

Orbitalmodell

Inhaltsverzeichnis

- 1. Atommodell nach DALTON**
- 2. Das Masse-Ladungsmodell nach J.J. THOMSON**
- 3. Das Kern-Hülle-Modell nach E. RUTHERFORD**
- 4. Das Schalenmodell nach BOHR**
- 5. Der Fall des BOHRschen Modells**
- 6. Das Orbitalmodell**
- 7. Das Kohlenstoffatom im gebundenen Zustand**
 - 7.1 Ethan**
 - 7.2 Ethen**
 - 7.3 Benzol**

1. Atommodell nach DALTON

Bereits die griechischen Philosophen machten sich Gedanken über den Aufbau der Materie. LEUKIPP (um 450 v. Chr.) und sein Schüler DEMOKRIT (ca. 460 - 370 v. Chr.) zählen zu den Begründern des atomistischen Weltbildes. Danach bestehen alle Stoffe aus einzelnen Teilchen, den **Atom**en, zwischen denen sich leerer Raum befindet. Der Begriff "Atom" stammt vom griechischen Wort *atomos* = unteilbar.

Wie man heute weiß, sind Atome wirklich die kleinsten, mit den Mitteln des Chemikers nicht weiter zerlegbaren Bausteine der Materie. Es ist allerdings auch bekannt, dass sie sich unter extremen Bedingungen in Elementarteilchen spalten lassen. Finden Stoffumwandlungen (chemische Reaktionen) statt, so behalten die Atome dennoch gewisse charakteristische Eigenschaften, aufgrund derer man sie einem bestimmten Element zugehörig betrachten kann.

Dagegen können andere, heftigere Reaktionen, wie sie z.B. in Atomreaktoren oder in der Sonne stattfinden, ein Atom so verändern, dass es sich in ein oder mehrere Atome anderer Elemente umwandelt. Werden diese letztgenannten Prozesse außer acht gelassen, so kann man mit einer gewissen Berechtigung von der "chemischen Unteilbarkeit" eines Atoms sprechen.

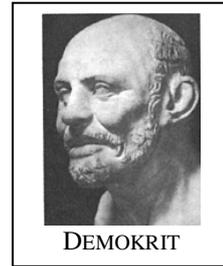
Die Entdeckung der Verbindungsgesetze der Chemie Ende des 18. Jahrhunderts führte zu einer ersten Atomhypothese, die experimentell untermauert werden konnte. DALTON fasste 1808 die damals bekannten Tatsachen in seiner Schrift "A new System of Chemikal Philosophy" zusammen.

Dalton war noch der Ansicht, Atome seien besonders einfach aufgebaut; er stellte sie sich nämlich als sehr kleine, massive Kugeln vor. Daher bezeichnete man das DALTONsche Atommodell auch als Kugelmodell vom Atom. Wenn chemische Reaktionen ablaufen, so werden nach DALTON lediglich Atome umgruppiert. Dabei bleibt ihre Masse erhalten und damit - nach DALTON - ihre Zugehörigkeit zu einem bestimmten chemischen Element.

Mit Hilfe des Kugel-Modells von DALTON ist es zwar möglich, die *quantitativen Beziehungen bei chemischen Reaktionen* zu deuten. Es versagt jedoch, wenn es darum geht, zu erklären, warum in bestimmten Verbindungen ein spezifisches Atomzahlenverhältnis vorliegt.

Das DALTON-Modell ist in der Lage, eine Reihe von Erscheinungen gut zu deuten. Es wird auch heute noch dafür verwendet (Teilchenmodell):

- Masse und Größe der Atome
- Gesetz von der Erhaltung der Masse
- Gesetz der konstanten Proportionen
- Gasgesetze
- Aggregatzustände und Aggregatzustandsänderungen



JOHN DALTON (1766-1844)
DALTON versuchte eine Begründung für die in den beiden Grundgesetzen der Chemie zusammengefaßten experimentellen Ergebnisse zu finden. Er nahm an, die Materie bestehe aus sehr kleinen, unsichtbaren Portionen, den Atomen. Aus den Ergebnissen seiner Untersuchungen folgerte DALTON:

1. Atome lassen sich durch gewöhnliche chemische Verfahren nicht zerlegen.
2. Es gibt so viele Atomarten wie es chemische Elemente gibt.
3. Die Atome eines Elements sind unter sich gleich.
4. Die Atome verschiedener chemischer Elemente unterscheiden sich in ihrer Masse.

2. Das Masse-Ladungsmodell nach J.J. THOMSON

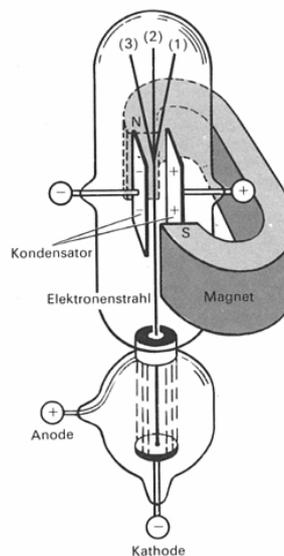
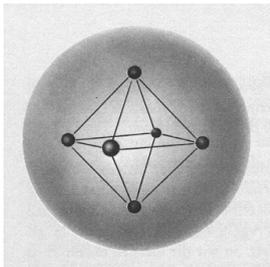
Einen entscheidenden Fortschritt in der Entwicklung der Atomistik erbrachten die Untersuchungen von J.J. THOMSON und seinen Mitarbeitern an der Universität von Cambridge. Es gelang THOMSON, die Größe der elektrischen Elementarladung (genauer die spezifische Ladung e/m) zu bestimmen. Ferner entdeckte er ein neues Teilchen, das viel kleiner ist als die damals bekannten geladenen Teilchen, nämlich das gegenüber dem Wasserstoffatom 2000 mal leichtere *Elektron*. Er konnte zeigen, dass das Elektron ein Teil des Atoms ist, das man bislang für unteilbar hielt.

Auf dieser Grundlage forderte er ein neues Atommodell, das nach ihm benannte THOMSON-Modell. Demnach besteht das Atom aus einer positiv geladenen Materiekugel, in die die Elektronen, die Träger der negativen Ladung eingebettet sind; ähnlich wie die Samenkerne in einer Erdbeere. Als sein Modell später nicht mehr aus wissenschaftlichen Gründen zu halten war, hat man es spöttisch auch das "Erdbeermodell" genannt.

THOMSONSches Atommodell

Gegen Ende des 19. Jahrhunderts kam die Vermutung auf, dass das Elektron ein Bestandteil des Elektrons sein könnte. Da die Elektronen negativ geladen, die Atome nach außen hin aber elektrisch neutral sind, mussten diese noch irgendeine Form von positiver Ladung beinhalten, so dass die negative Ladung der Elektronen kompensiert wird.

J.J. THOMSON stellte sich das Atom als eine positiv geladene Kugel vor, in der die negativ geladenen Elektronen so angeordnet sein sollten, dass die zwischen ihnen wirkenden elektrostatischen Kräfte sich gegenseitig kompensieren. Das ist dann der Fall, wenn die Elektronen in einfachen geometrischen Figuren angeordnet sind. So könnten z.B. 6 Elektronen eines Atoms in den Ecken eines Oktaeders angeordnet sein.



Bestimmung von e/m für das Elektron nach J.J. THOMSON

Im elektrischen Feld, zwischen den beiden Kondensatorplatten, beschreiben die Elektronen die Bahn einer Parabel. Sie werden zur positiven Kondensatorplatte abgelenkt und treffen auf der Röhre bei (1) auf. Damit ist die negative Ladung der Elektronen bewiesen. Thomson bestimmte die Geschwindigkeit der Elektronen, indem er gleichzeitig auf den Elektronenstrahl ein Magnetfeld einwirken ließ. Dadurch wurde er in Richtung (3) abgelenkt. Er veränderte bei konstantem Magnetfeld die elektrische Feldstärke zwischen den Kondensatorplatten, bis das Strahlenbündel bei (2) auftraf. Die Wirkungen des elektrischen Feldes und des Magnetfeldes halten sich die Waage. Aus dieser Gleichgewichtsbedingung errechnete er das Verhältnis e/m .

Wissenswertes zum Elektron:**Elektron**

(Symbol e^- oder e)
Elementarteilchen, das neben dem Proton und dem Neutron der wichtigste Baustein der Materie ist. Das Elektron trägt eine negative Elementarladung mit dem Betrag:

$$e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

Die Masse beträgt:

$$m_e = 0,91 \cdot 10^{-27} \text{ g}$$

Das Elektron ist stabil. Je nach Fragestellung ist es als geladener Massenpunkt oder als Materiewelle zu behandeln.

Elementarladung

(Formelzeichen e)
Kleinste bislang nachgewiesene positive oder negative elektrische Ladung. Sie hat den Betrag:

$$e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

Jede elektrische Ladung ist ein ganzzahliges Vielfaches der Elementarladung. Ladungsträger der Elementarladung sind die Elementarteilchen. So trägt z.B. ein Elektron eine negative, ein Proton eine positive Elementarladung.

Elektronenvolt

(Elektronenvolt eV)
Atomphysikalische Einheit der Energie, die ein Elektron beim Durchlaufen einer Spannungsdifferenz von 1V im Vakuum gewinnt.

Zwischen den Energieeinheiten Elektronenvolt und Joule (J) besteht der Zusammenhang:

$$1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

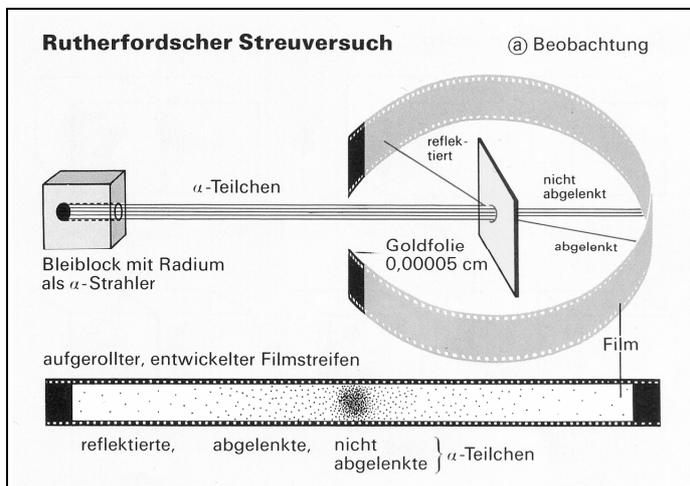
Zur Entfernung eines Elektrons aus der Elektronenhülle benötigt man nur einige eV.

3. Das Kern-Hülle Modell nach E. RUTHERFORD (1871 - 1937)

Zu den bedeutendsten Forschern auf dem Gebiet der modernen Physik - insbesondere im Bereich der Atomistik - gehört der geborene Neuseeländer und in England tätige Chemiker und Experimentalphysiker SIR ERNEST RUTHERFORD.

Im Jahre 1910 bestrahlten RUTHERFORD und seine Mitarbeiter eine dünne Goldfolie mit den von einem radioaktiven Präparat (Radium) emittierten α -Strahlen [He^{2+} (Atomkerne des Heliums)]. Sie beobachteten, in welche Richtung die α -Teilchen nach Durchdringen der Folie.

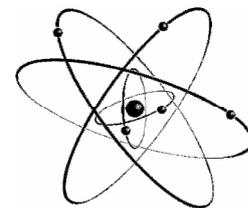
Die Abbildungen zeigen den Versuchsaufbau. Das Mikroskop konnte um die Goldfolie herumgeschwenkt werden. Vor das Mikroskop setzten sie einen mit Zinksulfid überzogenen Schirm. Beim Auftreffen eines α -Teilchens auf dem Schirm entstand an der betreffenden Stelle ein Lichtblitz. Die in einer bestimmten Zeit erzeugten Lichtblitze wurden gezählt und es wurde untersucht, wie sich diese Zahl in Abhängigkeit von der Rotation des Mikroskops in verschiedenen Richtungen ändert. Das Ergebnis war verblüffend. Der größte Teil der α -Teilchen passierte die Goldfolie ungehindert. Die Goldatome der Folie im Strahlengang der α -Teilchen weisen eine dichteste Kugelpackung auf; d.h. sie sind z.B. so angeordnet wie Stahlkugeln in einem Kasten, nachdem man zuvor gründlich geschüttelt hat. Aufgrund des Thomsonschen Atommodells war es nicht zu erklären, dass die α -Teilchen die 1000 Atom-schichten durchdringen.



