

Auswirkungen der Molekülphysik in der Chemie*

Von PD Dr. H. LABHART

Ciba AG, Basel

Die Molekülphysik ist eines jener Teilgebiete der Physik, von denen man einerseits behaupten kann, sie seien abgeschlossen und erledigt und andererseits feststellen muß, daß nur ein sehr kleiner Teil der ihnen zufallenden Aufgaben wirklich gelöst ist. Die Lehre vom Bau und von den Eigenschaften der Moleküle ist höchst wahrscheinlich in dem Sinne abgeschlossen, daß die Eigenschaften der Elementarteilchen, aus denen die Moleküle aufgebaut sind – Atomkerne und Elektronen –, und die Grundgesetze, welche man für die Beschreibung ihres Verhaltens benötigt, mit genügender Genauigkeit bekannt sind. Damit sollte im Prinzip jede beliebige Moleküleigenschaft erklärt werden können.

Andererseits ist das Gebiet der Molekülphysik in dem Sinne kaum angebrochen, als nur ein außerordentlich kleiner Teil der Konsequenzen aus den Grundgesetzen wirklich gezogen ist. In schlagendster Weise beweist dies der Zustand der Chemie, deren experimentelle Resultate eigentlich vom Molekülphysiker alle rein theoretisch sollten erklärt werden können. Tatsächlich ist aber der Chemiker bei seiner Arbeit heute noch weitgehend auf Regeln angewiesen, deren Gültigkeitsbereich infolge ihrer empirischen Grundlage nicht scharf abgegrenzt werden kann.

Die Chemie bildet deshalb ein besonders aktuelles Anwendungsgebiet der Molekülphysik. Es besteht wohl kein Zweifel darüber, daß, je wirklichkeitsgetreuer und je konkreter die Vorstellungen des Chemikers vom Bau seiner Moleküle sind, um so gezielter und sicherer er seine Experimente ansetzen und auswerten kann. Daher ist begreiflich, daß auch von der Seite der Chemie Fragen nach dem physikalischen Bau der Moleküle, nach ihrer Geometrie, nach dem Wesen der Kräfte, welche die Atome zusammenhalten und nach dem detaillierten physikalischen Ablauf von chemischen Reaktionen gestellt werden.

Die Chemie stellt bei weitem nicht das einzige, aber wahrscheinlich das weitestverzweigte Anwendungsgebiet der Molekülphysik dar. Es soll daher im folgenden versucht werden, eine Übersicht über die heute bedeutungsvolle Wechselwirkung zwischen diesen beiden Forschungsgebieten zu vermitteln. Die Ausführungen lassen sich am besten in drei Abschnitte unterteilen. Der

erste Abschnitt behandelt heute gebräuchliche experimentelle Methoden. Der zweite Abschnitt soll der Betrachtung einiger mit diesen Methoden gewonnener Ergebnisse gewidmet sein. Zuletzt wird auf die theoretische Deutung dieser Resultate eingegangen.

1. Experimentelle Methoden

Die große Schwierigkeit bei der experimentellen Untersuchung der Moleküle besteht darin, daß sie so klein sind. Sogar im elektronenmikroskopischen Bild findet man nur die allergrößten Moleküle eben als feine Körnchen angedeutet, ohne jedoch in ihren inneren Aufbau, der uns hier ja besonders interessiert, Einblick zu gewinnen.

Man ist daher auf weniger direkte Methoden angewiesen. Wir sind gezwungen, aus dem Ergebnis von Experimenten auf die Struktur der Moleküle zu schließen. Um eine Verbindung zwischen der wahren Struktur und dem Ergebnis des Experimentes herzustellen, bedarf es aber einer ganz definierten und exakten Vorstellung davon, auf welche Weise der Ausfall des Experimentes durch die Struktur beeinflusst wird, d. h. es bedarf einer Theorie.

Bei der Erforschung des Baus der einzelnen Atome hatte man schon erkannt, daß man auf Grund der klassischen Gesetze der Mechanik und Elektrodynamik allein nicht zu einem widerspruchsfreien Bild des Atombaues gelangen konnte. Man sah sich gezwungen, gewisse wenige zusätzliche Annahmen zu treffen, die dann eine lückenlose und widerspruchsfreie Erklärung einer ungeheuer großen Zahl von experimentellen Ergebnissen ermöglichten. Wir betrachten daher heute diese Annahmen als Naturgesetze im selben Sinne etwa wie den NEWTONSchen Beschleunigungssatz oder das COULOMBSche Gesetz von der gegenseitigen Kraftwirkung zweier elektrischer Ladungen.

Die exakte und universelle Formulierung dieser neuen Naturgesetze führte zur Quantentheorie, die wir heute als tausendfach bewährte, noch nie versagt habende und daher vertrauenswürdige Mittlerin zwischen experimentellen Ergebnissen und atomarer und mithin auch molekularer Struktur betrachten.

Die Experimente, welche man mit den Molekülen zwecks Erforschung ihrer Struktur durchführt, sind mannigfaltig und in zahlreichen Werken mehr oder we-

* Gekürzte Fassung der Antrittsvorlesung, gehalten am 13. Februar 1956 in Basel.

niger ausführlich beschrieben*¹. Im folgenden können daher nur wenige Beispiele behandelt werden, welche wir teils wegen ihrer besonderen Wichtigkeit, teils wegen ihrer Neuheit und Aktualität auswählen.

