

Quantikel-Theorie der chemischen Bindung*

Von KASIMIR FAJANS

University of Michigan, Ann Arbor (Michigan)

Abstract

A. The quanticle theory bases the representation of the electronic structure of substances on physical principles which permit correlation of precise experimental data and yet are sufficiently simple for elementary teaching. In the present chemical literature the following concepts are widely used for a similar purpose.

For typical carbon compounds:

1. Classical single, double and triple valence bonds (V.B.), e.g., $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Cl}$. Main idea: mutual saturation of a definite number of forces emerging from neutral atoms.

2. Complete stable electron groups, mainly octets (O.), resulting for each element from sharing electron pairs (P.) between neighboring atoms, each pair forming a single covalent bond, e.g., $\text{H}:\text{C}::\text{C}:\text{Cl}:$.

For typical salt-like compounds:

3. Electrostatic attraction between oppositely charged rigid ions, preferably of stable noble-gas type structure.

B. The customary approach encounters various difficulties which nowadays are reflected in the application to a growing number of substances of multiple "mesomeric" or "resonance" forms. It is shown in the present article that the main reasons leading to this complexity are:

a) Contrary to the postulate mentioned in 2, shared electrons cannot complete stable electron configurations for each of two bonded atoms.

b) It is inconsistent to use for molecule ions, side by side, classical bonds which are supposed to indicate saturation, and electric charges which can be more or less effectively screened but not saturated.

c) The properties of innumerable substances do not correspond to the concepts 1-3, but could be thought to be intermediate between the properties expected for two or more hypothetical structures compatible with 1-3.

C. Quanticle formulations are based on the following two general principles.

I. The electrons within molecules and crystals can be subdivided, as in atoms, into groups (quanticles) quantized with respect to definite nuclei or cores. The quanticles can consist of various numbers of electrons and be quantized with respect to various numbers of nuclei or cores.

II. The decrease of potential energy accompanying all types of chemical binding is almost completely due to electrostatic forces of attraction and repulsion acting within and between the quanticles and the respective cores, with a negligibly small contribution of magnetic forces.

D. The relation between the concepts 1-3 and the principles I and II is as follows. The shared electron pair constitutes

according to 1 and 2 the covalent bond, $\text{A}:\text{B}$. According to I and II, this type of binding is appropriately expressed by $\text{A}^+(\text{e}^-)_2\text{B}^+$; the quanticle $(\text{e}^-)_2$, quantized with respect to the two cores A^+ and B^+ , represents just one of various types of molecular quantization. When $\text{B}^+ = \text{A}^+$ the bond is nonpolar, i.e., the degree of polarity, p , equals zero.

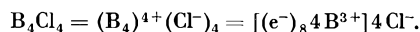
In the case of the binding A^+B^- , there are two quanticles, each quantized with respect to a single nucleus either of A or of B. Neglecting the electronic polarizability of A^+ and B^- , one has the ideal ionic binding of rigid ions with $p = 1$.

Substances with degrees of polarity between 0 and 1 are represented according to c) as hybrids of fractional covalent and ionic character. On the other hand, the quanticle theory assigns a unique quantization to every molecular species. Here the different values of p are due, as has been realized for a long time, to the following physical phenomena: in the case of ionic quantization to the mutual continuous polarization (deformation) of the ions A^+ and B^- ; in the case of the quantization $\text{A}^+(\text{e}^-)_2\text{B}^+$ to a continuous shift of the charge of $(\text{e}^-)_2$ towards the stronger field of the cores A^+ or B^+ .

E. Among the numerous kinds of molecular quanticles, other than $(\text{e}^-)_2$, and their corresponding cores are:

α) Eight-electron quanticle, one core X^{m+} , with m between 4 and 7, besides one or several H^+ , e.g., $\text{H}_3\text{N} = (3\text{H}^+, \text{N}^{5+})(\text{e}^-)_8$.

β) Eight-electron quanticle, cores B^{3+} in



γ) Ten-electron quanticle, two of the cores C^{4+} , N^{5+} or O^{6+} , e.g., $\text{C}_2^{2-} = \text{C}^{4+}(10\text{e}^-)\text{C}^{4+}$ or $\text{CO} = \text{C}^{4+}(10\text{e}^-)\text{O}^{6+}$.

δ) Six-electron quanticle, characteristic of aromatic character, quantized with respect to five, six or seven cores C^{4+} in a homocyclic ring, e.g., $\text{C}_6\text{H}_6 = (\text{e}^-)_6[\text{C}^{4+}(\text{e}^-)_2]_6, 6\text{H}^-$.

F. The quanticle theory bases the interpretation of modern precise data on appropriately selected electron configurations and electric interactions between cores and electrons, without using empirical additive increments for atoms, ions or bonds. For instance, it is not surprising that in chloroacetylene the internuclear distances (in Å) for the classical C-H or C-Cl bonds are not equal to those in chloromethane, since the kinds of quantization and the directions of polarity involved are different: $\text{H}_{1.052}^+(\text{CC})_{1.632}^{2-}\text{Cl}^+$ and $(\text{H}_{1.11})_3\text{C}_{1.782}^{4+}\text{Cl}^-$ respectively.