Nach RUTHERFORD besteht das Atom aus einem äußerst kleinen, positiv geladenen Kern, in dem nahezu die gesamte Masse des Atoms konzentriert ist. Um diesen Atomkern sind in relativ großer Entfernung die Elektronen verteilt. Das vorher berechnete Atomvolumen stimmte in der Tat mit dem Volumen der Elektronenhülle überein. Das Atom musste also größtenteils als "leer" betrachtet werden.

Es leuchtet ein, dass THOMSONS Vorstellung eines statischen Systems, d.h. eines Atoms mit ruhenden Elektronen nicht haltbar ist, da die negativ geladenen Elektronen aufgrund der elektrostatischen Anziehungskraft in den Kern stürzen würden. RUTHERFORD stellte daher folgende Hypothese auf:

Die Elektronen kreisen auf planetenähnlichen Bahnen um den Atomkern.



Es gab allerdings auch α -Teilchen, die von ihrer ursprünglichen Bahn stark abgelenkt wurden, einige so stark, dass sie sich - sehr zum Erstaunen der Forscher - auf der der radioaktiven Strahlungsquelle zugewandten Seite der Goldfolie wiederfanden. Es schien so, als ob diese α -Teilchen durch Stöße mit den Goldatomen zurückprallen würden.

RUTHERFORD beschäftigte sich mit dem Problem und ging von der Vorstellung aus, dass die α -Teilchen tatsächlich von den Atomen der Goldfolie abgestoßen wurden. Er kam zu dem Schluss, dass die positive Ladung in einem viel kleineren Volumen konzentriert sein musste, als man vorher ausgerechnet hatte.

Atomkern	Atomhülle
trägt die positive Ladung des Atoms	trägt die negative Ladung des Atoms
beinhaltet fast die gesamte Masse des Atoms	nahezu masselos
befindet sich im Zentrum des Atoms	umgibt den Atomkern
stößt α -Teilchen ab	wird von α -Teilchen durchdrungen
Durchmesser weniger als 1/10 000 des Durchmessers der Atomhülle	Durchmesser mehr als 10 000 mal so groß wie der Durchmesser des Atomkerns

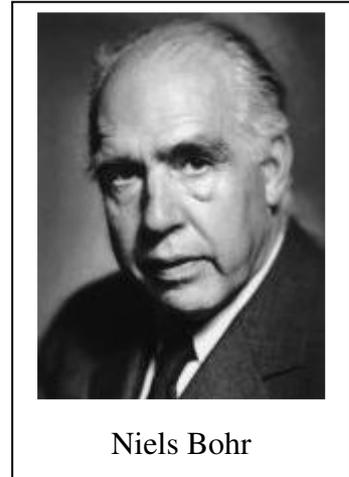
Atome bestehen aus der Elektronenhülle, gebildet von den *Elektronen* und dem Atomkern, der aus *Protonen* und *Neutronen* aufgebaut ist. Protonen und Neutronen fasst man unter dem Sammelbegriff *Nukleonen* zusammen.

Ladung und Masse dieser Elementarteilchen zeigt die Tabelle.

Name	Symbol	Ladung	Masse
Elektron	e oder e ⁻	-e	1/2000 u
Proton	p oder p ⁺	+e	1u
Neutron	n	0	1u
Elementarladung:		$e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$	
Atomare Masseneinheit:		$u = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$	

4. Das Schalenmodell nach N. BOHR (1885 - 1962)

Zu Anfang unseres Jahrhunderts war die Chemie in keinem guten Zustand. Der Großteil des chemischen Einzeltatsachen, wie z.B. Stoffchemie, Ionenlehre und Aufbau des Periodensystems, war bekannt, aber es gab keine zugrundeliegenden Modelle, diese Tatsachen in Beziehung zueinander zu setzen. Der Nutzen der Vorstellungen von Atomen, Molekülen und Molen war anerkannt, aber es gab immer noch angesehenen Chemiker, die im Zweifel waren, ob Atome wirklich existieren, oder ob sie nur abstrakte Modellbegriffe zur Deutung von Beobachtungen waren. Das Periodensystem ordnete chemische Eigenschaften in sinnvoller Weise und hatte zur erfolgreichen Vorhersage der Eigenschaften neuerer Elemente geführt, aber niemand wusste, warum das System die Struktur hatte, die man nun einmal gefunden hatte. Die Vorstellungen über die Gestalt von Molekülen befand sich in den Kinderschuhen. VAN`T HOFF schloss



aus der Anzahl der synthetisierbaren, verschiedenen substituierten Methan-Verbindungen auf die tetraedrische Geometrie der Bindungen rund um ein Kohlenstoffatom, aber es gab keine Theorie der chemischen Bindung, die erklären konnte, warum dies in der Tat so sein sollte. KEKULÉS Geistesblitz, dass Benzol und andere aromatische Moleküle die Struktur eines ebenen Ringes haben sollten, war ebenso ein Wendepunkt der Organischen Chemie, wie es DALTONS Atomhypothese ein Jahrhundert früher für die ganze Chemie war.

Die Organische Chemie als die Kunst herauszufinden, welche nutzbringenden Farbstoffe oder Arzneimittel aus natürlichen Quellen oder synthetisch gewonnen werden können, florierte in Deutschland, aber grundsätzlich verharnte die Chemie im Zustand empirischer Erkenntnisfindung (durch Versuche erhaltene Erkenntnisse). Sie war zugleich Handwerk und Wissenschaft. Der englische Wissenschaftler LORD RUTHERFORD drückte die Verachtung des Physikers für derart empirische Wissenschaften dadurch aus, dass er arroganterweise alle Wissenschaften in zwei Disziplinen teilte: *Physik* und *Briefmarkensammeln*. Um die Jahrhundertwende war die Chemie eine große, lose Briefmarkensammlung ohne Album.

RUTHERFORD hatte wenig Anlass zur Arroganz, denn die Physik war in nicht minder schlechtem Zustand. Um 1890 hatte es ein paar Jahre lang ausgesehen, als wäre sie ein abgeschlossenes und fertiges Gebiet, insofern sich Atome brav wie Billardbälle nach NEWTONS Gesetzen bewegten. Das Dilemma, ob Licht Wellen- oder Teilchencharakter habe, war ein Rätsel, aber offensichtlich kein sehr wichtiges.

Dann aber platzte im Laufe weniger Jahre die Physik aus den Nähten. Die CURIES entdeckten, dass Atome nicht unveränderlich waren. MAX PLANCK und EINSTEIN bewiesen, dass sich Wellen wie Teilchen verhalten und dass scheinbar solide Teilchen Welleneigenschaften haben. Der Unterschied zwischen Masse und Energie begann sich zu verwischen und das so deutliche Bild vom Atom sich in Luft aufzulösen.

Die Theorie, welche die Physik "rettete" war die Quantenmechanik, aus der sich im ersten Viertel unseres Jahrhunderts ein ganz neues Bild von der Natur der Atome und der Materie entwickelte. In der Quantenmechanik wurde aus der Materie nur eine spezielle, kondensierte Form der Energie. Die bekannte Beziehung EINSTEINS, stellt den Zusammenhang zwischen Energie und Masse her. Aus den kompakten, billardähnlichen Atomen wurden stehende Wellen, vergleichbar den Wellenbewegungen einer schwingenden Violinsaite. Die Frage, ob Atome wirklich Partikel oder wirklich Wellen seien, wurde dadurch aufgehoben, dass der Sinn der Frage auf atomarer Ebene überhaupt verneint wurde.

Dieser Wechsel war für die meisten Wissenschaftler eine totale philosophische Kertwendung. Doch obwohl die wirklich guten Physiker die Quantenmechanik akzeptierten, weil sie viele Dinge erklärte, welche die klassische Mechanik nicht erklären konnte, glaubte der Durchschnittsmensch, der nicht Naturwissenschaftler war, nicht an die Quantenphysik. Er dachte nicht einmal darüber nach, bis 1945 über Japan die Atombombe explodierte. Wenn in der zwielichtigen Welt der Wellen, die nur zur Hälfte Wellen sind, aus Partikeln, die nur zur Hälfte Partikel sind, eine so erschreckende Erscheinung wie die Atombombe entstehen konnte, mussten jene Wellen, die doch nicht Wellen sind, *wirklich* sein - und nicht nur eine elegante mathematische Theorie, wie sie die Physiker benutzten, um ihre Messergebnisse in irgendeinen Zusammenhang zu bringen.

Doch betrachten wir die Dinge in ihrer historischen Entwicklung!

Das unmögliche Atom

Gegen 1910 galt das Atommodell von RUTHERFORD. Die Elektronen bewegen sich auf Kreisbahnen um den Atomkern. Sie können sich deshalb auf Kreisbahnen bewegen, weil die dabei auftretende Zentrifugalkraft gerade der Anziehungskraft des Kerns die Waage hält - so wie sich die Planeten um die Sonne bewegen. Jeder Bahnradius war dabei denkbar. Hauptsache, die Gleichgewichtsbedingung galt.

Jedoch hatte diese Vorstellung ein fatales Manko: Ein kreisendes Elektron führt eine beschleunigte Bewegung aus, da auf das Elektron dauernd eine Kraft einwirken muss, die es auf die Kreisbahn zwingt. Die Kraft wird also nicht benötigt, um die Geschwindigkeit des Elektrons zu erhöhen, sondern um die Richtung der Geschwindigkeit zu ändern. Nach den Gesetzen der klassischen Physik sollte jedoch eine beschleunigte Ladung elektromagnetische Wellen abstrahlen. Wenn dies nicht so wäre, müsste die ganze Theorie, die zur drahtlosen Telegraphie und zum Radio geführt hatte falsch sein. Wenn aber das Elektron Energie abstrahlt, dann fällt es in Form einer Spirale in den Kern hinein. Nach der klassischen Theorie müsste jedes Atom im Universum längst kollabiert sein, weil seine Elektronen sich in den Kern hineingeschraubt hätten. Was war faul an der klassischen Physik?

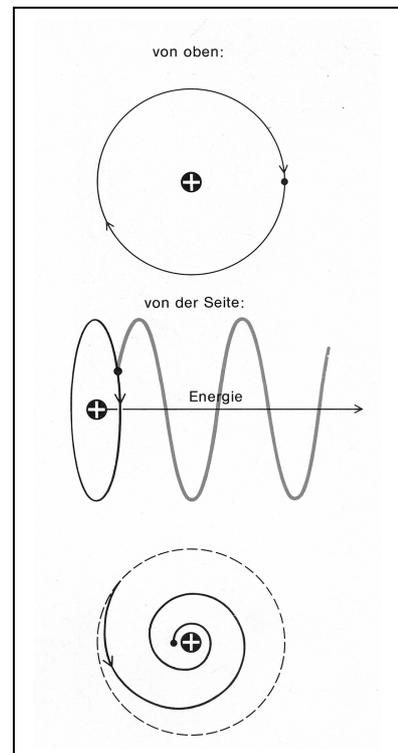
Im Jahr 1913 erweiterte der dänische Physiker NIELS BOHR das Kern-Hülle-Modell RUTHERFORDS. BOHRs ganzes Interesse galt der Aufstellung eines Atommodells, das den Gesetzen des damaligen physikalischen Weltbildes nicht widersprach.