Einen wichtigen Platz unter den Methoden zur Erforschung der molekularen Strukturen nimmt nach wie vor die Spektroskopie ein. Wir wissen, daß jedes molekulare System nur diskrete Energiezustände annehmen kann und nur solche elektromagnetische Strahlung absorbieren und emittieren kann, deren Wellenlänge λ durch die Beziehung $\frac{hc}{\lambda} = \Delta E$ mit einer Energiedifferenz ΔE zwischen zwei möglichen Zuständen verknüpft ist. Durch Messung von Wellenlängen von Absorptionsstellen kann man daher auf Energieunterschiede im Molekül schließen. Je nach der Art des Anfangs- und Endzustandes sind diese Energieunterschiede von sehr verschiedener Größenordnung.

Handelt es sich um einen Übergang von einem Rotationszustand zu einem andern, so ist der Energieunterschied sehr klein. Solche Absorptionsstellen trifft man deshalb bei für spektroskopische Verhältnisse großen Wellenlängen, etwa im Gebiet um 1 cm. Dank der ungeheuren Entwicklung der Radartechnik kann man heute solche Wellen herstellen und sehr genaue Absorptionswellenlängen und damit Energieunterschiede zwischen Rotationszuständen messen. Man kann jedoch auf Grund der Quantentheorie diese Energieunterschiede berechnen und sieht, daß sie von den mechanischen Trägheitsmomenten des Moleküls abhängen. Damit kann man aus den Absorptionswellenlängen im Mikrowellengebiet auf die Trägheitsmomente und, weil man die Atommassen kennt, auf die Geometrie der Atomanordnung schließen. Der Zusammenhang zwischen Atomanordnung und Trägheitsmoment ist freilich nur bei einfachen Molekülen eindeutig. Bei komplizierteren, besonders bei niedrigsymmetrischen Molekülen werden die Mikrowellenspektren sehr linienreich und schwierig deutbar, so daß sich die Methode notgedrungen auf einfachere Moleküle beschränken muß. Ihre weitere Entwicklung ist daher nicht klar vorauszusehen. Die Aktivität auf diesem Gebiet ist heute groß².

Die Absorptionsbanden, die durch Übergänge zwischen verschiedenen Schwingungszuständen der Moleküle entstehen, fallen in das Wellenlängengebiet einiger μ , also in das Infrarotgebiet. Aus der genauen Lage dieser Absorptionsbanden kann man daher auf die Ela-

stizität einzelner Bindungen schließen. Man hat festgestellt, daß die Elastizitätskonstante einer Bindung zwischen denselben Bindungspartnern, z. B. C und O, durchaus nicht konstant ist, sondern in charakteristischer, auf Grund eines ausgedehnten Tatsachenmaterials festgestellter Weise von der Art der Nachbarbindungen abhängt. Dadurch ist die Infrarotspektroskopie zu einem heute unentbehrlichen Hilfsmittel bei chemischen Konstitutionsaufklärungen geworden³. Die Absorptionsbanden im sichtbaren und ultravioletten Spektralgebiet endlich sind durch Übergänge zwischen verschiedenen Elektronenzuständen der Moleküle bedingt. Auch hier ist es bis heute noch nicht möglich gewesen, die Lage der Absorptionsbanden auf Grund der chemischen Konstitution mit einer der Meßgenauigkeit vergleichbaren Sicherheit zu berechnen. Jedoch ist die Ultraviolettspektroskopie in ähnlicher Weise wie die Infrarotspektroskopie auf Grund eines sehr umfangreichen Beobachtungsmaterials zu einer bedeutenden Hilfe für die chemische Forschung geworden⁴.

In den letzten Jahren hat eine aus der Kernphysik stammende Methode eine immer stärkere Anwendung auf chemische Probleme gefunden. Es ist dies die Methode der Kernresonanz.

Hat ein Atomkern ein magnetisches Moment, wie z. B. der Wasserstoffkern oder F^{19} , so kann dieser in einem von außen angelegten konstanten magnetischen Feld nur bestimmte Lagen und mithin auch bestimmte Energiezustände annehmen. Die Differenz zwischen verschiedenen Energiezuständen ist der Größe des Magnetfeldes am Ort des Kerns proportional. Die Elektronen in der Nähe der Kerns werden durch das von außen angelegte Magnetfeld ebenfalls beeinflusst und geben ein von ihrem Zustand, von ihrer Zahl und vom angelegten Magnetfeld abhängiges Zusatzfeld am Ort des Kerns. Dadurch werden die Energiedifferenzen zwischen den möglichen Zuständen des Kerns vom Zustand der Elektronenhülle abhängig. Durch sehr genaue Messung der Wellenlänge der Absorption oder Streuung elektromagnetischer Strahlung kann man diese sehr geringen Zusatzfelder bestimmen.

Sie sind, gemessen am Wert des von außen angelegten Magnetfeldes, für einige Typen von CH-Bindungen in Abb. 1 aufgetragen. Die ausgewählten Beispiele sind so angeordnet, daß ein systematischer Verlauf dieses sogenannten *chemical shift* entsteht. Zum Vergleich sind rechts die entsprechenden Infrarotzuordnungen aufgetragen. Man erkennt leicht, daß die Kernresonanzmethode bezüglich der Art von CH-Bindungen eine wesentlich feinere Differenzierung ermöglicht als die Infrarotspektroskopie. Bei der Untersuchung von Bindungen zwischen gewissen andern Partnern, z. B. C und O, ist

* Entsprechend dem Übersichtscharakter des vorliegenden Aufsatzes wurden in das Literaturverzeichnis, ohne Vollständigkeit anzustreben, hauptsächlich solche Werke und Originalarbeiten aufgenommen, die selbst wiederum als Übersicht über ein Teilgebiet geeignet scheinen.

¹ A. WEISSBERGER, *Physical Methods of Organic Chemistry*, Vol. I-III, Interscience, New York 1949. E. A. BRAUDE und F. C. NACHOD, *Determination of Organic Structures by Physical Methods*, Academic Press, New York 1955. H. A. STUART, *Die Physik der Hochpolymeren*, Band 1: *Die Struktur des freien Moleküls*, Springer, Berlin 1952.