I. Einleitung

In der heutigen chemischen Literatur wird die Struktur von Molekeln und Kristallen in mannigfaltiger Weise dargestellt. Verschiedene Forscher bevorzugen verschiedene Theorien, um die Struktur einer bestimmten Verbindung wiederzugeben. In vielen Fällen wird ein und dieselbe Molekel sogar vom gleichen Autor durch zwei oder mehrere Formeln dargestellt, weil keine einzelne Formel, die der von ihm gewählten Theorie entspricht,

* Entspricht zum Teil Vorträgen, gehalten im April 1958 an den Universitäten Basel, Fribourg und Zürich und im Mai 1958 vor den Sektionen der Polnischen Chemischen Gesellschaft in Kraków, Łódź, Poznań, Warszawa und Wrocław.

die Eigenschaften der Molekel befriedigend deuten kann. Zudem fassen manche Autoren eine solche Molekel als «mesomer» auf, d.h. als intermediär zwischen den gewählten Grenzformeln, während andere darin ein «Resonanzhybrid» erblicken, in dem ein wellenmechanisches «Phänomen» die Nichtadditivität von Eigenschaften verursacht¹.

Nach der Ansicht des Verfassers ist diese komplexe Situation eine Folge von Schwächen der zwei heute immer noch meist gebrauchten Betrachtungsweisen: der Theorie der klassischen Valenzbindungen (V.B.T. = Valenzbindungstheorie) und der Theorie der gemeinsamen Elektronenpaare, die am Zustandekommen von Bindungen und von vollständigen Oktetten teilnehmen (P.O.T. = Paar-Oktett-Theorie). Im vorliegenden Artikel wird versucht, zu zeigen, daß viele Schwierigkeiten vermieden werden, wenn zur Darstellung der chemischen Bindung das Hauptgewicht auf folgende zwei Punkte gelegt wird: 1. Auf die in Molekeln und Kristallen vorkommenden gequantelten Elektronengruppen. 2. Auf die elektrischen Wirkungen, die innerhalb dieser Gruppen sowie zwischen ihnen und den positiv geladenen Kernen wirksam sind. Für diese Betrachtungsweise wurde die Bezeichnung Quantikel-Theorie (Q.T.)² benutzt.

An einigen charakteristischen Beispielen wird die Grundlage dieser drei * Darstellungsmethoden der che-

mischen Bindung beleuchtet und die Folgerichtigkeit ihrer Anwendungen geprüft. Dafür erweist es sich als notwendig, die Annahme, daß Bindungen durch gemeinsame Elektronenpaare bedingt sind (P.T.) und die mehr spezifische P.O.T., welche die Vollendung von Edelgas-konfigurationen mit einschließt, gesondert zu betrachten. Es ist ja allgemein bekannt, daß viele Ausnahmen zur Oktettregel bestehen. Auch wird die klassische Valenzbindung streng von der Elektronenpaarbindung unterschieden, weil die physikalische Bedeutung dieser zwei Begriffe sich als verschieden erweist.

II. Grundlagen und Schwierigkeiten der Valenzbindungstheorie und Paar-Oktett-Theorie

1. Einfache und mehrfache Valenzbindungen

Die Hauptideen der V.B.T. wurden um 1860 der stöchiometrischen Zusammensetzung von CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 und C_2H_2 angepaßt. Nach der V.B.T. bestehen die chemischen Bindungen in der gegenseitigen Absättigung einer bestimmten Anzahl von Kräften, die von einem neutralen Atom in Richtung seiner nächsten Nachbarn in der Molekel ausgehen. Damit die Anzahl dieser Kräfte für Kohlenstoff in Äthan, Äthylen und Acetylen dieselbe sei, schuf J. LOSCHMIDT³ 1861 die Begriffe der Doppel- und Dreifachbindung zwischen Kohlenstoff-

Tab. I. Darstellung von Äthan, Äthylen und Acetylen durch Valenzbindungen (V.B.), Elektronenpaare und Oktette (P.O.), Elektronenpaare und Rumpfe (P.) sowie durch Quantikeln (Q.)