BOHR brach daher mit den Prinzipien der klassischen Mechanik und wandte die neueren Vorstellungen der Quantenmechanik auf den Bau der Atome an.

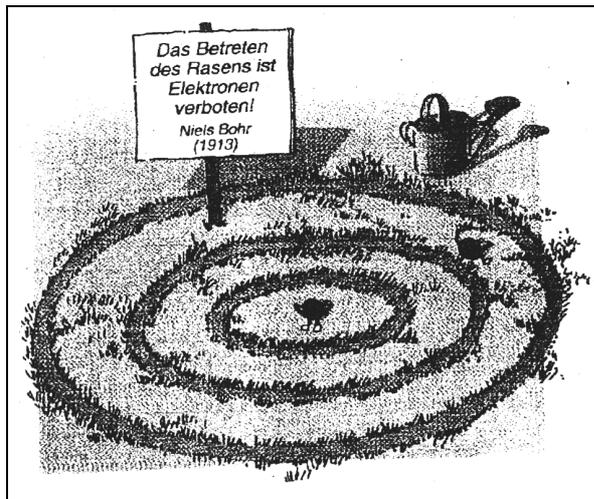
Sehr vereinfacht ausgedrückt besagt diese, dass im atomaren Bereich Energie nur in Form von Energiepaketen (Energiequanten) abgegeben bzw. aufgenommen werden kann.

So wie eine Zigarettenschachtel nicht Tabak in loser Form enthält, sondern abgepackt in einzelnen Zigaretten.

Auch BOHR ging - wie RUTHERFORD - von der Annahme aus, dass der größte Teil der Masse eines Atoms in einem sehr kleinen, positiv geladenen Kern konzentriert sei. Um diesen Kern kreist auch nach BOHR eine der Kernladungszahl entsprechende Anzahl von Elektronen, und zwar mit einer ganz bestimmten Geschwindigkeit.



Er umging das Problem der ständigen Energieabgabe kreisender Elektronen, indem er Postulate aufstellte.



Postulat von NIELS BOHR

BOHRsche Postulate

Das erste BOHR-Postulat

Die Elektronen in der Hülle der Atome können nur ganz bestimmte Energiestufen einnehmen. Jeder Energiestufe entspricht eine Kreisbahn, auf der sich die Elektronen ohne Abgabe von Strahlung bewegen. Die Radien r_n der Elektronenbahnen müssen die folgende Bedingung erfüllen:

$$m_e \cdot r \cdot v = n \cdot h/2\pi \quad \text{1. Bohrsches Postulat}$$

- m_e = Masse des Elektrons
- r = Radius der Elektronenbahn
- v = Geschwindigkeit des Elektrons
- h = PLANCKSches Wirkungsquantum
- n = Hauptquantenzahl ($n = 1, 2, 3 \dots$)

Das zweite BOHR-Postulat

Elektronen können ihre Quantenbahnen durch Aufnahme oder Abgabe von Energie ändern. Der Übergang von einer Energiestufe zur anderen wird als **Quantensprung** bezeichnet. Bei einem Quantensprung eines Elektrons wird Energie absorbiert oder emittiert.

- Absorption = Aufnahme von Energie
- Emission = Abgabe von Energie (in Form von Strahlung)

Für die Frequenz f der Strahlung gilt:

Quantentheorie

Gegen 1860 zeigte der englische Physiker JAMES CLARK MAXWELL (1831 - 1879) auf theoretischem Wege, dass sich elektromagnetische Wellen mit Lichtgeschwindigkeit ausbreiten können. Bald darauf wurden elektromagnetische Wellen (Radiowellen) entdeckt, die sich von denen des Lichts nur in der Wellenlänge bzw. Frequenz (Anzahl der Schwingungen pro Zeiteinheit) unterscheiden. Später konnte man zeigen, dass Licht von schwingenden elektrischen Ladungen (Oszillator) ausgestrahlt wird (s. "Das unmögliche Atom"). Dabei fand der deutsche Physiker MAX PLANCK heraus, dass jeder kleine Oszillator Energie nicht kontinuierlich, sondern in einzelnen "Paketen" abgeben kann, deren Energie proportional zur Oszillatorfrequenz ist. Für die Energie dieser einzelnen Energiequanten ergibt sich die Beziehung $E_1 = h \cdot f$, bzw.

$E_2 = 2 \cdot h \cdot f$ bzw. $E_3 = 3 \cdot h \cdot f$ etc., wobei h eine konstante Größe, das Plancksche Wirkungsquantum und f die Frequenz des Oszillators ist.

$$h \cdot f = \Delta E = E_2 - E_1 \quad 2. \text{ Bohrsches Postulat}$$

Das BOHRsche Atommodell feierte in der Folgezeit große Erfolge. Besonders die Chemie hat dem Modell nach BOHR viel zu verdanken.

Man kann z.B. folgende Tatsachen erklären:

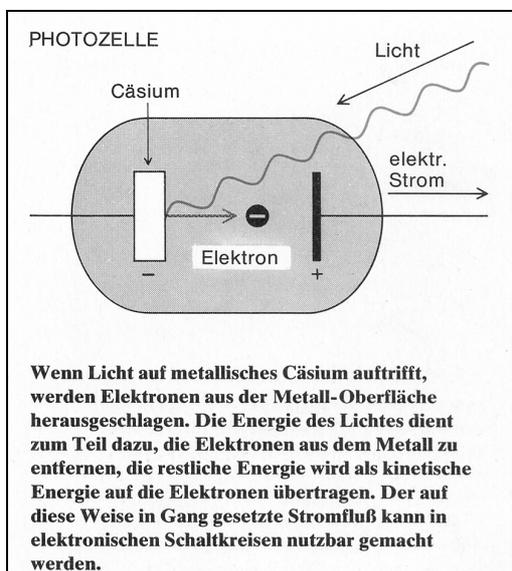
- Das Leuchten der Na-Verbindungen in einer Flamme
- Die Entstehung der Spektren der Gase (Entladungsröhren)
- Ionenbildung, Ionenbindung, Ionengitter
- Die Ladung der Ionen
- Atombindung
- Grundzüge des Aufbaus des Periodensystems

Die Welt der Physik schien wieder in Ordnung zu sein; auch wenn man keine direkte Begründung für die BOHRschen Postulate geben konnte. Die Praxis schien BOHR recht zu geben, da man sehr viele der bislang nicht zu deutenden Befunde erklären konnte. Aber schon zeigten Experimente, dass es auch Versuchsergebnisse gab, die mit dem BOHRschen Modell nicht im Einklang standen.

5. Der Fall des BOHRschen Modells

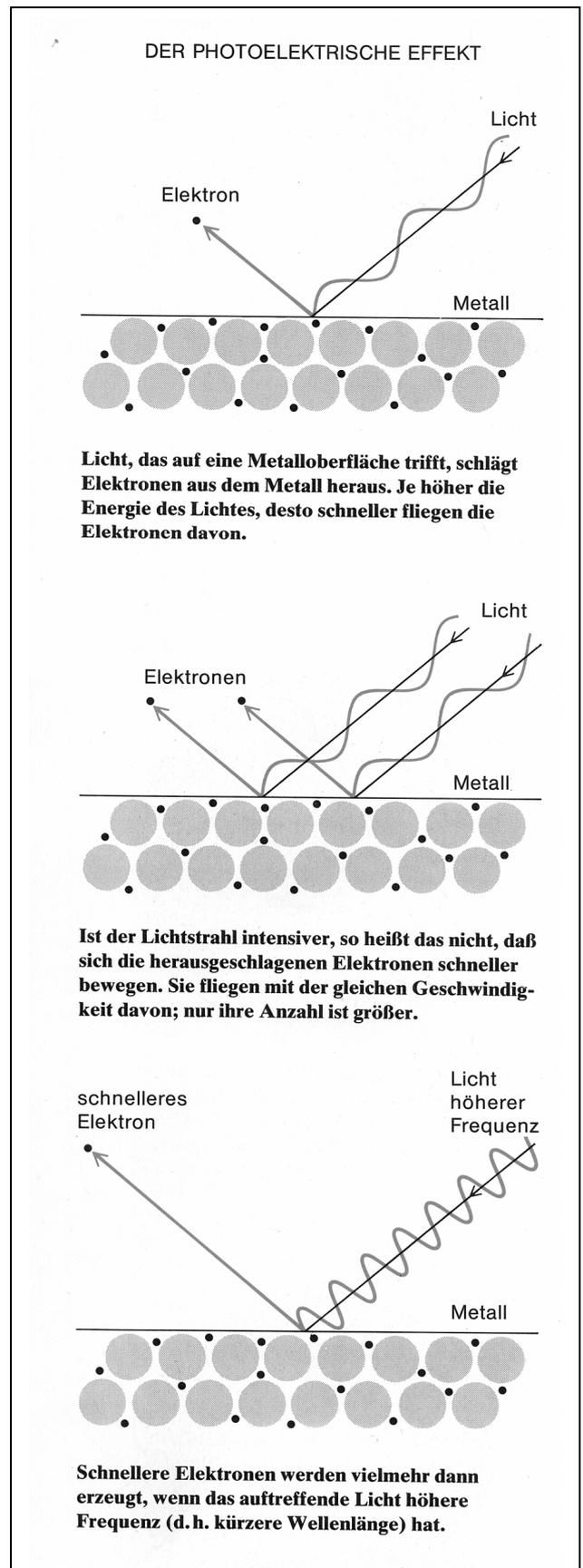
Der photoelektrische Effekt

Die klassische Physik geht davon aus, dass Licht und andere Arten der elektromagnetischen Strahlung *Wellen* sind. Es war daher sehr verwirrend, als um die Jahrhundertwende Phänomene entdeckt wurden, die deutlich erkennen ließen, dass Licht aus *Teilchen* besteht. Eines dieser Phänomene war der photoelektrische Effekt. Man wusste, dass beim Auftreffen eines Lichtstrahls auf eine Metallfläche aus dieser Elektronen herausgeschlagen werden.



Was passiert bei diesem Vorgang? Ein Teil der Lichtenergie dient dazu, Elektronen aus dem Metall herauszulösen. Hätte der Lichtstrahl nicht mindestens diese Energie, wäre es unmöglich, Elektronen überhaupt aus der Metall-Oberfläche zu entfernen. Hat der Lichtstrahl mehr als die benötigte Mindestenergie, dann wird diese Überschussenergie auf das herausgeschleuderte Elektron als Energie der Bewegung (kinetische Energie) übertragen. Man musste also erwarten, dass die emittierten Elektronen sich um so schneller bewegen, je mehr Energie der Lichtstrahl enthielt.

Man nahm an, dass die Energie eines Lichtstrahls um so höher ist, je größer seine Intensität ist. Deshalb war es zunächst verwirrend, als man 1900 entdeckte, dass ein Lichtstrahl größerer Energie *nicht* zur Folge hatte, dass die emittierten Elektronen sich viel schneller bewegten; es wurden ledig-



lich mehr davon emittiert. Das Licht verhielt sich so, als ob es aus einzelnen Teilchen, alle mit der gleichen Energie, bestünde und jedes herausgeschlagene Elektron schien das Ergebnis des Zusammenstoßes zwischen einem Lichtpartikel und einem Elektron im Metall zu sein. Größere Lichtintensität bedeutet nur, dass pro Sekunde mehr Lichtpartikel auf das Metall trafen, nicht aber, dass jedes Partikel mehr Energie hatte.

Wie konnte dann die Energie jedes auftreffenden Lichtpartikels so erhöht werden, dass die durch Stoß emittierten Elektronen eine höhere kinetische Energie bekamen?

Die Antwort war, dass die Geschwindigkeit der austretenden Elektronen von der *Frequenz* des verwendeten Lichtes abhängt. Je höher die Frequenz, desto schneller bewegen sich die Elektronen. Die herausgeschlagenen Elektronen verhalten sich so, als ob die Energie E der auftreffenden Lichtpartikel direkt proportional der Frequenz des Lichts wäre: $E \sim f$ oder $E = h \cdot f$.