² TOWNES und SCHAWLOW, *Microwave Spectroscopy*, McGraw-Hill, New York 1955.

³ W. BRÜGEL, *Einführung in die Ultrarotspektroskopie*, Steinkopff, Darmstadt 1954. L. J. BELLAMY, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, London 1954.

⁴ A. E. GILLAM und E. S. STEIN, *Electronic Absorption Spectroscopy*, London 1954.

dagegen die Kernresonanzmethode gegenüber der IR-Methode stark im Hintertreffen. Man schließt daraus, daß sich die beiden hier verglichenen Methoden in wertvoller Weise ergänzen. Die Anwendung der Kernresonanz auf chemische Probleme steht noch in ihrem Anfang⁵. Ihre Zukunft ist vielversprechend.

Die bisher besprochenen Verfahren haben gemeinsam, daß unmittelbar aus dem Experiment auf eine Energiedifferenz geschlossen wurde. Alle weiteren Folgerungen, insbesondere die Ermittlung der Geometrie des Moleküls, waren indirekt.

Genau umgekehrt verhält es sich bei der Beugung von Röntgenstrahlen. Aus den beobachteten Winkeln und Intensitäten der Röntgeninterferenzen an Kristallen kann man rückwärts auf die geometrische Elektronenverteilung schließen⁶. Man erhält auf diese Weise Bilder von Molekülen, welche einen ungemein direkten Eindruck von deren geometrischem Bau vermitteln, ohne jedoch Auskunft über die energetischen Verhältnisse zu geben. Abb. 2 zeigt das Anthracenmolekül, wie es von ROBERTSON und Mitarbeitern in Glasgow bestimmt wurde⁷. Hier ist ein Schnitt durch die Kernebene des Moleküls dargestellt. Ähnlich wie in einer Landkarte Punkte gleicher Höhe durch Kurven verbunden sind, sind hier Punkte gleicher mittlerer Elektronendichte durch Kurven verbunden. Man erkennt deutlich die Elektronensammlungen um die 14 Kohlenstoffatome. Die H-Atome sind eben angedeutet. Deutlich sichtbar sind auch die Stellen größerer Elektronendichte zwischen den aneinander gebundenen C-Atomen. Ein weiteres Beispiel ist in Abb. 3 dargestellt. Es handelt sich um die von NOWACKI und BÜNKI⁸ berechnete Elektronendichte im Xanthazolmolekül. Gegenüber dem letzten Bild sind hier zusätzlich intermolekulare H-Brücken angedeutet.

Leider ist die Berechnung solcher Molekülbilder nicht nur mit sehr großer Arbeit verbunden, sondern es braucht dazu großes Geschick und viel Findigkeit und Erfahrung, so daß solche Arbeiten nur an wenigen spezialisierten Instituten der Welt erfolgreich durchgeführt werden können. Dementsprechend ist die Zahl der so untersuchten Moleküle verhältnismäßig klein.

Experimente der dargestellten Arten liefern die Grundlagen unserer heutigen Anschauungen vom physikalischen Bau der Moleküle.

⁵ J. N. SHOOLERY, *Anal. Chem.* 26 (1954) 1401. J. N. SHOOLERY und H. WEAUER, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 6 (1955) 433.

⁶ M. J. BUEGER, *X-Ray Crystallography*, 1949. N. F. M. HENDY, H. LIPSON und W. A. WOOSTER, *The Interpretation of X-Ray Diffraction Photographs*, London 1951.

⁷ ROBERTSON et al., *Acta Crystallogr.* 3 (1950) 254.

⁸ NOWACKI und BÜNKI, *Z. Kristallogr.* 106 (1954) 339.

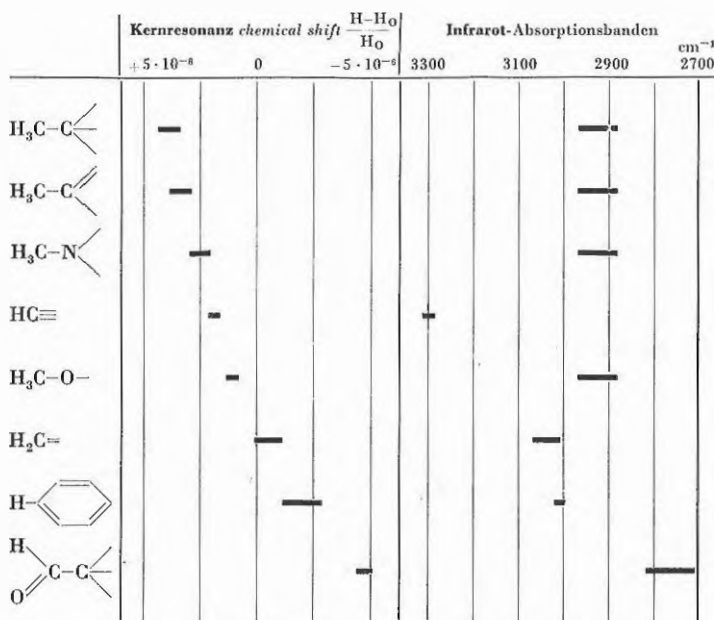


Abb. 1. Vergleich zwischen Kernresonanz und Infrarotabsorption

2. Experimentelle Ergebnisse

Fragt man rein qualitativ, durch welche physikalischen Tatsachen der Raum zwischen zwei chemisch gebundenen Atomen gekennzeichnet sei, so kann man feststellen, daß dort, wo die chemische Bindung ihren Sitz haben muß, besonders hohe Elektronendichten zu treffen sind. Die chemische Bindung geht also mit der Bildung von Elektronenbrücken parallel. Ferner beobachtet man, daß der Abstand zwischen chemisch ge-