Formel	V.B.	P.O.	P.	Q.
C_2H_6	$(\text{H}-)_3\text{C}-\text{C}(-\text{H})_3$	$(\text{H}^+)_3\text{C}:\text{C}:(\text{H}^+)_3$	$\begin{array}{c} + \quad + \quad + \\ [\text{H}(\bar{e})_2]_3 \text{C}(\bar{e})_2 \text{C}[(\bar{e})_2 \text{H}]_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} 4+ \quad 4+ \\ (\bar{\text{H}})_3 \text{C}(\bar{e})_2 \text{C}(\bar{\text{H}})_3 \end{array}$
C_2H_4	$(\text{H}-)_2\text{C}=\text{C}(-\text{H})_2$	$(\text{H}^+)_2\text{C}::\text{C}:(\text{H}^+)_2$	$\begin{array}{c} + \quad + \quad + \quad + \\ [\text{H}(\bar{e})_2]_2 \text{C}(\bar{e})_4 \text{C}[(\bar{e})_2 \text{H}]_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} 4+ \quad 4+ \\ (\bar{\text{H}})_2 \text{C}(\bar{e})_4 \text{C}(\bar{\text{H}})_2 \end{array}$
C_2H_2	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	$\text{H}:\text{C}:::\text{C}:\text{H}$	$\begin{array}{c} + \quad + \quad + \quad + \\ \text{H}(\bar{e})_2 \text{C}(\bar{e})_6 \text{C}(\bar{e})_2 \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} 4+ \quad 4+ \quad 4+ \quad 4+ \\ \text{H}, \text{C}(\bar{e})_{10}, \text{C}, \text{H} \end{array}$

* Der zur Verfügung stehende Raum erlaubt es nicht, die Theorie der molekularen Orbitale in gleicher Weise mitzubehandeln. Es wird nur auf einige Gedanken hingewiesen, in bezug auf welche die Quantikeltheorie jener Theorie analog oder von ihr verschieden ist. Siehe auch C. A. COULSON, *Valence*, Clarendon Press, Oxford 1952, und E. HÜCKEL¹.

¹ Siehe z. B. E. HÜCKEL, *Z. Elektrochem.* 61 (1957) 866–90, besonders S. 873.

² Der Ausdruck «Quantikel», erstmals 1943 verwendet, beabsichtigt den Kernpunkt (bestimmte Quantelung) der vom Verfasser (K.F.) und seinen Mitarbeitern seit 1919 entwickelten Ansichten zu betonen. Nur ein Teil der betreffenden Veröffentlichungen kann hier angeführt werden. Zitate für andere Arbeiten sind in den Veröffentlichungen f, i, p zu finden. Siehe auch ^{14b}, ²² *

a) K.F., *Ber. dtsch. chem. Ges.* 53 (1920) 643; 55 (1922) 2826.
b) K.F., *Z. physik. Chem.* 99 (1921) 395.
c) K.F. und G. JOOS, *Z. Physik* 23 (1924) 1.
d) K.F. und C. A. KNORR, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 59 (1926) 249.
e) K.F., *Z. Elektrochem.* 34 (1928) 502.
f) K.F., *Radioelements and Isotopes. Chemical Forces and Optical Properties of Substances*, McGraw-Hill Book Co., New York 1931.
g) K.F. und N. BAUER, *J. Chem. Physics* 10 (1942) 415.
h) K.F., *J. Chem. Physics* 10 (1942) 759, 760, 761.
i) N. BAUER und K.F., *J. Amer. Chem. Soc.* 64 (1942) 3023.
j) K.F., *Detroit Meeting, Amer. Chem. Soc.*, April 1943.
k) K.F. und T. BERLIN, *Physic. Rev.* 63 (1943) 309, 399.

l) T. BERLIN, Dissertation, University of Michigan, 1944; University Microfilms Nr. 1041.
m) K.F., *Amer. Mineralogist* 32 (1947) 97, 100.
n) K.F., *Chem. Eng. News* 27 (1949) 900.
o) Dissertationen, University of Michigan: B. E. COOK (1948), E. ROBBINS jr. (1949), S. Z. LEWIN (1950); University Microfilms Nr. 1171, 2452 bzw. 3525.
p) K.F., in *Physical Methods of Organic Chemistry*, Herausgeber A. WEISSBERGER, Interscience Publishers, 2. Auflage, New York 1949, S. 1162–77. 3. Auflage im Druck.
q) K.F., *Ceram. Age* 54 (1949) 288.
r) K.F., *J. Amer. Chem. Soc.* 72 (1950) 4335.
s) K.F., *J. Physic. Chem.* 55 (1951) 1107.
t) T. BERLIN, *J. Chem. Physics* 19 (1951) 208.
u) Dissertationen, University of Michigan: H. W. HARGOOD (1953), J. H. LA ROCHELLE (1955); University Microfilms Nr. 5039 bzw. 18616.
v) K.F., *The Vortex* 15 (1954) 66.
w) K.F., *Angew. Chem.* 66 (1954) 608.
x) K.F., *Physik. Verh.* 5 (1954) 95.
y) K.F. und S. MATHIAS, siehe S. MATHIAS, *Anais. Acad. Brasil. Ci.* 27 (1955) 479.
z) K.F., *Encyclopedia of Chemistry*, Reinhold Publishing Corporation, New York 1957, S. 763, 803.

³ J. LOSCHMIDT (1861), *Ostwald's Klassiker der Exakten Wissenschaften*, Nr. 190 (1913).