Damit war das Paradoxon da. Wie konnte Licht gleichzeitig eine Welle mit der Frequenz f und eine Ansammlung von Teilchen mit individuellen Energien E sein?

Wie konnte sich eine Welle verhalten, wie Teilchen dies tun, oder wie konnten Teilchen eine Welle simulieren? War Licht wirklich eine Welle, oder war es ein Strom von Teilchen?

Es bedurfte einiger Verrenkungen, bis man sich bewußt wurde, dass diese Fragen nicht beantwortet werden konnten, da es die falschen Fragen waren. Was wir "Welle" nennen, hat in der uns vertrauten Welt keine Partikeleigenschaften, und was wir "Teilchen" nennen, benimmt sich nicht, wie Wellen es tun.

Dieselbe Sache kann unter Umständen beide Verhaltensweisen zeigen, und just dies tut das Licht. Im Englischen wurde für dieses zweideutige Phänomen gelegentlich der Ausdruck "wavicle" geprägt (aus "wave" und "Particle"), aber normalerweise nennt man die Licht-"Partikel" entweder *Photonen* oder Licht-*Quanten*.

Die HEISENBERG'sche Unschärferelation

Im BOHR'schen Atommodell lassen sich jederzeit der Ort und die Energie eines Elektrons beliebig genau bestimmen. Dies ist ein Widerspruch zu der von HEISENBERG (1901-1976) 1927 formulierten Unschärferelation.

HEISENBERG'sche Unschärferelation:

Es ist unmöglich, Ort und Energie eines Teilchens gleichzeitig exakt anzugeben.

Da sich Energien der Elektronen recht genau bestimmen lassen, kann man den Ort kaum näher angeben. Man kann dies mit einer rollenden Billardkugel vergleichen. Man macht zwei Aufnahmen in einem bestimmten Zeitabstand. Durch Ausmessen der Positionen der Kugel kann man die zurückgelegte Strecke ermitteln. Strecke und Zeit ergeben die Geschwindigkeit, die ein Maß für die Energie ist. Der Atomphysiker befindet sich jedoch in einer sehr unvorurteilhaften Lage. Man hat nämlich das Licht ausgeschaltet und ihm zudem noch den Photoapparat genommen. Er kann nur, um den Ort der Kugel zu bestimmen, einmal zufassen und die Kugel anhalten. Dann hat er den Ort sehr genau bestimmt, kann aber über die Energie nichts aussagen. Ähnlich ergeht es einem Physiker, der durch sein Messverfahren den Messvorgang selbst beeinflusst. Im Bereich der klassischen Physik, in dem relativ große Körper eine Rolle spielen, kann man diesen Effekt vernachlässigen; nicht aber im Bereich der Atome.

6. Das Orbitalmodell

Den ersten Schritt zum heute gültigen Atommodell tat man, als man experimentell herausfand, dass ein Elektronenstrahl unter bestimmten Versuchsbedingungen ähnliche Eigenschaften wie eine Welle aufwies:

Davisson und Germer (1927) Reflexion von Elektronenstrahlen an Einkristallen.

Thomson (1927) Interferenz von Elektronenstrahlen nach Durchdringen von 10 nm dicken Metallfolien.

Es tritt hier der gleiche Dualismus auf, den wir vom Licht her kennen, der *Korpuskel-Welle-Dualismus*.

Der Franzose DE BROGLIE konnte für eine solche "Materiewelle" die Wellenlänge errechnen:

Nach dem EINSTEINSchen Äquivalenzgesetz für Masse und Energie gilt:

$$E = m \cdot c^2$$

Andererseits gilt für die Energie eines Lichtquants:

$$E = h \cdot f$$

somit erhält man für die Masse eines Lichtquants:

$$m \cdot c^2 = h \cdot f \quad m = \frac{h \cdot f}{c^2} = \frac{h \cdot f}{c \cdot c}$$

$$c = \lambda \cdot f \quad \frac{1}{c} = \frac{1}{\lambda \cdot f} \quad m = \frac{h}{c \cdot \lambda}$$

Diese zunächst nur für Lichtquanten geltende Beziehung kann man nun auf Materieteilchen, z.B. Elektronen, der Geschwindigkeit v anwenden. Man erhält dann:

$$m_e = \frac{h}{v \cdot \lambda} \quad \lambda = \frac{h}{m_e \cdot v} \quad m_e = \text{Masse des Elektrons}$$

Diese Formel besagt, dass die einer Korpuskel zugeordnete Wellenlänge, die sogenannte "*de Broglie-Wellenlänge*" dem Produkt aus Masse und Geschwindigkeit, also dem Impuls, umgekehrt proportional ist.

Wir lassen die Vorstellung fallen, dass das Elektron in allen Fällen als punktförmiges Gebilde betrachtet werden muss, sondern wir schreiben ihm die Fähigkeit zu, seine Masse und seine Ladung im Raum wellenförmig zu verteilen, so dass Teilbeträge überall dort auftreten, wo die

Wissenswertes über Wellen

Wellenlänge:

Dies ist der Abstand zweier identischer Wellenzustände.
z.B. $\lambda = 350 \text{ nm}$

Frequenz:

Die Zahl der vollen Schwingungen während einer Zeiteinheit.

z.B. $f = 30 \text{ s}^{-1} = 30 \text{ Hz}$ (Hertz)
d.h. 30 Schwingungen pro Sekunde

Ausbreitungsgeschwindigkeit:

Zwischen Wellenlänge, Frequenz und Ausbreitungsgeschwindigkeit v besteht folgender Zusammenhang:

$$v = c = \lambda \cdot f$$

für Wellen mit Lichtgeschwindigkeit

Interferenz:

Unter Interferenz versteht man die Überlagerung von Wellen. Dies kann zu einer Verstärkung oder Abschwächung führen.

Die Interferenz ist ein typisches Phänomen von Wellen.

Amplitude der zugehörigen Welle von Null verschieden ist. Dies bedeutet also, dass die Ladung des Elektrons über seine Bahn "verschmiert" ist, d.h. der Ort des Elektrons ist nicht genau festzulegen. Dies entspricht der HEISENBERGSchen Unschärferelation, da man die Energie relativ genau kennt. Zu beachten ist, dass es sich um eine dreidimensionale Welle handelt, d.h. dass es sich bei den Elektronenbahnen um räumliche Gebilde handelt, die man oft als *Elektronenwolken* oder *Orbitale* bezeichnet.

Bevor wir näher auf die Formen der Orbitale eingehen, wollen wir aus den nunmehr bekannten Zusammenhängen das 1. BOHRsche Postulat, das BOHR ja ohne einen ersichtlichen Grund aufgestellt hat, herleiten.

Denken wir uns um den Kern eine kreisförmige Saite, sie entspricht der Elektronenbahn, mit dem Radius r gespannt. Diese Saite kann nur schwingen, wenn auf ihrem Umfang Platz für eine ganze Zahl n von Wellenlängen λ ist, d.h., wenn es sich um eine stabile, sogenannte *stehende Welle* handelt. Andernfalls müssen sich die Wellen im Laufe der Zeit durch Interferenz auslöschen:

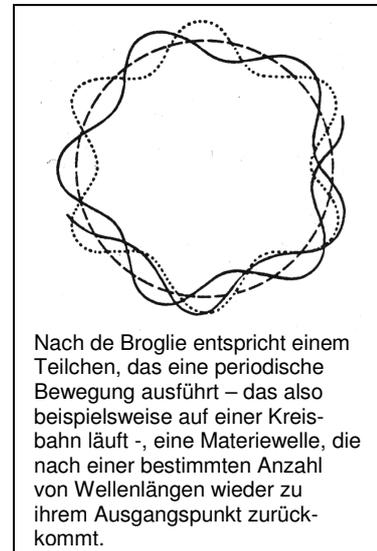
Es muss also gelten:

$$2 \cdot \pi \cdot r = n \cdot \lambda$$

Setzt man für λ die DE BROGLIE-Wellenlänge ein, so ergibt sich:

$$2 \cdot \pi \cdot r = \frac{n \cdot h}{m_e \cdot v} \quad m_e \cdot 2 \cdot \pi \cdot v = n \cdot h$$

$$\boxed{m_e \cdot v \cdot r = \frac{n \cdot h}{2 \cdot \pi}}$$

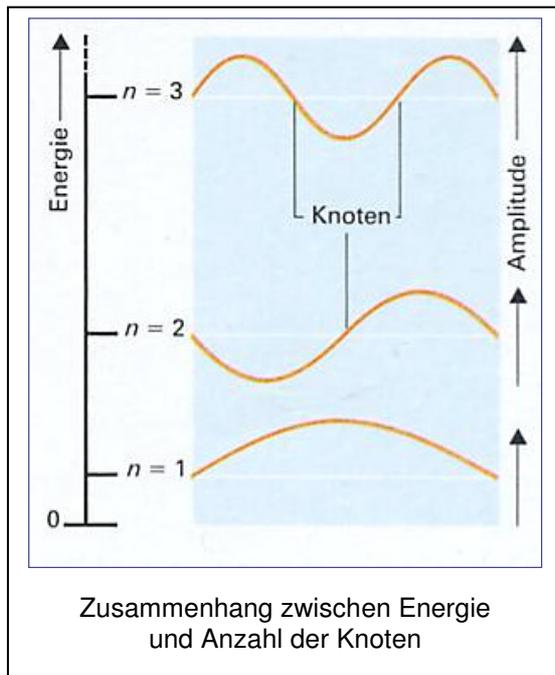


Das ist aber das 1. Bohrsche Postulat, das sich identisch mit der Forderung erweist, dass der Umfang der Bahnen gleich einem ganzzahligen Vielfachen der DE BROGLIE-Wellenlänge des Elektrons ist. Damit ist das zunächst willkürliche Postulat auf eine physikalisch sinnvolle Bedingung zurückgeführt. Es ist bei diesen Überlegungen aber zu beachten, dass die Wellenvorstellung hier in besonders einfacher Form verwendet worden ist. Die Welle ist zweidimensional verlaufend angenommen worden.

Das Atom stellt aber ein räumliches Gebilde dar. Wir müssen deshalb auch die Elektronenwelle räumlich auffassen, wobei man den Raum, den diese Welle ausfüllt, als *Orbital* bezeichnet.

Dreidimensionale Wellen kann man nur schwer anschaulich darstellen. Man kann sie jedoch wie auch eindimensionale stehende Wellen durch eine mathematische Gleichung erfassen, die natürlich ungleich komplizierter aufgebaut ist.

Man kann ganz allgemein den Schwingungszustand einer stehenden räumlichen Welle durch die Angabe der Wellenlänge oder durch die Anzahl der Knotenebenen charakterisieren. Bei



der Zählung der Knoten sieht man von den Grenzen ab.

Dann gilt die Beziehung: Die zum n-ten Schwingungszustand gehörige Zahl an Knoten beträgt $n-1$. Dieses Beispiel bezieht sich auf eindimensionale Wellen; man kann es aber auf räumliche Wellen ausdehnen.

Mit steigender Zahl der Knoten steigt auch der Energiegehalt der schwingenden Saite.