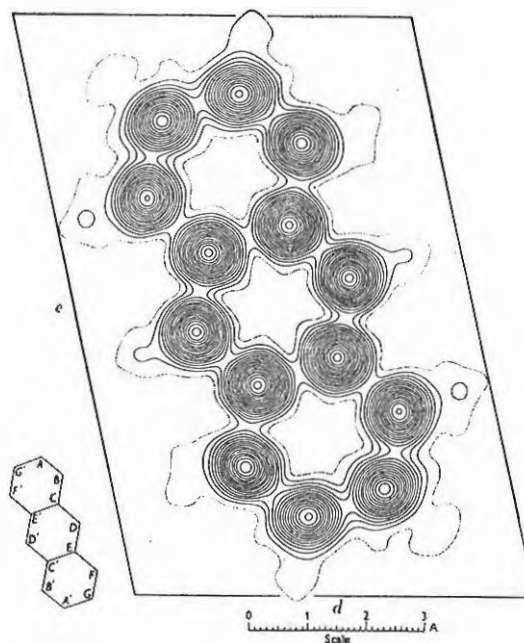


Abb. 2. Elektronendichte im Anthracenmolekül nach ROBERTSON et al.⁷

bundenen Atomen wesentlich kleiner ist als der Abstand, auf den sich Atome, ohne eine Bindung einzugehen, nähern können. Die Erklärung dafür, warum diese Elektronenbrücken einen besonders starken Halt zwischen den Bindungspartnern bedingen, ist eine Aufgabe der Theorie, auf die später eingegangen wird.

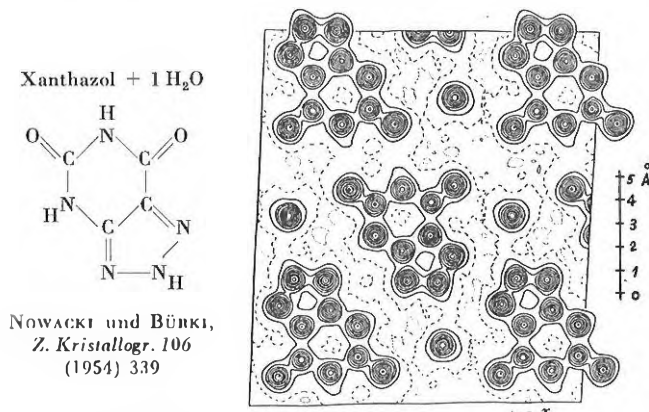





Abb. 3 Elektronendichte im Xanthazolmolekül

Betrachtet man die Bindungen *grob quantitativ*, so erkennt man eine weitgehende Konstanz der Bindungsenergien, Bindungsabstände und Bindungswinkel. Man kann daher jede Bindung in erster Näherung als charakteristisches Bauelement der Moleküle betrachten. Tab. 1 gibt einige besonders wichtige Beispiele⁹.

Diese Tatsache gestattet in vielen Fällen, die gesamte Bindungsenergie selbst größerer Moleküle durch Addition der Energien der einzelnen Bindungen mit guter Genauigkeit abzuschätzen. Andererseits kann man die Geometrie der Moleküle mit guter Näherung anhand baukastenartig zusammensetzbarer Modelle rekonstruieren¹⁰.

Tab. 1

Bindung	Bindungsabstand in Å	Bindungswinkel	Bindungsenergie in kcal/mol
C-C	1,54 ± 0,02	—	62,8
C=C	1,34 ± 0,02	—	101,2
C-H	1,09 ± 0,02	—	85,6
	—	tetraedrisch 109,5°	—
	—	trigonal 120°	—
	0,95	105°	110

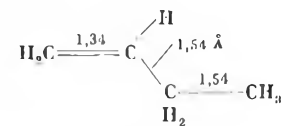
⁹ Ausführlichere Zusammenstellungen findet man z. B. bei SYRKIN und DIATKINA, *Structure of Molecules*, London 1950. II. A. STUART, *Die Physik der Hochpolymeren*, Band 1: *Die Struktur des freien Moleküls*, Springer, Berlin 1952.

¹⁰ G. BRUEGLEN, *Fortschr. chem. Forsch.* 1 (1950) 642.

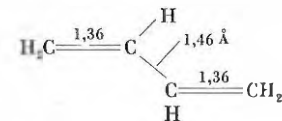
Abb. 4 zeigt solche Modelle der Moleküle, von denen in Abb. 2 und 3 die durch Röntgenanalyse berechnete Elektronendichte gezeigt wurde. Solche Modelle sind für den modernen Chemiker seit Jahren zu einer wertvollen Forschungshilfe geworden. Manche Struktur, die man valenzstrichmäßig schreiben könnte, erweist sich beim Versuch einer modellmäßigen Darstellung aus sterischen Gründen unmöglich. Manche funktionellen Gruppen komplizierterer Moleküle, welche im Formelbild weit voneinander entfernt scheinen, erweisen sich im Modell als sehr benachbart.

Natürlich muß man sich bei der Benützung dieser Modelle immer vor Augen halten, daß sie lediglich eine sehr rohe erste Näherung für das Kräftespiel in Molekülen und für deren Raumbeanspruchung zu geben imstande sind.

Bei *genauerer Ausmessung* besonders von Molekülen mit konjugierten Doppelbindungen oder mit aromatischen Ringen findet man beachtliche Abweichungen vom Baukastenprinzip. Während man z. B. bei 1-Buten die normalen Längen der Einfach- und Doppelbindungen findet, nämlich:



zeigt 1,3-Butadien wesentliche Abweichungen hiervon.