Tab. 2. Verschiedene Formulierungen von Kohlendioxyd, Kohlensäure und Carbonation

Formel	V.B.*	P.O.	P.	Q.
CO ₂	C(=O) ₂	C($\ddot{O}$) ₂	$\overset{4+}{C}[\overset{2+}{(e)}_4\overset{2+}{O}]_2$	$\overset{4+}{C}[\overset{2-}{(O)}_2]$
CO ₃ H ₂	O=C(-O-H) ₂	$\ddot{O}::C(\ddot{O}:H)_2$	$\overset{2+}{O}(\overset{4+}{e})_4\overset{2+}{C}[\overset{2+}{(e)}_2\overset{2+}{O}(\overset{+}{e})_2H]_2$	$\overset{2-}{O}[\overset{4+}{C}(\overline{OH})_2]$
CO ₃ ²⁻	O=C(-O ⁻) ₂	$\ddot{O}::C(\ddot{O}:)_2$	$\overset{4+}{C}[\overset{2+}{(e)}_4\overset{2+}{O}]_3$	$\overset{4+}{C}[\overset{2-}{(O)}_3]$

* Die Abkürzungen haben dieselbe Bedeutung wie in Tabelle 1.

atomen. Die für C₂H₆, C₂H₄ und C₂H₂ resultierenden Formeln sind in vereinfachter Weise in Tabelle 1 in Spalte V.B. angeführt.

2. Gemeinsame Elektronen binden positive Rumpfe

In der Spalte P.O. sind in Tabelle 1 die meist gebräuchlichen Symbole benutzt, nämlich Punkte für die negativen Elektronen und die normalen Zeichen C und H für neutrale Atome. Da jedoch in den P.O.-Formeln neben den besonders hervorgehobenen Elektronen positiv geladene Rumpfe (*kernels*) und nicht neutrale Atome erscheinen, hat LEWIS in seiner ersten Arbeit⁴ über diesen Gegenstand die Rumpfe durch fette Buchstaben dargestellt. Dementsprechend verwendete er z.B. für Äthylen die Formel I.



Leider stellte LEWIS in seinem späteren Buch⁵ alle Formeln wie in Tabelle 1 unter P.O. dar und schrieb (S.149):

«Im allgemeinen dürfen wir annehmen, daß der Zustand der kleinsten Energie dem Zustand der äußersten gegenseitigen Neutralisation der magnetischen Felder entspricht, sofern nicht elektrostatische Kräfte oder möglicherweise andere noch weniger bedeutsame Faktoren mitwirken.»

Im Gegensatz dazu trägt die magnetische Wechselwirkung der Paarung von entgegengesetzten Spins von zwei Wasserstoffatomen nur etwa 2 cal (siehe ²¹, S.142) zur gesamten Energie von 10⁵ cal der Bildung von H₂ bei. Die Abnahme der potentiellen Energie ist zum weitaus größten Teil der elektrostatischen Wirkung zwischen den zwei Kernen und den zwei Elektronen zuzuschreiben.

Wenn somit die klassische Valenzbindung durch ein Elektronenpaar ersetzt wird, ist es ratsam^{2n,q}, die elektrische Natur der bindenden Kräfte klar hervorzuheben und z.B. zu schreiben H₂ = H⁺(e⁻)₂H⁺.

3. Gemeinsame Elektronen gehören nicht vollständig jedem Rumpf an

Den obigen P.O.-Formeln liegt fernerhin das Postulat zugrunde, daß C und H, indem sie Elektronen teilen, isoelektronisch mit Ne und He werden. Dies soll be-

dingt sein durch die von KOSSEL⁶ und LEWIS⁵ den Atomen zugeschriebene Tendenz, stabile Edelgaskonfigurationen zu erreichen.

Tatsächlich bilden Wasserstoff und die Halogene freiwillig einfach geladene Anionen mit aufgefüllten Elektronenschalen. Die Vervollständigung der Oktette von O, N, C und B würde jedoch zunehmend instabile Anionen mit zwei bis fünf negativen Ladungen ergeben^{2h}. Die Idee, daß beide gebundene Atome mit dem nächst höheren Edelgas isoelektronisch werden, bedeutet zudem, daß die Elektronen beiden Atomen gemeinsam und dennoch jedem von ihnen vollständig angehören.

Diese Auffassung kann nicht als sinnvoll angesehen werden, und es ist nicht überraschend, daß sie auch in anderer Hinsicht zu unbefriedigenden Schlüssen führt, wie in den folgenden Abschnitten gezeigt wird.

Um die mit der P.O.T. verbundenen irreführenden Auffassungen zu vermeiden, sind in Tabelle 1 unter P. (Paare) Formeln angegeben, welche betonen, daß die gemeinsamen Elektronen positiv geladene Rumpfe und nicht neutrale Atome binden. Dabei soll das Postulat, daß diese Elektronen an der Vervollständigung von Edelgasschalen teilnehmen, nicht zum Ausdruck gebracht werden.