Für den 1-dimensionalen Fall gilt als mathematische Bedingung für das Auftreten stehender Wellen:

$$y = \sin n \cdot x \quad \text{mit } n = 1, 2, 3 \dots$$

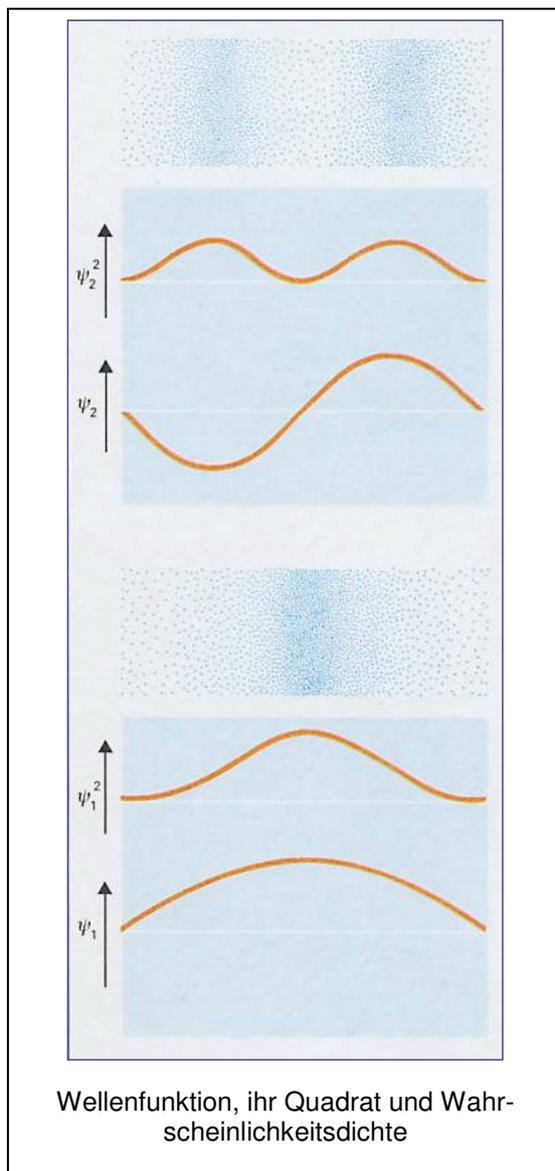
Im 3-dimensionalen Fall gilt die SCHRÖDINGER-Gleichung:

$$\frac{\delta^2 \Psi}{\delta x^2} + \frac{\delta^2 \Psi}{\delta y^2} + \frac{\delta^2 \Psi}{\delta z^2} + \frac{8\pi m}{h^2} \cdot (E - V)\Psi = 0$$

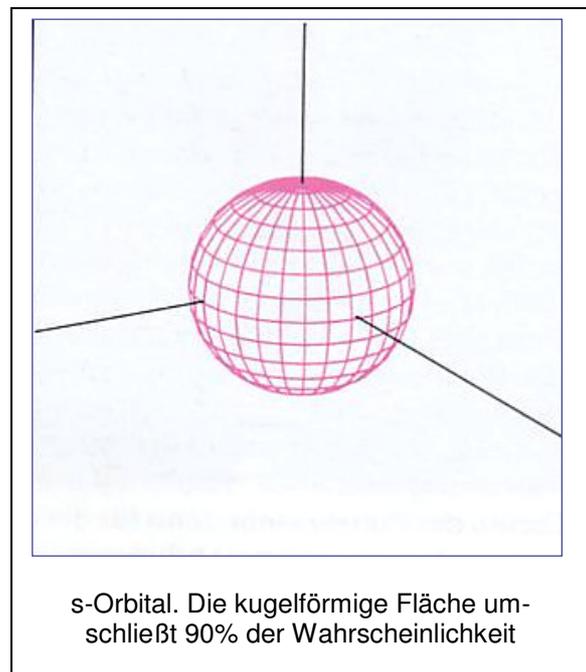
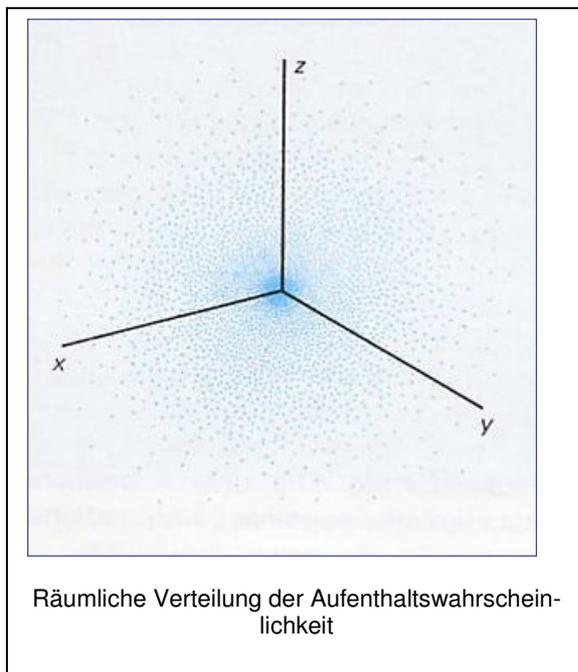
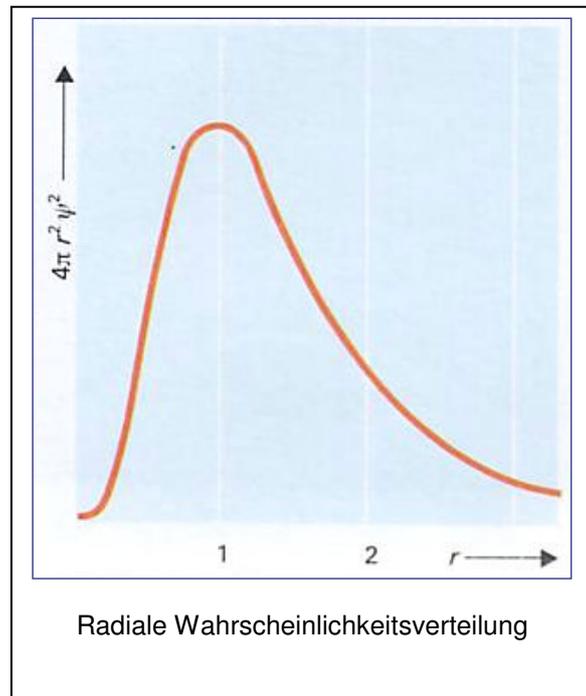
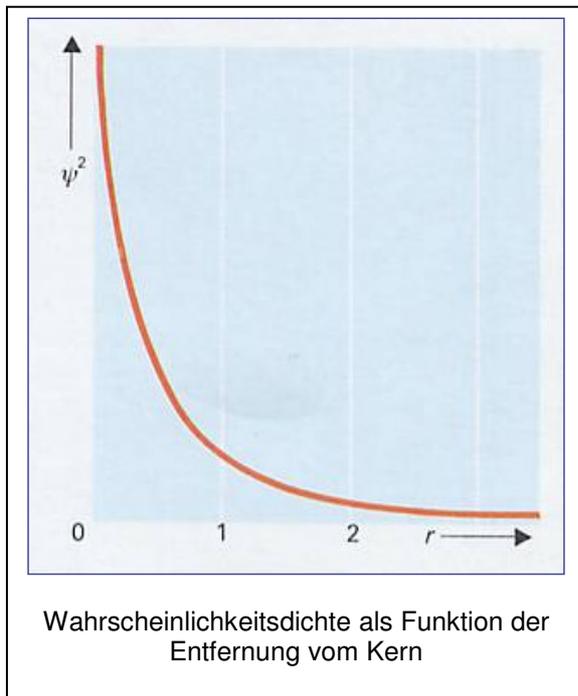
Sie liefert die Wellenfunktion Ψ eines Elektrons. Die Wellenfunktion selbst ist jedoch nicht relevant, da sie positive wie auch negative Werte annehmen kann. Das Quadrat der Wellenfunktion Ψ^2 ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, ein Elektron in einem bestimmten Volumenelement anzutreffen; mit anderen Worten: Das Quadrat der Wellenfunktion Ψ^2 ist auch der negativen Ladungsdichte in der Elektronenhülle proportional.

Radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit:

Die Wahrscheinlichkeit, das Elektron anzutreffen ist am Kern am größten (Die Ausdehnung des Kerns ist bei diesen Betrachtungen zu vernachlässigen). Diese Aussage ist zunächst nur schwer zu verstehen, da nach BOHR das Elektron um den Kern in einem bestimmten Abstand kreist. Man kann diesen Widerspruch aufklären, wenn man die Situation mit geworfenen 5.- DM. Stückchen vergleicht, die in der Nähe des Kerns besonders häufig anzutreffen sind. Man darf alle Stücke behalten, die man mit einer Drehung aufsammeln kann. Man wird sicherlich nicht direkt am Kern sammeln, da dort zwar die Dichte groß ist, aber der Sammelumfang klein ist. Die radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit gibt den Radius an, bei



dem man sammeln muss. Er fällt genau mit dem BOHRschen Radius zusammen. Da die räumliche Darstellung eines Orbitals sehr umständlich zu zeichnen ist, begrenzt man den Raum so ein, dass er 90% der Wahrscheinlichkeit angibt, das Elektron zu treffen.



Die Wellenfunktion Ψ , der das dargestellte s-Orbital entspricht, ist nur eine von vielen möglichen Lösungen der SCHRÖDINGER-Gleichung. Weitere Lösungen (z.B. Ψ_1 , Ψ_2 , Ψ_3) entsprechen höheren Energiestufen, die das Elektron einnehmen kann.

Quantenzahlen

So wie die verschiedenen stehenden Wellen einer Saite durch die Zahlen $n = 1, 2, 3$ angegeben werden können, lassen sich die möglichen stehenden Elektronenwellen im Atom eben-

falls durch Zahlen wiedergeben. Diese Zahlen, die den Energie- und Schwingungszustand des Elektrons im Atom charakterisieren, nennt man *Quantenzahlen*. Es existieren insgesamt vier Quantenzahlen.

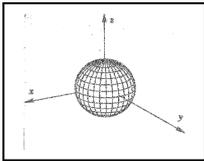
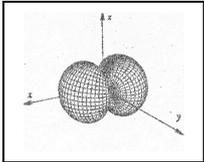
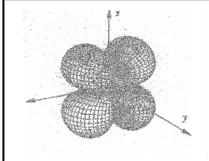
Die Energiestufe eines Elektrons wird somit erstens durch die *Hauptquantenzahl* n , die angibt, auf welcher Schale sich das Elektron aufhält, beschrieben. Zum anderen wird durch die verschiedenen möglichen Schwingungszustände eine Verfeinerung der Energiestufen erreicht. Es hat sich gezeigt, dass das Elektron auf der n -ten Schale n verschiedene Schwingungsformen annehmen kann.

Nehmen wir als Beispiel $n = 3$:

Hier kann das Elektron in 3 verschiedenen Formen schwingen. Den ersten Schwingungszustand bezeichnen wir mit 0 (kein Knoten); den zweiten mit 1 (1 Knoten) und den dritten mit 2 (2 Knoten). Diese Zahlen nennt man die *Nebenquantenzahlen* und kürzt sie mit l ab. Zwischen der Hauptquantenzahl n und der Nebenquantenzahl l besteht folgender Zusammenhang:

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots n-1$$

Es ergeben sich im einzelnen folgende Orbitalformen:

Nebenquantenzahl	Name	Zahl der Knoten	Form
$l = 0$	s-Orbital	0	
$l = 1$	p-Orbital	1	
$l = 2$	d-Elektron	2	

Bringen wir ein Atom in ein Magnetfeld, so können sich die Orbitale in verschiedenen Richtungen orientieren. Da das s-Orbital kugelsymmetrisch gebaut ist, spielt hier die Wirkung eines Magnetfelds keine Rolle. Aber das p-Orbital, das hantelförmig gebaut ist, kann verschiedene Lagen im Raum einnehmen.

Die Größe, die die Orientierung der Elektronenräume charakterisiert, ist die magnetische Quantenzahl m , die angibt, wie viele Einstellmöglichkeiten es für Elektronenwolken im Magnetfeld gibt.