Physikalisch betrachtet, heißt dies, daß die Einfachbindung beim Butadien elektronenmäßig etwas anders ge-

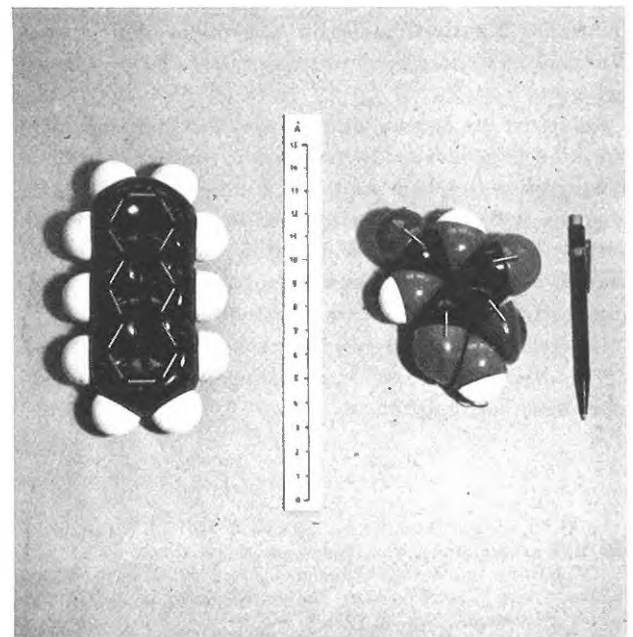
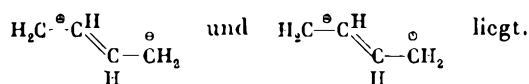


Abb. 4. Klottenmodelle von Anthracen und Xanthazol

baut sein muß als beim Buten. Diese Änderung ist offenbar bedingt durch die konjugierte Stellung der Doppelbindungen und beweist, daß die Eigenschaften einer Bindung nicht nur von den Bindungspartnern abhängen, sondern auch durch die weitere Umgebung im Molekül mitbestimmt werden. Das herausgegriffene Beispiel ist kein Sonderfall.

Bemerkenswert an der Situation ist die Tatsache, daß der Chemiker infolge der Art der ihm zur Verfügung stehenden Formelsymbole genötigt ist, in diesen beiden Fällen für physikalisch verschiedene Bindungen dasselbe Symbol zu verwenden. Dieser offensichtliche Mangel der chemischen Schrift ist seit längerer Zeit wohl bekannt, und es fehlt nicht an Versuchen, diese Schrift zu vervollkommen¹¹. Eine heute vielfach gebräuchliche Art ist die Formulierung der Grenzformen. Man sagt, um wieder auf das Beispiel des Butadiens zurückzukommen, daß der wahre Zustand des Butadienmoleküls nicht durch die angeschriebene Formel allein wiedergegeben wird, sondern daß er irgendwo zwischen dieser Formel und zwei Grenzformen, nämlich



Dadurch erhält die mittlere Bindung etwas Doppelbindungscharakter und die äußere Bindung etwas Einfachbindungscharakter, wodurch sich die Anomalien ihrer Länge formal beschreiben lassen.

Bei 1-Buten läßt sich unter Wahrung der Wertigkeiten der C-Atome keine Grenzform schreiben, bei der die ursprüngliche Doppelbindung zur Einfachbindung wird und umgekehrt. Tatsächlich scheint hier ja auch die Doppelbindung keinen Einfachbindungsanteil zu besitzen.

Ein besonders krasser Fall ist Benzol, von dem wir wissen, daß es ein genau reguläres Sechseck bildet. Die formale «Erklärung» lautet: Der Zustand von Benzol liegt zwischen den beiden gleichwertigen KÉKULÉ-Formen.



Der Vergleich mit den physikalischen Meßresultaten wie auch mit den chemischen Eigenschaften (z. B. Reaktivitäten) zeigt bei unzähligen Verbindungen, daß dieser Formalismus in stände ist, nicht nur Beobachtungstatsachen zu systematisieren, sondern auch zu einem gewissen halbquantitativen Grade Eigenschaften vorauszusagen.

Obschon ein Formalismus keine Erklärung darstellt, muß die Tatsache seiner Gültigkeit doch ernst genommen und als Ausdruck einer Gesetzmäßigkeit gewertet werden. Eine Theorie der chemischen Bindung sollte daher auch in stände sein, diesen Formalismus zu erklären, und die Grenzen seiner Gültigkeit festlegen.

¹¹ A. E. REMICK, *Electronic Interpretations of Organic Chemistry*, 2. Auflage 1945. C. A. GROB, *Chimia* 8 (1954) 137.