4. Unvereinbarkeit von Valenzbindungen mit elektrischen Ladungen

Der Begriff der Doppelbindung wird auch auf andere Kombinationen als zwei Kohlenstoffatome angewendet. Tabelle 2 enthält unter V.B. Formulierungen der neutralen Molekeln CO₂ und CO₃H₂.

Diese Formeln sind in bezug auf die Abzählung der Valenzen einwandfrei. Jedoch hat die durch die Doppelbindung angezeigte Reaktionsfähigkeit des Kohlendioxyds einen anderen Charakter als die des Äthylens. Tatsächlich addiert CO₂ in alkalischer Lösung oder bei der Reaktion mit festem CaO das negativ geladene Ion O²⁻, wobei das komplexe Ion CO₃²⁻ gebildet wird. Elektrische Ladungen und Ionen sind den Ideen, welche der klassischen Valenztheorie zugrunde liegen, ganz fremd. Deshalb sind Valenzbindungen zur Darstellung z.B. von kristallinischem Natriumchlorid oder Calciumoxyd allgemein aufgegeben worden, und deren Struktur kann angemessen ausgedrückt werden durch [Na⁺, Cl⁻]_n und [Ca²⁺, O²⁻]_n. Die Anzahl der nächsten Nachbarn im Kristall (sechs für NaCl und CaO) hat hier nichts zu tun mit der «Wertigkeit» der neutralen Atome. Die Ladungen der Ionen werden nicht abgesättigt, sondern mehr oder weniger wirksam abgeschirmt. Dasselbe gilt für die Kräfte zwischen den Ionen in Calcit [Ca²⁺, CO₃²⁻]_n.

⁵ G.N.LEWIS, *Valence*, The Chemical Catalog Company, New York 1923.

⁶ W.KOSSEL, *Ann. Physik* 49 (1916) 229.

⁴ G.N.LEWIS, *J. Amer. Chem. Soc.* 33 (1916) 762.

Für die interne Struktur von CO_3^{2-} wird von vielen Autoren die in Tabelle 2 unter V.B. angegebene Formel benutzt. Da in Calcit jedem Sauerstoff zwei Ca^{2+} benachbart sind, bedeutet diese Formel, daß auf der einen Seite von O^- eine Valenz durch eine Valenz des neutralen Kohlenstoffs abgesättigt wird, während auf der andern Seite von O^- die zweite Sauerstoffvalenz als überschüssige negative Ladung erscheint, die durch zwei Ca^{2+} abgeschirmt wird. Dieses verwirrende Bild ist eine Folge der Vermischung zweier unvereinbarer Bindungsprinzipien^{2a}. Deshalb sollte die Verwendung der Valenzbindungen für die interne Struktur von komplexen Ionen aus ähnlichen Gründen aufgegeben werden, wie dies für deren externe Betätigung bereits allgemein geschehen ist.

5. Unrichtige Symmetrie und «Mesomerie»

Da die V.B.-Formel des Carbonations in Tabelle 2 in sich widerspruchsvoll ist (Abschnitt II, 4), braucht man sich nicht zu wundern, daß die in ihr erscheinende Verschiedenheit des doppelt gebundenen O von den zwei O^- der experimentell erwiesenen Gleichwertigkeit aller drei Sauerstoffe widerspricht. Eine unrichtige Symmetrie für CO_3^{2-} zeigt auch die für dieses Ion in Spalte P.O. angegebene Formel, der die Vorstellung zugrunde liegt, daß die Oktette aller O sowie dasjenige von C durch die gemeinsamen Elektronen komplettiert werden. Die Mängel dieser Vorstellung (Abschnitt II, 3) der P.O.T. sind hier für den Widerspruch mit der Erfahrung verantwortlich. In der Tat enthalten die Formeln der Kolonne P (Tabelle 2), welche von dieser Annahme frei sind, drei gleichwertige $\text{C}^{4+}(\text{e}^-)_4\text{O}^{2-}$ -Bindungen in CO_3^{2-} und zwei solche Bindungen in CO_2 .

Allerdings muß festgestellt werden, daß bei den P.-Formeln der Tabellen 1 und 2 nur C^{4+} Edelgastypus aufweist, während dies für H^+ in beiden Tabellen und O^{2+} in Tabelle 2 nicht der Fall ist. Es kann erst im Abschnitt IV gezeigt werden, wie man auf Grund der Quantikelttheorie zu einer einheitlichen Darstellung gelangt. Hier muß jedoch erwähnt werden, daß man auch im Rahmen der V.B.T. und P.O.T. die unrichtige Symmetrie der Formeln für das Carbonation zu umgehen sucht, indem dieses Ion durch je drei solche Formeln mit verschiedener Lage der Bindungen $\text{O}=\text{C}$ oder $\text{O}::\text{C}$ dargestellt wird⁷, wobei man von Mesomerie, Resonanzstrukturen oder mesomeren Strichbildern¹ spricht. Da wir jedoch jede einzelne dieser Formeln, unabhängig vom Grad ihrer Symmetrie, als wenig sinnvoll ansehen, kann keine Verbesserung dadurch erreicht werden, daß man sie mehrmals hinschreibt.