Es gilt hier:

$$m = 2l + 1$$

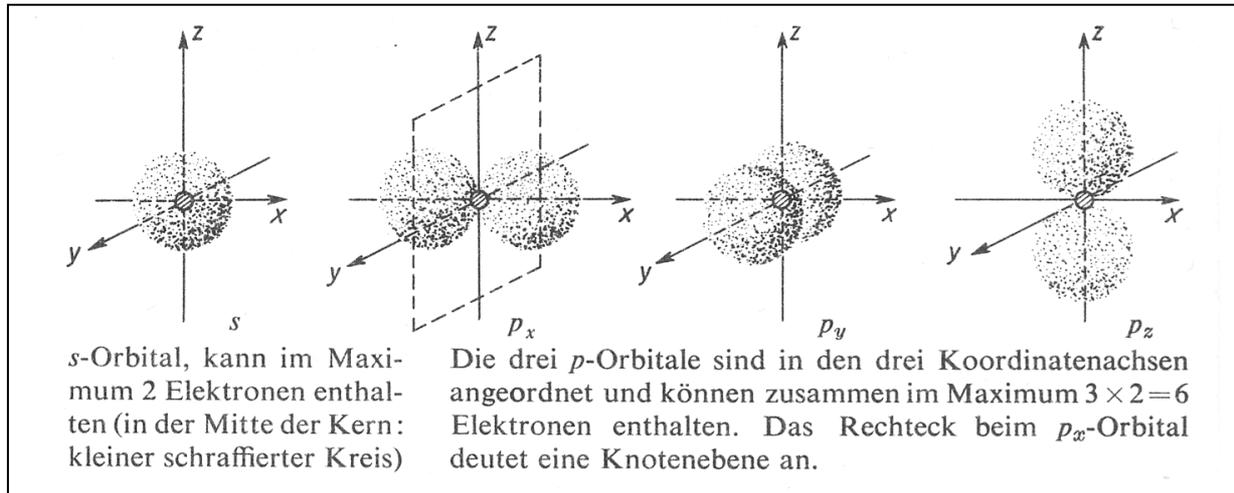
Die Einstellwerte von m werden so bezeichnet, dass sie zwischen $-l$ und $+l$ liegen.

Ist $l = 2$, so kann die magnetische Quantenzahl $2 \cdot 2 + 1 = 5$ Werte annehmen, die mit $-2, -1, 0, +1, +2$ bezeichnet werden.

Für s-Orbitale ist $l = 0$, m kann nur einen Wert annehmen, der durch 0 gekennzeichnet ist ($2 \cdot 0 + 1 = 1$).

Das bedeutet, dass das Magnetfeld keinen Einfluss auf s-Orbitale hat.

Für p-Orbitale ist $l = 1$, m kann demnach 3 Werte annehmen: $-1, 0, +1$. Es sind also drei Stellungen der p-Orbitale im Raum möglich. Man bezeichnet sie als p_x, p_y und p_z -Orbitale.



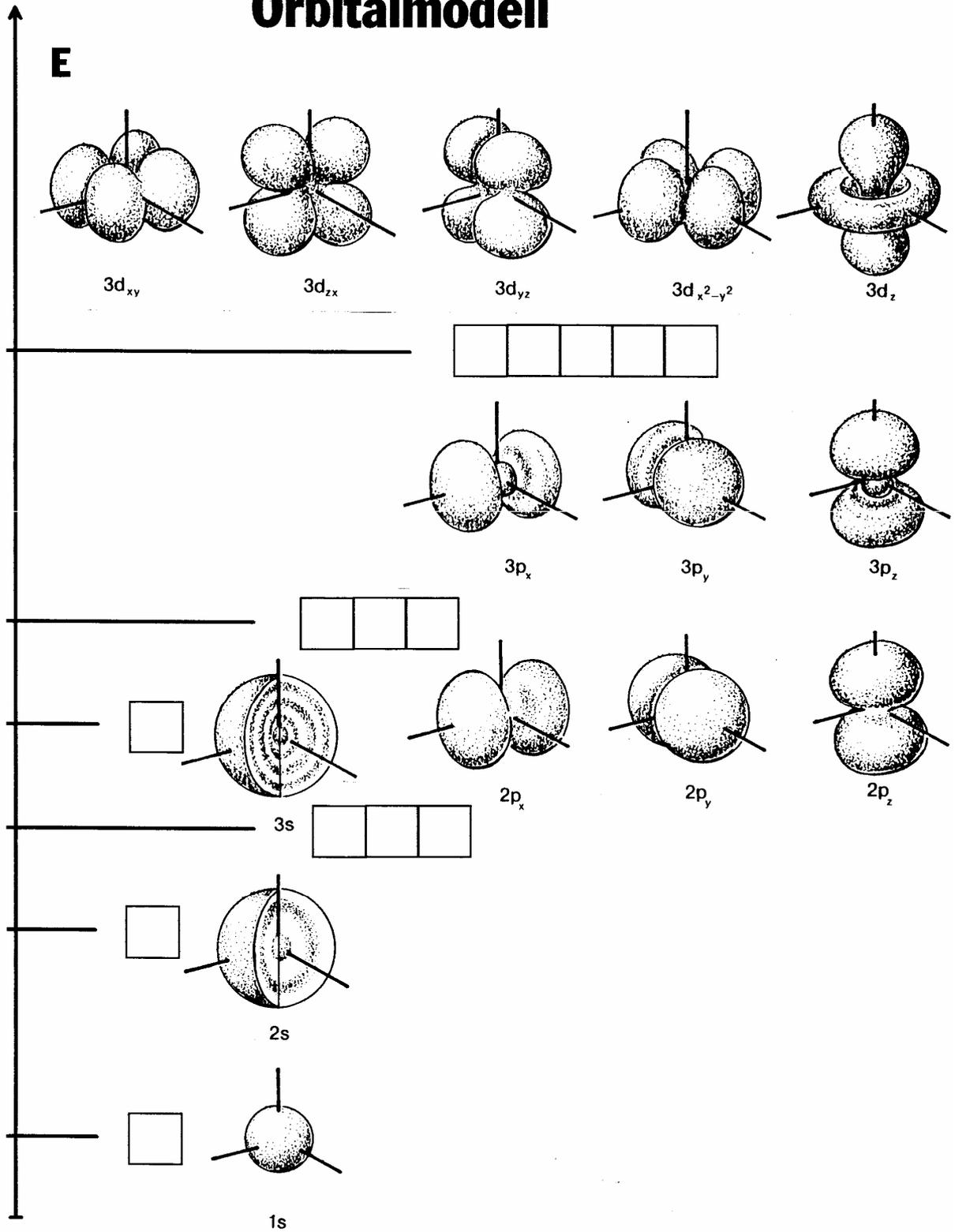
Des weiteren gilt die HUNDSche Regel:

Gleichartige Orbitale werden zunächst einfach besetzt.

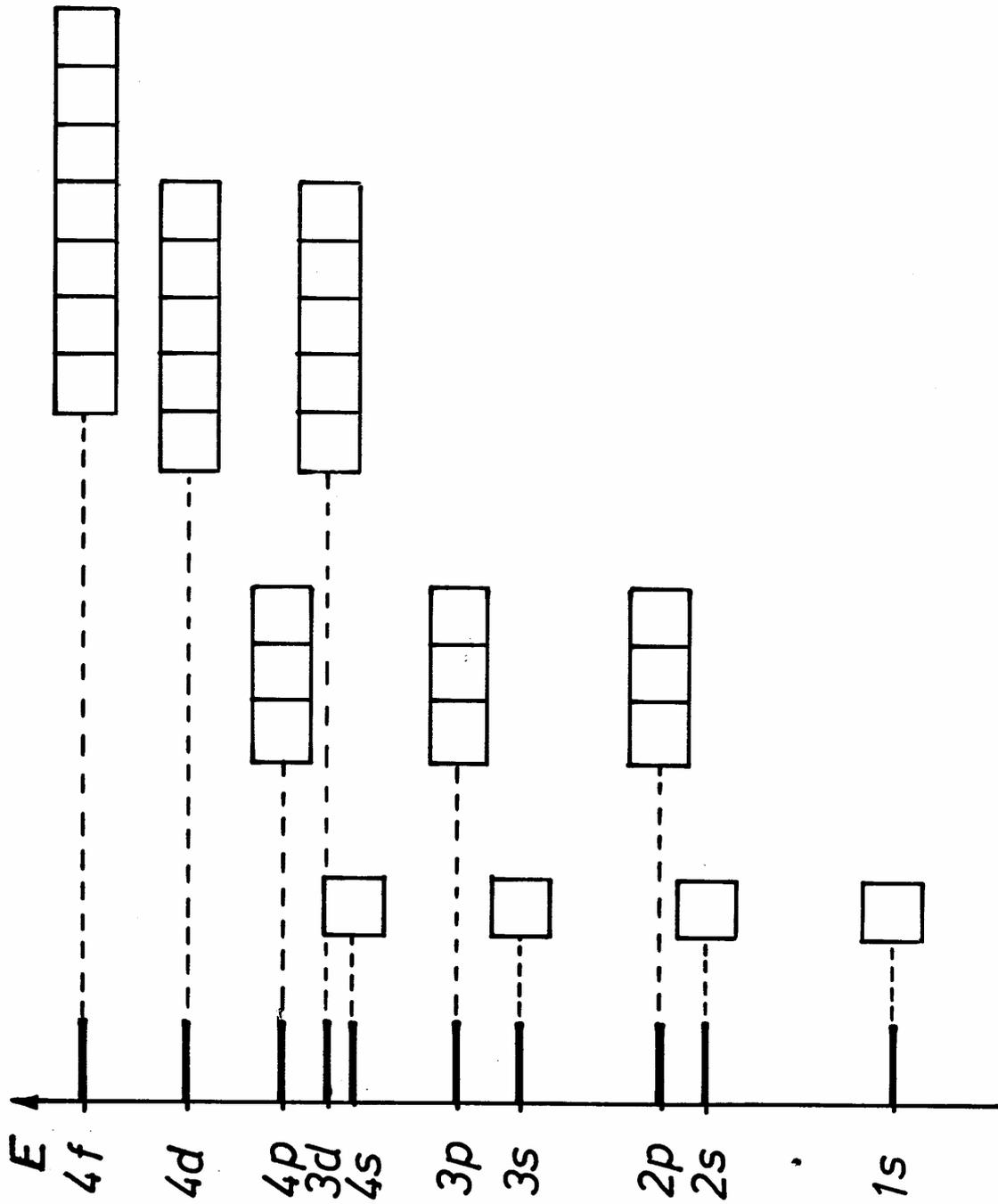
Wir erhalten demnach folgende Möglichkeit der Elektronenanordnung:

Schale	Hauptquantenzahl n	Nebenquantenzahl l	Orbitaltyp	Magnet. Quantenzahl m	Spinquantenzahl s	e-Zahl je Teilchale	Max. e-Zahl
K	1	0	s	0	$\pm \frac{1}{2}$	2	2
L	2	0	s	0	$\pm \frac{1}{2}$	2	8
		1	p	$-1, 0, +1$	$\pm \frac{1}{2}$	$3 \cdot 2 = 6$	
M	3	0	s	0	$\pm \frac{1}{2}$	2	18
		1	p	$-1, 0, +1$	$\pm \frac{1}{2}$	$3 \cdot 2 = 6$	
		2	d	$-2, -1, 0, +1, +2$	$\pm \frac{1}{2}$	$5 \cdot 2 = 10$	
N	4	0	s	0	$\pm \frac{1}{2}$	2	32
		1	p	$-1, 0, +1$	$\pm \frac{1}{2}$	$3 \cdot 2 = 6$	
		2	d	$-2, -1, 0, +1, +2$	$\pm \frac{1}{2}$	$5 \cdot 2 = 10$	
		3	f	$-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$	$\pm \frac{1}{2}$	$7 \cdot 2 = 14$	