3. Die Theorie der chemischen Bindung

Man erstaunt immer wieder, zu vernehmen, daß die erste wirkliche Erklärung der homöopolaren chemischen Bindung erst im Jahre 1927 gelang¹². Daß dies nicht schon früher möglich war, liegt einerseits darin begründet, daß man vor 1911–1913 nicht wußte, daß die Atome aus einem kleinen schweren Kern und einer sie umgebenden Elektronenwolke aufgebaut sind, und ist andererseits das Ergebnis einer allzu kühnen Extrapolation, der man in jenen Jahren aus begrifflichen Gründen anheimfiel. Stellen Sie sich einen Stein oder Ball vor, der zwischen den Wänden eines Raumes bewegt wird. Auch wenn wir die feinsten Meßinstrumente gebrauchen würden, die uns zur Verfügung stehen, würden wir feststellen, daß dieser Stein eine absolut kontinuierliche Folge von Werten der Geschwindigkeit und damit der kinetischen Energie annehmen kann, wenn wir ihn beschleunigen. Insbesondere würden wir feststellen, daß er unberührt absolut ruhig und in bezug auf die Wände unbewegt daliegen kann. Man muß sich nun fragen, was passiert, wenn der Raum, in dem dieser Körper eingeschlossen ist, immer kleiner wird, bis er die Dimension eines Moleküls, und der Körper, der sich darin aufhält, immer leichter und leichter wird, bis er nur noch eine Elektronenmasse besitzt. Man glaubte nun zunächst, daß sich das Elektron im Raum mit molekularen Dimensionen gleich verhalte wie der Stein im Raum von makroskopischer Größenordnung. Dies erwies sich als Irrtum. Eine Reihe von Arbeiten aus der Mitte der zwanziger Jahre dieses Jahrhunderts zeigten, daß das Verhalten des Elektrons in so kleinen Raumabschnitten wesentlich anders angenommen werden muß¹³. Ein Elektron kann dementsprechend in einem Molekül seine kinetische Energie nie ganz verlieren, sondern muß auch im Zustand tiefster Energie noch kinetische Energie besitzen, welche um so kleiner ist, je größer der Raumabschnitt, der ihm zur Verfügung steht.

Diese fundamentale Erkenntnis führte in ihrer quantitativen Formulierung zur Quantenmechanik und öffnete schlagartig das Tor zum Verständnis der chemischen Bindung. Man kann damit roh und qualitativ sofort einsehen, warum zwei Atome eine homöopolare Bindung eingehen können: Sind die zwei an der Bindung beteiligten Atome isoliert, so steht ihren Elektronen nur je der kleine Raum der Umgebung der Atomkerne zur Verfügung. Die minimale kinetische Energie des Systems ist daher groß. Nähern sich die Atome jedoch auf so kleine Distanz, daß sich die Aufenthaltsgebiete ihrer Elektronen etwas überlappen, so erweitert sich dadurch der Aufenthaltsraum der Elektronen, indem jedes sich in das Gebiet des Nachbaratoms ausbreiten kann. Dadurch kann es nach dem oben Gesagten Energie ab-

¹² HEITLER und LONDON, *Z. Physik* 44 (1927) 455.

¹³ Als allgemeinverständliche Einführungen eignen sich z. B.: P. JORDAN, *Die Physik des 20. Jahrhunderts*, Braunschweig 1938. A. HILDESHEIMER, *Die Welt der ungewohnten Dimensionen*, Sijthoff, Leiden 1953.

geben, welche als Bindungsenergie oder Reaktionsenergie frei wird.

Die exakte Ausarbeitung einer Theorie der chemischen Bindung stößt jedoch auf erhebliche Schwierigkeiten. Das Problem kann ganz allgemein so formuliert werden:

Gegeben: gewisse Atomkerne und die dazu passende Zahl von Elektronen.

Gesucht: Der energetisch günstigste Zustand dieses Systems von Partikeln.

Das Problem in solcher Allgemeinheit und Isoliertheit behandeln zu wollen ist aber nicht sehr klug und nicht sehr aussichtsreich. Man kann zwar auf Grund der Gesetze der Quantenmechanik die Gleichung dieses Systems leicht anschreiben. Man hat aber bis heute diese allgemeine Gleichung nicht exakt lösen können. Man ist daher einerseits auf Näherungsverfahren angewiesen und wird sich andererseits auf die Erfahrungen und Resultate, welche man bei den etwas einfacheren, aber ähnlichen Problemen des Atombaus gewonnen hat, zunutze machen.

Diese Näherungsverfahren zielen alle zunächst dahin, so viele Variablen des Gleichungssystems zu separieren wie möglich. Anschaulich ausgedrückt, heißt dies, die Elektronen in solche Gruppen zu unterteilen, daß zwischen den Elektronen der einen Gruppe und den Elektronen einer andern Gruppe eine möglichst kleine Wechselwirkung besteht. Damit kann man das allgemeine komplizierte Problem auf die Lösung mehrerer einfacherer Teilprobleme zurückführen. Vor allem auf Grund der Erfahrungen aus der Behandlung des Atombaus hat sich gezeigt, daß die folgende Unterteilungsart eine einigermaßen aussichtsreiche Behandlung des Problems ermöglicht:

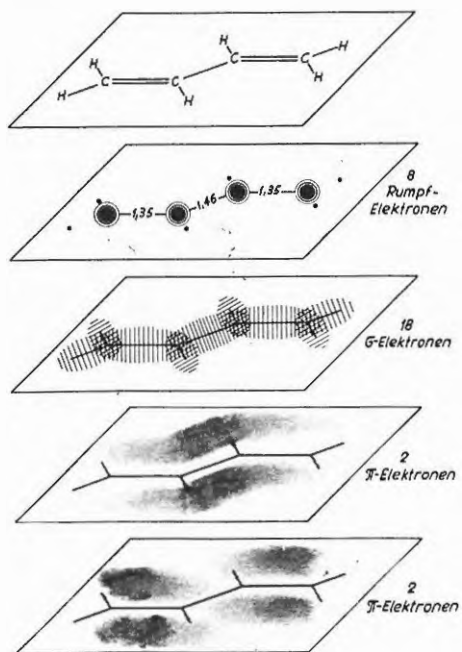


Abb. 5. Aufteilung der Elektronen in Butadien

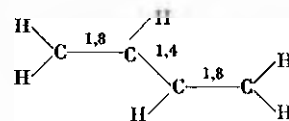
Man unterscheidet gewöhnlich zwischen Rumpf- und Valenzelektronen. Rumpfelektronen sind mit großer Energie in der unmittelbaren Nähe der Kerne festgehalten. Sie schirmen die Kernladung ab, sind aber im übrigen für die chemische Bindung nahezu unwirksam, weil sich die Aufenthaltsgebiete der Rumpfelektronen verschiedener Kerne nicht merklich überlappen.