6. Elektronenmangel und unrichtige Polarität

Die V.B.T. ist um 1860 der Zusammensetzung der einfachsten Kohlenwasserstoffe angepaßt worden. Erst sechzig Jahre später kam es zum Vorschein⁸, daß die Prinzipien der Theorie für das einfachste Hydrid des nächsten Nachbarn von Kohlenstoff im periodischen System, nämlich für B_2H_6 versagen. Die Schwierigkeiten, auf welche die V.B.T. als auch die P.O.T. bei dieser und zum Teil auch bei zwei anderen einfachen Borverbindungen stößt, seien anhand der Tabelle 3 besprochen.

Die V.B.-Formel von BF_3 zeigt die Dreiwertigkeit von Bor. In der entsprechenden P.O.-Formel IIb wird das neonähnliche Oktett des Boratoms nicht vollendet. Dieses Versagen der Oktettregel wird als «Elektronenmangel» (*electron deficiency*) der Molekel bezeichnet. Eine V.B.-Formel für BF_4^- läßt sich mit seiner überschüssigen Ladung nicht vereinbaren (Abschnitt II, 4). Dennoch wird die Formel $\text{B}^-(\text{F})_4$ gebraucht (Note⁷, S. 110), in welcher B vierwertig oder sogar fünfwertig erscheint, wenn die überschüssige Ladung als einer Valenz gleichwertig betrachtet wird. Das stabile Oktett, welches Bor in der P.O.-Formel IIIb angeblich besitzt, ist aus den in Abschnitt II, 3 erwähnten Gründen nur scheinbar. Zudem wird in

Tab. 3. Verschiedene Formulierungen von Bortrifluorid, Tetrafluorboratanion und Diboran

Nr.	Formel	V.B.*	P.O.	Q.	Gestalt Abst. (Å) ²²
		a	b	c	
II	BF_3			$\text{F}^- \quad \text{F}^-$ B^{3+} F^-	eben B-F: 1,295
III	BF_4^-	unvereinbar		F^- $\text{F}^- \quad \text{B}^{3+} \quad \text{F}^-$ F^-	tetraedrisch B-F: 1,43
IV	B_2H_6			$\text{H}^- \quad \text{H}^- \quad \text{H}^-$ $\text{B}^{3+} \quad \text{B}^{3+}$ $\text{H}^- \quad \text{H}^- \quad \text{H}^-$	2 unregelmäßige Tetraeder ^a H-B: 1,19 ^b H-B: 1,33

* Abkürzungen haben dieselbe Bedeutung wie in Tabelle 1.

^aH = Endwasserstoff, ^bH = Brückenwasserstoff.

⁷ Vgl. z. B. K. SYRKIN und M. E. DYATKINA, *Structure of Molecules and the Chemical Bond*, Butterworths Scientific Publications, London 1950, S. 182.

⁸ W. DILTHEY, *Z. angew. Chem.* 34 (1921) 596.

beiden Formeln die negative Überschußladung des komplexen Ions dem Bor zugeschrieben (in der P.O.-Formel als «formale» Ladung), während Fluor neutral bleibt. Das steht im Widerspruch mit der relativen Stellung der beiden Elemente im periodischen System.

Für B_2H_6 ist die Lage der Kerne in seiner experimentell gesicherten Brückenstruktur⁹ in den Formeln IV a–c schematisch dargestellt. Nach der V.B.T. sollten die drei Valenzen des B in BH_3 ebenso vollständig abgesättigt sein wie in BF_3 . Auf Grund der von der P.O.T. erwarteten Oktettbildung besteht der «Elektronenmangel» des BF_3 auch in B_2H_6 . Dabei bleibt die Natur der Bindung zwischen den zwei BH_3 in Formel IV b ebenso fraglich wie in Formel IV a.

Es ist deshalb nicht überraschend, daß bereits bis 1936 wenigstens 16 auf der V.B.T. oder P.O.T. basierende Vorschläge gemacht worden sind, um diese Schwierigkeiten zu überwinden¹⁰. Nach dem Aufkommen der Resonanztheorie wurden viele weitere Möglichkeiten diskutiert, ohne daß eine allgemein anerkannte Lösung gefunden worden ist (Note⁷, S. 395–7).

Wenn man nun die oben diskutierten Unvollkommenheiten der V.B.T. und P.O.T. vermeidet und die elektrische Natur der bindenden Kräfte und die durch diese verursachten Polarisationserscheinungen konsequent berücksichtigt, können für alle obenerwähnten Verbindungen passende Elektronenkonfigurationen gefunden werden.