Orbitalmodell

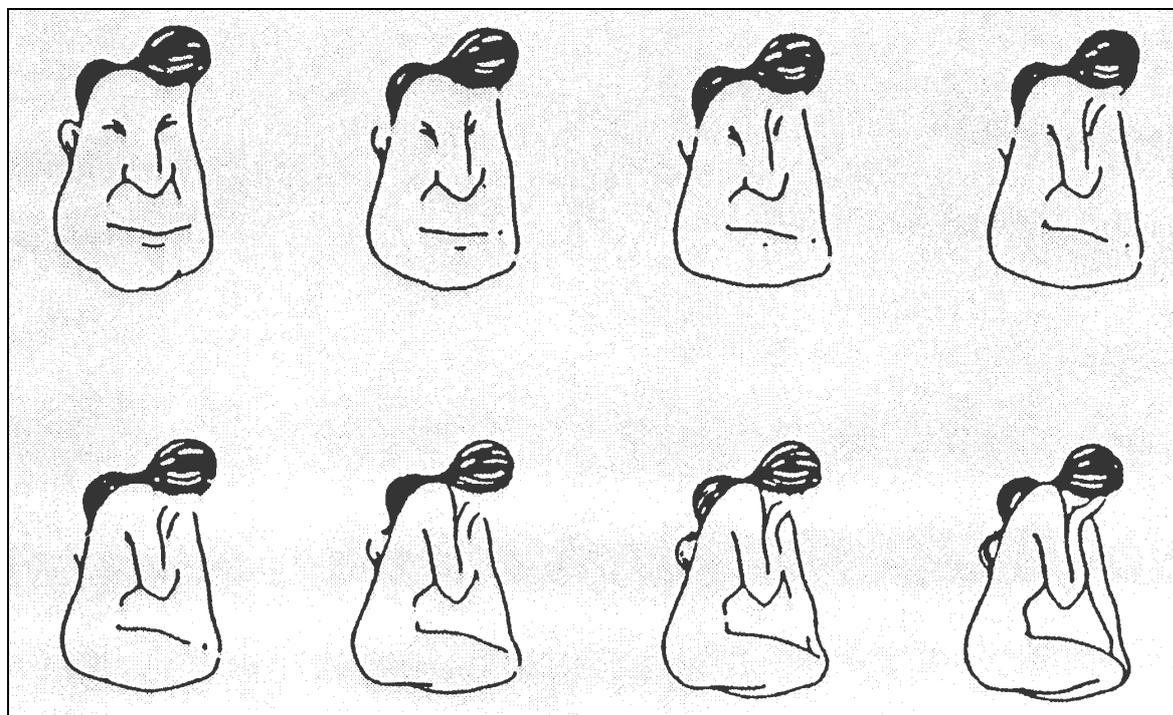


Energiestufenmodell



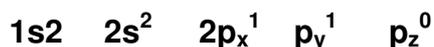
Altmodisches Drama, das sich jede Nacht im $[\text{Kr}]4d^{10}$ abspielt

Welle oder Teilchen?



Das Kohlenstoffatom im gebundenen Zustand - Valenzanregung und Orbitalhybridisierung

Im Grundzustand (C_0) hat das Kohlenstoffatom folgende Anordnung und Besetzung seiner Orbitale



In seinen meisten Verbindungen tritt der Kohlenstoff vierbindig auf. Van t Hoff' und Le Bel nahmen schon im Jahre 1874 eine tetraedrische Anordnung von einfach gebundenen Partnern um das Kohlenstoffatom als Mittelpunkt an.

Zur Erreichung der Vierbindigkeit in organischen Verbindungen muss das Kohlenstoffatom, das in dem seinem Grundzustand C_0 entsprechenden Valenzzustand nur die Bindungszahl zwei besitzt, durch Energiezufuhr so beeinflusst werden, dass es vier einfach besetzte Orbitale ausbildet. Das geschieht durch Spinentkoppelung des 2s-Elektronenpaars und „Anhebung“ eines dieser Elektronen in das energiereichere leere $2p_z$ -Orbital. Die benötigte Energie wird als Anregungsenergie E_A bezeichnet.

Das angeregte Kohlenstoffatom C^* ($2s^1 2p^3$) könnte nun mit vier einbindigen Partnern, z. B. vier Wasserstoffatomen, vier Sigmabindungen ausbilden. Diese wären aber weder energetisch noch richtungsmäßig einander gleichwertig. Die Unterschiede kämen durch die Energiedifferenz zwischen dem s-Orbital und den p-Orbitalen, sowie durch den unterschiedlichen Überlappungsgrad zwischen ihnen und den Orbitalen der Bindungspartner zustande.

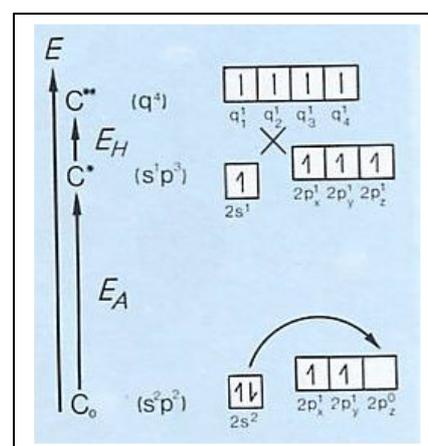
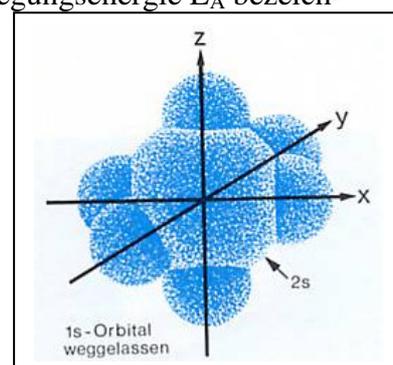
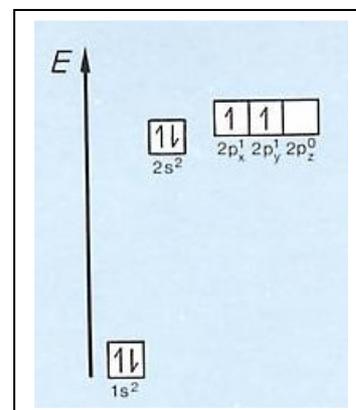
Die mathematische Behandlung dieses Problems führte zu folgendem Ergebnis:

Aus dem s-Orbital und den drei p-Orbitalen lassen sich durch Kombination vier energetisch völlig gleichwertige neue Orbitale darstellen, welche in die Ecken eines Tetraeders gerichtet sind, in dessen Schwerpunkt der Kern des Kohlenstoffatoms sitzt. Je zwei Orbitalachsen bilden miteinander Valenzwinkel von $109^\circ 28'$.

Diese rechnerische Kombination bezeichnet man als Hybridisierung, die so erhaltenen neuen Orbitale gleicher Form als Hybridorbitale oder q-Orbitale. Modellmäßig gesehen sind die q-Orbitale gewissermaßen „Kreuzungsprodukte“ der ursprünglich angenommenen Orbitale (s, p).

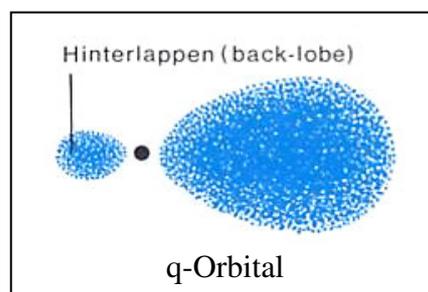
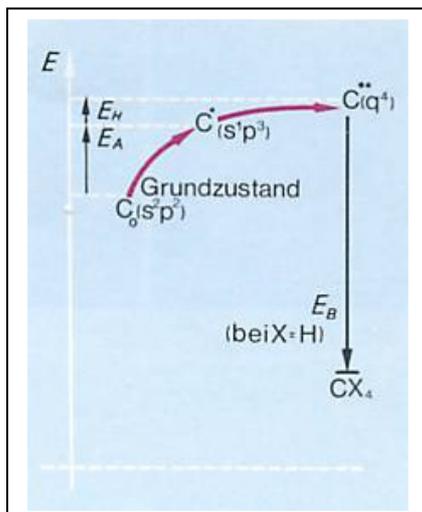
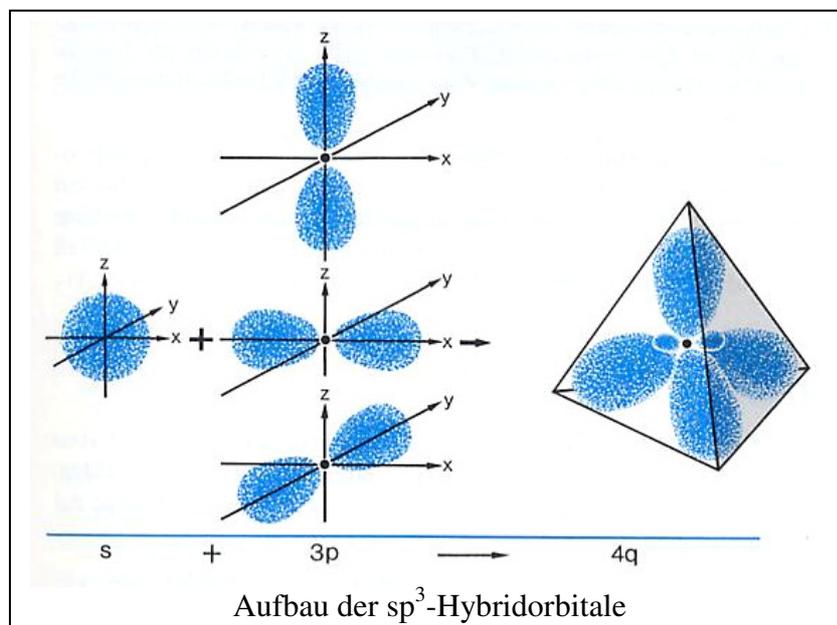
Sie erstrecken sich noch weiter in den Raum als die s- und p-Orbitale. Die q-Elektronenwolken können damit in die Ladungswolken der Bindungspartner besonders tief eindringen und dadurch recht stabile Bindungen liefern.

Jeder q-Orbital bildet eine σ -Bindung durch axialsymmetrische Überlappung mit einem einfach besetzten Orbital des Partneratoms aus. Durch diese Modellvorstellung lassen sich die energetischen und räumlichen Verhältnisse im Methan und seinen Derivaten am besten wiedergeben. Werden ein s- und drei p-Orbitale kombiniert, dann erhält man vier q-Orbitale,



welche man als sp^3 -Hybridatomorbitale bezeichnet.

Da die freiwerdende Bindungsenergie E_B bei der Entstehung der Verbindung CX_4 aus den Elementen die berechenbare Anregungsenergie E_A und die Hybridisierungsenergie E_H des Kohlenstoffatoms übertrifft, stellt die tetraedrische Verteilung der negativen Ladung den energieärmsten Zustand für das gebundene Kohlenstoffatom dar.



Bindigkeit anderer Elemente

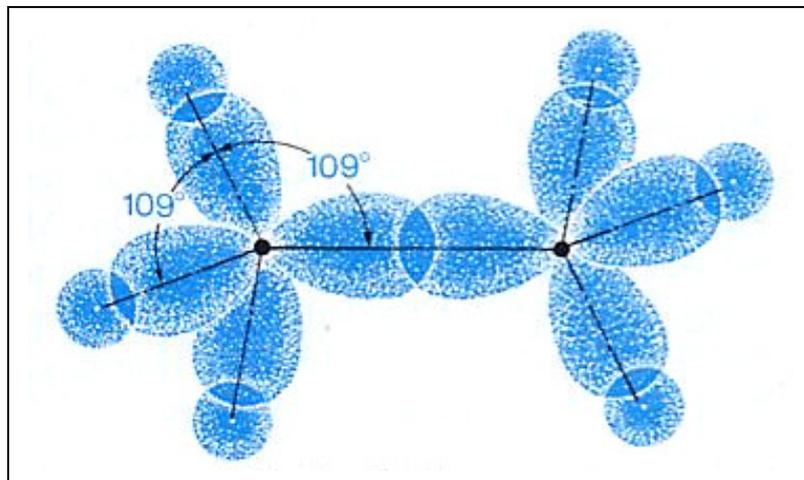
Für die Deutung der Bindigkeit anderer Elemente hat man analoge Modellvorstellungen einer Orbitalhybridisierung entwickelt. Durch Energiezufuhr können zunächst einzelne Elektronen aus doppelt besetzten Atomorbitalen entfernt und in ein unbesetztes Orbital des gleichen Energieniveaus „gehoben“ werden. Durch Kombination unter Energieangleichung lassen sich dann ebenfalls besonders „bindungsbereite“ q-Orbitale herleiten. Aus energetischen Gründen tritt auch in den sich bildenden Molekülen eine Ladungsverteilung auf, welche zu Strukturen mit hoher Symmetrie führt. Elementen der ersten Achterperiode des Periodensystems stehen bekanntlich nur vier Orbitale zur Bindungsbildung zur Verfügung. Daher können Elemente dieser Periode höchstens vierbindig auftreten (Oktettregel).