Die relativ wenigen Valenzelektronen des Moleküls sind allein am Bindungsmechanismus beteiligt. Sie lassen sich ihrerseits in zwei Gruppen mit relativ kleiner Wechselwirkung unterteilen in die σ -Elektronen und die π -Elektronen. Der Unterschied dieser Typen geht aus Abb. 5 hervor, in der die Elektronen des Butadienmoleküls in einzelnen Gruppen auseinander gezeichnet sind. Hier ist die räumliche Verteilung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit angedeutet.

Als σ -Elektronen bezeichnet man üblicherweise solche, deren Wahrscheinlichkeitswolke zur Bindungsachse axialsymmetrisch ist. Die Wahrscheinlichkeitswolke der π -Elektronen hat jedoch eine Knotenebene, welche durch die Bindungsachse geht.

Auf Grund recht allgemein gültiger Überlegungen kann man ableiten, daß π -Elektronen in einem Molekül immer dann auftreten, wenn der Chemiker zur Erhaltung der Valenzregeln Doppelbindungen zu schreiben gezwungen ist. Man darf deshalb die π -Elektronen als die eigentlichen Vermittler der Doppelbindung ansehen, und kann die Zahl der π -Elektronen, welche sich zwischen zwei Bindungspartnern im Zeitmittel aufhalten, als Maß für den Doppelbindungscharakter dieser Bindung betrachten. Ist diese Zahl 2, so spricht man von einer vollständigen Doppelbindung, liegt sie zwischen 0 und 2, so bezeichnet man die Partner als teilweise doppelt gebunden und charakterisiert die Bindungsordnung mit einer entsprechend der π -Elektronenzahl zwischen 1 und 2 liegenden Zahl. Betrachtet man die Abb. 5 unter diesem Gesichtspunkt, so schließt man aus der angedeuteten π -Elektronenverteilung, daß die mittlere Bindung teilweise Doppelbindungscharakter aufweist. Man kann auf diese Weise die Bindungsordnung zahlenmäßig fassen. Im vorliegenden Fall ist sie für die mittlere Bindung etwa 1,4, für die Endbindungen des Butadiens je etwa 1,8. Dieses Ergebnis ist besonders darum interessant, weil es rein theoretisch-physikalisch gewonnen wurde und das Resultat des für den Physiker merkwürdigen chemischen Formalismus bestätigt.

Man ist in letzter Zeit in zunehmendem Maße dazu übergegangen, diese Bindungsordnungen in die Strukturformeln einzuschreiben. Man spricht dann von Molekulardiagrammen¹⁴. Das Molekulardiagramm von Butadien ist folgendes:



¹⁴ COULSON, *Valency*, 2. Auflage, Oxford 1954. B. PULLMAN und A. PULLMAN, *Les théories électroniques de la chimie organique*, Paris 1952.

Der Chemiker kann daraus besser als aus der gewöhnlichen Formel Schlüsse auf das Verhalten der Moleküle ziehen. Wenn es um die Frage geht, an welchem Atom dieses Moleküls mit andern reagiert, argumentiert er beispielsweise wie folgt: Die endständigen C-Atome sind valenzmäßig im Molekül weniger engagiert als die inneren C-Atome. Sie haben daher mehr freie Valenzen und werden deshalb reaktionsfähiger sein. Diese Schlussweise führt meistens zu richtigen Resultaten, ist aber physikalisch noch keineswegs fundiert¹⁵.

Die π -Elektronen können sich, wie in der Abbildung des Butadiens angedeutet, über das ganze konjugierte System ausbreiten. Sie sind nicht wie die σ -Elektronen auf einzelne Bindungen lokalisiert und bilden deshalb die Ursache für die nicht baukastenartige Struktur der Moleküle. Jedoch werden nicht nur Abweichungen von Bindungslängen und gewisse Anomalien in den Bindungsenergien konjugierter Moleküle durch die π -Elektronen bedingt, sondern auch ganz wesentlich die optischen Eigenschaften, insbesondere die Absorption von ultraviolettem und sichtbarem Licht. Die theoretische Berechnung der Farbe organischer Verbindungen läuft immer auf die Ermittlung der möglichen Energiezustände des π -Elektronensystems hinaus. Es fehlt daher nicht an Ansätzen, um dieses Problem zu lösen. Eine der erfolgreichsten Näherungen wurde fast gleichzeitig von KUHN¹⁶, BAYLISS¹⁷ und SIMPSON¹⁸ gefunden und in verschiedenen Instituten¹⁹ weiter ausgebaut. Danach werden die π -Elektronen ähnlich behandelt wie die Leitungselektronen in Metallen. Ihr Aufenthaltsraum ist auch im Falle der Farbmoleküle durch die Geometrie des konjugierten Systems gegeben. Die analytische Lösung der bei der mathematischen Formulierung dieser Vorstellung auftretenden Gleichungen ist oft schwierig oder unmöglich. Daher leisten hierbei Analogierechengeräte vorzügliche Dienste. Wenn es möglich ist, irgendein mechanisches oder elektrisches System zu konstruieren, welches durch dieselben Gleichungen wie das Elektron im Molekül beschrieben wird, so kann man aus Messungen des Verhaltens dieses Systems auf die Energiezustände der π -Elektronen im Molekül schließen. Ein solches System zeigt Abb. 6²⁰. Diese aus Federn und Klötzchen zusammengesetzte Apparatur bildet hier das π -Elektronensystem von Anthrachinon nach. Man erkennt die drei anellierten, zu Rechtecken verformten Ringe und die zwei Carbonylgruppen. Aus den mechanischen Eigenfrequenzen folgen sehr einfach die Energie

¹⁵ H. HARTMANN, *Z. Elektrochem.* 54 (1950) 380.