III. Prinzipien der Quantikelttheorie

1. Quantisierung

Die Q.T. betont, daß bei der elektrischen Wechselwirkung zwischen Atomen, Ionen und Molekeln die Abstoßung zwischen den Kernen durch die Anziehung zwischen Elektronen und Kernen überwunden wird. Die Bindung im NaCl-Kristall unterscheidet sich von der in der unpolaren H_2 -Molekel nicht durch die Art der Kräfte, sondern durch den Typus der Quantisierung der Elektronen.

Es wird angenommen, daß sowohl im NaCl-Kristall als auch in dessen Dampfmolekel Na^{11+} und 10 Elektronen das positiv geladene neonähnliche Ion (Na^{11+})^{12,28} bilden, während Cl^{17+} und 18 Elektronen das negativ geladene argonähnliche Ion (Cl^{17+})^{12,28,38} geben. Man sagt, daß diese Elektronengruppen in bezug auf einen einzelnen Kern quantisiert sind und daß sie atomare Orbitale besetzen. In $H_2 = H^+(e^-)_2H^+$ haben jedoch die H-Atome ihre Individualität verloren. Die beiden Elektronen sind bezüglich beider Kerne quantisiert, und sie besetzen molekulare Orbitale¹¹. Dabei wird nicht vorausgesetzt, daß die gemeinsamen Elektronen für jedes

der beiden Atome eine heliumähnliche Valenzschale vollenden. Vielmehr wird die Elektronenkonfiguration der gesamten Molekel mit einem Heliumatom $He = (He^{2+})^{12}$ verglichen, dessen doppelte Kernladung als in zwei einfache Ladungen aufgespalten gedacht ist. Das Elektronenpaar in H_2 stellt also eine molekulare Quantikel dar, während die Na^+Cl^- -Dampfmolekel aus zwei atomaren Quantikeln besteht.

Eine Quantikel ist definiert²⁹ als eine Gruppe von Elektronen, die bezüglich des Feldes von bestimmten Kernen oder Atomrümpfen quantisiert ist und die für sich oder zusammen mit den entsprechenden Kernen bei intra- und intermolekularen Veränderungen individuelles Verhalten zeigt¹². Dementsprechend betont die Quantikelttheorie der chemischen Bindung besonders die anziehenden und abstoßenden elektrischen Wirkungen innerhalb und zwischen quantisierten Elektronengruppen und den dazugehörigen Kernen. Magnetische Wirkungen tragen auch zum Verständnis des Verhaltens von Substanzen bei, wenn auch deren Beitrag zur Bindungsenergie unbedeutend ist (Abschnitt II, 2).

2. Grad der Polarität

Die Formeln Na^+Cl^- für die Molekel und $[Na^+, Cl^-]_n$ für den Kristall von Natriumchlorid stellen in erster Linie die Quanten- oder Elektronenkonfiguration dar. Aus dieser und den Deformations- oder Polarisationserscheinungen beider Ionen und deren Anordnung ergibt sich dann auch der Grad der Polarität der Bindungen. Der Polaritätsgrad p in der Richtung $X^+ \rightarrow Y^-$ ist durch Gleichung (1) definiert^{2e}:

$$p = \mu / (e \cdot r). \quad (1)$$

Dabei bedeutet μ das tatsächliche Dipolmoment in dieser Richtung, e die Ladung der freien Ionen und r deren Kernabstand. Für zweiatomige Molekeln kann p aus den experimentellen Werten für μ und r erhalten werden und ist um so kleiner, je größer die gegenseitige Polarisierung der Ionen ist. Für edelgasähnliche Ionen ist die Polarisierung um so ausgesprochener, je stärker das Feld des polarisierenden Ions, d.h. je größer seine Ladung und je kleiner seine Dimensionen und je größer die Polarisierbarkeit des polarisierten Ions¹³. Für nichtedelgasähnliche Kationen sind die Polarisationserscheinungen stark beeinflusst durch die gegenseitige Durchdringung ihrer Elektronensysteme mit denen der beteiligten Anionen oder neutralen Molekeln.

¹² Bei einer strengen Anwendung dieser Definition auf die Molekel $Li_2 = Li^+(e^-)_2Li^+ = {}^1(Li^{3+})(e^-)_2(Li^{3+})^{12}$ sind als Quantikeln die drei individuellen Elektronengruppen ¹², (e^-)₂ und ¹² zu betrachten. Doch sollte kein Mißverständnis entstehen, wenn von der Quantikel Li^+ gesprochen wird, wobei der Kern Li^{3+} , bezüglich dessen die zwei ¹² Elektronen quantisiert sind, in diesen Begriff miteingeschlossen wird (siehe auch Abschnitt IV, 2).

¹³ L. PAULING, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca (N.Y.) 1939, betrachtet die Größen p und $(1-p)$ als angenäherte Masse für den relativen Beitrag der ionischen bzw. der kovalenten Struktur eines Resonanzhybrids.

⁹ Vgl. z.B. a) R. P. BELL und H. C. LONGUET-HIGGINS, *Proc. Roy. Soc. 183 A* (1945) 357; b) K. HEDBERG und V. SCHOMAKER, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 1482.

