. Man schätzt damit einen Zusammenhang zwischen Masse und Geschwindigkeit einerseits (also für kinetische Energie) und Wellenlänge andererseits:

$$\lambda = h / m \times u$$

das Plancksche Wirkungsquantum  $h = 6.6 \times 10^{-34} \text{ kg} \times \text{m}^2 \times \text{s}^{-1}$

### Koordinative Bindung:

gemeinsame Molekülorbitale, für die EIN Atom BEIDE Elektronen zur Verfügung stellt, führen zu einer koordinativen Bindung.

### Komplexe:

Verbindungen mit vielen koordinativen Bindungen.

In Komplexen hat das „Zentralatom“ mehrere freie Orbitale, es ist von „Liganden“ umgeben, die die Elektronenpaare beibringen.