¹⁶ H. KUHN, *Helv. Chim. Acta* 31 (1948) 1441; *Chimia* 4 (1950) 203; *Experientia* 9 (1953) 41; *Chimia* 9 (1955) 237.

¹⁷ N. S. BAYLISS, *J. Chem. Physics* 16 (1948) 287, 17 (1949) 1353.

¹⁸ W. T. SIMPSON, *J. Chem. Physics* 17 (1949) 1218.

¹⁹ Übersichtsreferat: J. R. PLATT, in *Radiation Biology*, Vol. 3: *Biological Effects of Visible Radiation* (im Erscheinen).

²⁰ H. LADHART, *Helv. Chim. Acta* 36 (1953) 1689. Ein entsprechendes elektrisches Modell wurde von G. KRON, *Physic. Rev.* 67 (1945) 39, 44; *J. Appl. Physics* 16 (1945) 172, angegeben und von H. KUHN, *Chimia* 9 (1955) 237, ein- und zweidimensional auf Probleme der Farbstoffchemie angewendet.

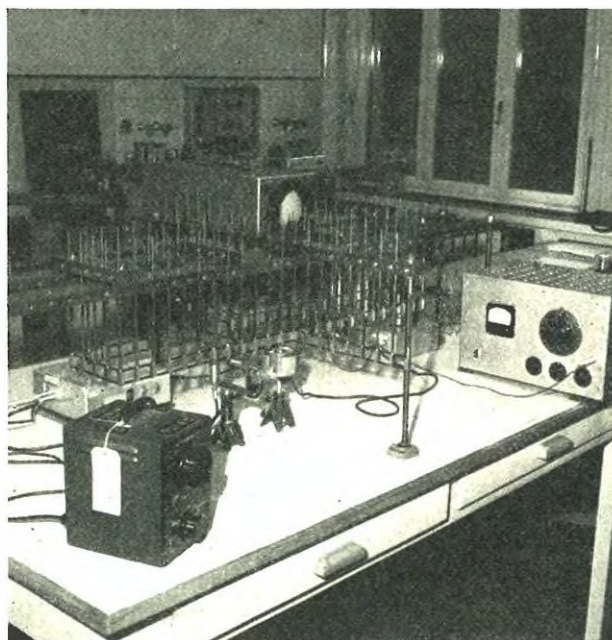


Abb. 6. Mechanisches Analogierechengerät zur Ermittlung der Energiezustände von π -Elektronen

des Grundzustandes und der angeregten Zustände der π -Elektronen dieses Moleküls. Daraus folgt rein theoretisch, daß Anthrachinon bei 272 $m\mu$ und bei 236 $m\mu$ starke Absorptionsbanden aufweisen sollte. Der Vergleich mit dem in Abb. 7 dargestellten, in Lösung gemessenen Absorptionsspektrum des Anthrachinons zeigt, daß diese Voraussage mit guter Näherung zutrifft. Die Theorie ist allerdings noch lange nicht genügend ausgebaut, um in allen Fällen rein rechnerisch die Absorptionseigenschaften auf Grund der chemischen Konstitution mit Bestimmtheit vorzuberechnen.

Dieser Grad der Übereinstimmung ist charakteristisch für den Zustand der Theorie der Moleküleigenschaften. Nur die einfachsten Systeme, das Wasserstoffmolekül und einige andere zweiatomige Moleküle können mit einer der Meßgenauigkeit vergleichbaren Präzision berechnet werden. Die Vernachlässigungen, die man bei größeren Molekülen einzuführen genötigt ist, bedingen vorläufig noch recht spürbare Fehler der theoretischen

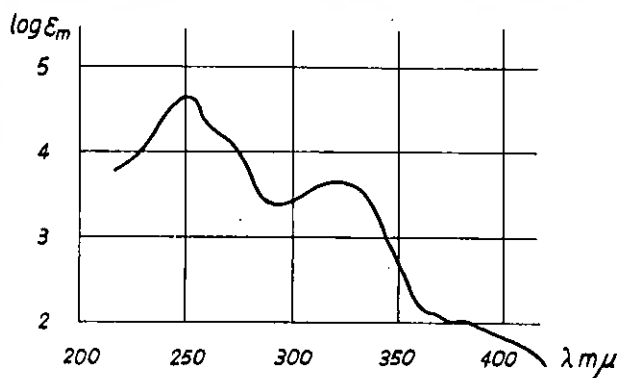


Abb. 7. Absorptionsspektrum von Anthrachinon, gelöst in 1,4-Dioxan. Nach FRIEDEL und ORCHIN, *Ultraviolet Spectra of Aromatic Compounds*, New York 1951

Voraussagen. Immerhin ist zu betonen, daß es viele Fälle gibt, in denen eine theoretische Behandlung mit der heute möglichen Genauigkeit durchaus genügt, um das Wesentliche des Problems zu erfassen. In diesem Sinne darf man einige der von der Chemie gestellten Fragen als vorläufig gelöst betrachten. Andererseits stößt man heute bei der physikalischen Betrachtung von chemischen Vorgängen noch auf mehr unerklärte als aufgeklärte Erscheinungen.

Die Kenntnis und die Methoden der theoretischen Behandlung der physikalischen Vorgänge, welche sich bei den chemischen Reaktionen von Molekülen abspielen, stecken zurzeit noch in ihren Anfängen und, um ein anderes Beispiel herauszugreifen, hat man heute noch mangelhafte Einsicht in die molekularphysikalischen Bedingungen für Löslichkeit oder Unlöslichkeit eines Stoffes. Solche Probleme werden die Molekülphysiker noch geraume Zeit in Atem halten.