Durch die Annahme der Energieangleichung (Hybridisierung) ist es möglich, die Gleichwertigkeit von Atombindungen und den räumlichen Bau der gebildeten Moleküle zu erklären.

Auch das Orbitalmodell hat seine Grenzen:

1. Es handelt sich um eine Modellvorstellung, die nicht bewiesen werden kann, sondern auf Analogieschlüssen aufgebaut ist.
2. Mathematisch genau erfassbar ist nur das Einelektronensystem des Wasserstoffatoms. Die Übertragung auf Mehrelektronensysteme, also auch auf das Kohlenstoffatom, erfolgt mit Hilfe halbempirischer Methoden.

Das Ethan-Molekül



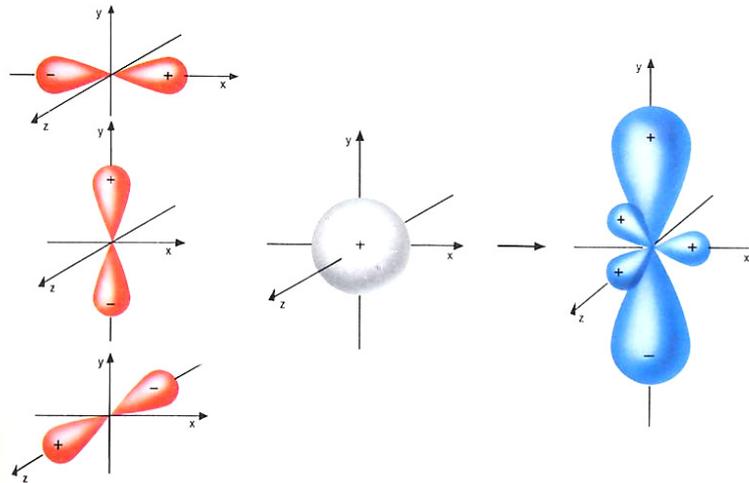
Das Ethen-Molekül.

Wie die Abbildung des Ethens zeigt, sind im Molekül jeweils zwei Wasserstoffatome pro Kohlenstoffatom gebunden. Will man der Vierbindigkeit des Kohlenstoffs gerecht werden, dann müssen die beiden Kohlenstoffatome neben der Einfachbindung noch durch eine weitere Bindung miteinander verknüpft sein, so dass zwischen ihnen eine Doppelbindung besteht.

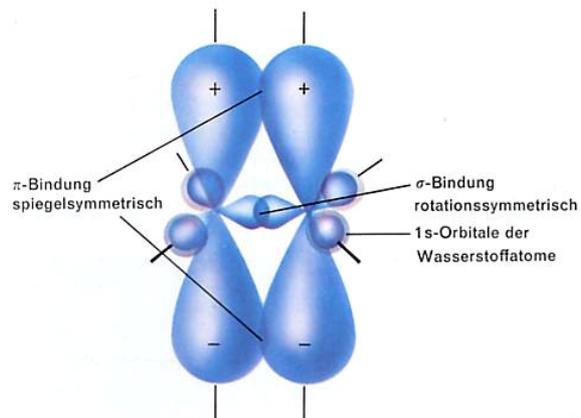
Dass im Ethen-Molekül nicht zwei Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindungen vorliegen, zeigt sich u.a. auch darin, dass die Bindungsenergie der Doppelbindung nicht dem doppelten Betrag einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung ($2 \times 347,8 \text{ kJ/mol}$) entspricht, sondern nur ca. $615,9 \text{ kJ/mol}$ erreicht. Auch ist der Abstand der beiden Kohlenstoffatome mit $1,33 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ gegenüber dem entsprechenden Abstand bei der C-C-Bindung ($1,54 \cdot 10^{-10} \text{ m}$) deutlich verkürzt. Die freiwillig verlaufenden Additionsreaktionen zeigen ferner das Bestreben des Moleküls, die C=C-Bindung aufzugeben und nur die stabile Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung beizubehalten. Es lässt sich weiter nachweisen, dass das Ethen-Molekül eben gebaut ist und alle Valenzwinkel 120° betragen.

Eine Deutung dieses Sachverhalts gelingt, wenn man annimmt, dass sich hier jeweils ein sp^2 -Hybrid an den beteiligten Kohlenstoffatomen ausbildet. Es treten hierbei nur das 2s-Orbital und zwei der 2p-Orbitale in Wechselwirkung und bilden 3 q-Orbitale, die sich in einer Ebene

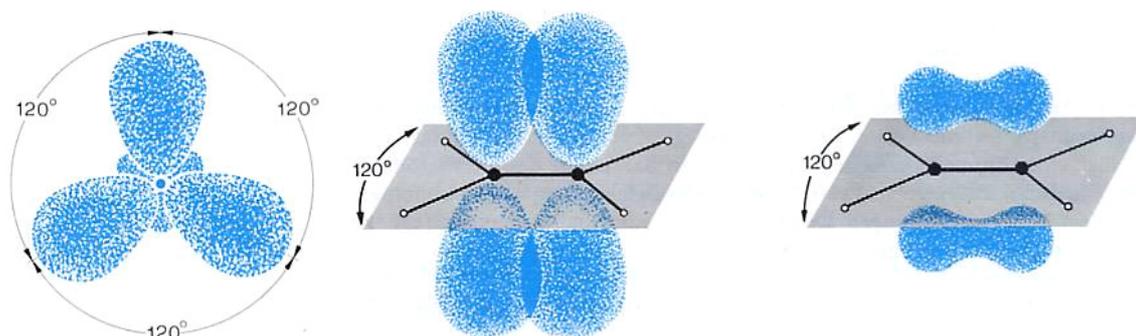
im Winkel von 120° anordnen. Das $2p_z$ -Orbital ist einfach besetzt und nimmt an der σ -Orbitalbildung nicht teil.



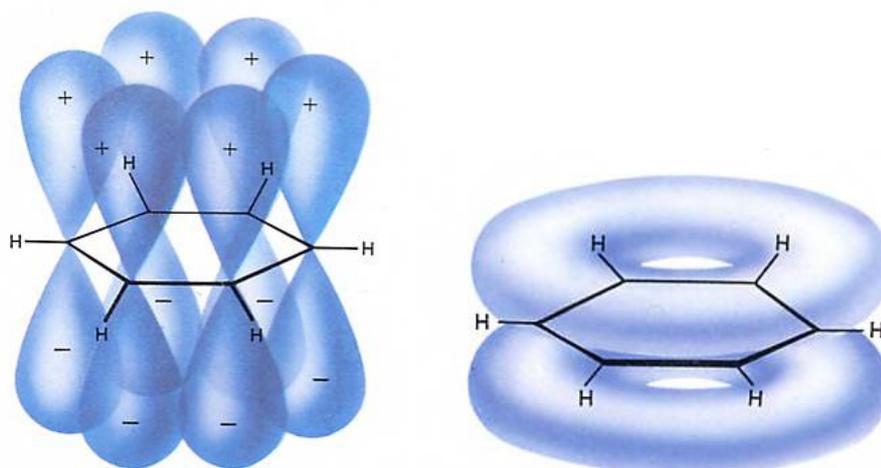
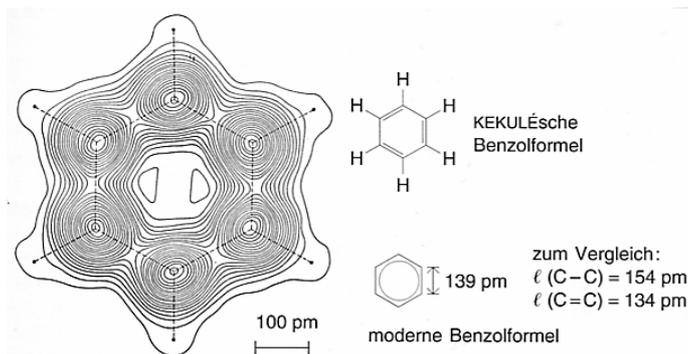
Kombiniert man nunmehr alle beteiligten Wasserstoffatome und Kohlenstoffatome, so erhält man das Ethen-Molekül:



Die Winkel und die ebene Anordnung wird in der folgenden Abbildung deutlich:



Das Benzol-Molekül

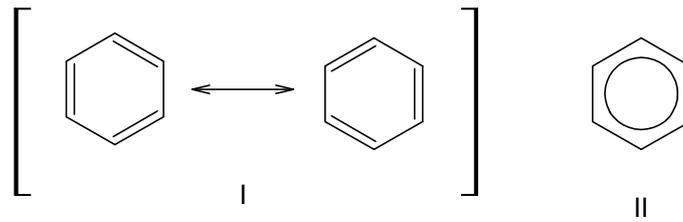


Wie müssen wir nun, vom Blickpunkt der Elektronenvalenz aus gesehen, die Struktur des Benzolkerns uns vorstellen? Die Abstände zweier Kohlenstoffatome bei einfacher Bindung betragen $1,54 \cdot 10^{-10} \text{ m}$, bei Doppelbindung $1,34 \cdot 10^{-10} \text{ m}$. Bei Annahme der Kekulé'schen Formel müsste entweder ein Abwechseln der Bindungsabstände oder bei Annahme eines raschen Wechsels der Bindungen von C-Atom zu C-Atom das Auftreten eines Mittelwertes aus den Abständen gefunden werden. Dieser Mittelwert würde $1,44 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ betragen. Der Abstand zwischen den Kohlenstoffatomen des Benzols beträgt aber durchweg $1,39 \cdot 10^{-10} \text{ m}$. Diese Kontraktion der C—C-Bindungen weist auf eine besondere Art der Bindung im Benzolkern hin.

Von den vier Valenzelektronen eines C-Atoms sind drei in σ -Bindung mit den beiden benachbarten Kohlenstoffatomen und dem Wasserstoffatom verbunden. Das vierte Elektron ist ein π -Elektron. Man muss sich vorstellen, dass die sechs π -Elektronen keinem bestimmten Kohlenstoffatom zugeordnet sind, sondern eine Elektronenwolke bilden, die dem ganzen Ring gemeinsam zugehört. Diese π -Elektronenwolke ist symmetrisch oberhalb und unterhalb der σ -Bindungsebene angeordnet. Liegen diese Bindungsverhältnisse vor, dann spricht man von einem aromatischen System. Röntgenspektren bewiesen die ebene Ausbildung des Benzolkerns.

Für die Wiedergabe der Struktur des Benzolrings hat sich die Formel Kekules mit den alternierenden Doppelbindungen durchgesetzt, obwohl sie den wahren Bindungsverhältnissen nicht entspricht.

Um die Bindungsverhältnisse im Benzolkern besser zu symbolisieren, muss man die Mesomerie des π -Elektronensextetts berücksichtigen (I).



Die hohe Mesomerieenergie von $151 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ ist ein Maß für die Stabilität des Benzolringes.

Formel II ist ein neuerer Vorschlag zur Symbolisierung der Bindungsverhältnisse im Benzol, aus dem besonders deutlich hervorgeht, dass die sechs π -Elektronen nicht lokalisiert sind.