¹⁰ Vgl. den Bericht von E. WIBERG, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 69 (1936) 2816.

¹¹ R. S. MULLIKEN, *Physic. Rev.* 41 (1932) 49.

Unter den experimentell bekannten Werten von p für Dampfmolekeln von Alkalihalogeniden^{14a}, die auch theoretisch halbquantitativ behandelt werden können^{2z, 14b}, ist derjenige für KCl (0,82) am größten, derjenige für LiI (0,54) am kleinsten. Der höchste Polarisierungsgrad ist für NaF (0,8_g) zu erwarten, während der erheblich niedrigere Wert für CsF (0,70) der Deformation des leicht polarisierbaren Cs⁺ im starken Feld von F⁻ zuzuschreiben ist. Für TlF und TlCl, in welchen Tl⁺ mit zwanzig Außenelektronen sowohl sehr leicht polarisierbar ist als auch stark polarisierend wirkt, weist p die Werte 0,422 bzw. 0,373 auf¹⁵. Bei den Halogenwasserstoffen nimmt p mit zunehmender Polarisierbarkeit des Halogenions von 0,44 für HF bis 0,05 für HI ab.

3. Gegenseitige Polarisation von Ionen

In komplexen Ionen oder in Kristallen, in denen das Dipolmoment in einer gegebenen Richtung nicht direkt gemessen werden kann, ist es oft möglich, das Ausmaß der Polarisation mit Hilfe der Molrefraktion R abzuschätzen.

Letztere ist ein Maß für die elektronische Polarisierbarkeit von Atomen, Ionen oder Molekeln, d. h. für die Lockerheit ihrer Elektronensysteme. Im Feld von Kationen wird das Elektronensystem von Anionen oder Molekeln verfestigt (d. h. R nimmt ab), während das Elektronensystem von Kationen und Molekeln im Feld von Anionen aufgelockert wird^{2c}. Die Verfestigung ist besonders ausgesprochen beim sehr leicht polarisierbaren H⁻, dessen Molrefraktion für den freien Gaszustand $R = 37 \text{ cm}^3/\text{g-Ion}$ (für $\lambda = \infty$), in $[\text{K}^+, \text{H}^-]_n$ auf den viel kleineren Wert 5,1 und in $[\text{Na}^+, \text{H}^-]_n$ sogar auf 4,4, beide für die D-Linie, reduziert wird^{2n, p}.

Der Bindungscharakter in solchen Alkalihydriden mit Steinsalzstruktur ist eingehend für LiH diskutiert worden. Obwohl Li⁺ und H⁻ nur zwei Valenzelektronen besitzen, konnte die Frage, ob die Bindung mehr einem ionischen oder kovalenten Charakter entspricht, weder auf Grund von experimenteller Röntgenstrahlstreuung¹⁶, noch durch wellenmechanische Rechnungen¹⁷ der Klärung nähergebracht werden. Das Verhalten dieser Substanzen läßt sich jedoch auf Grund der folgenden Quantikelauffassung verstehen^{18a}: Die Quantenkonfiguration (Quantelung) $\text{H}^- = (\text{H}^+)^{12}$ des freien gasförmigen Anions tritt unverändert sowohl im Kristall als auch im Grundzustand der Dampfmolekel der Alkalihydride auf; die ausgesprochenen Änderungen des Zustandes des H⁻ im Feld von Kationen bestehen lediglich in einer

kontinuierlichen Verfestigung und Deformation seiner Elektronenhülle.

4. Stabilisierung von Elektronenkonfigurationen

Die Stabilisierung gewisser Elektronenkonfigurationen durch ein benachbartes elektrisches Feld ist von besonderer Wichtigkeit für das Verständnis der Elektronenstruktur vieler Substanzen^{2b}. Die neonähnlichen Anionen O²⁻, N³⁻ und C⁴⁻ sind im freien Gaszustand instabil, O²⁻ z. B. würde in e⁻ und das stabile O⁻ dissoziieren¹⁹.

Somit bedeutet die Stabilität der Elektronenstruktur $[\text{Ca}^{2+}, \text{O}^{2-}]_n$, daß die Abstoßung zwischen O⁻ und e⁻ im verfestigenden Feld von Ca²⁺ überwunden wird und daß dadurch die Quantenkonfiguration $\text{O}^{2-} = (\text{O}^{8+})^{12g}$ stabilisiert worden ist^{2h, 19b}. Während O²⁻ schon durch das relativ schwache Feld von 2 Cs⁺ stabilisiert werden kann, ist mindestens das Feld von 2 Be²⁺ oder 4/3 Al³⁺ notwendig, um C⁴⁻ in den kristallinen Carbiden $[(\text{Be}^{2+})_2, \text{C}^{4-}]_n$ und $[(\text{Al}^{3+})_4, (\text{C}^{4-})_3]_n$ zu stabilisieren^{2q}.

Da das Feld des Kations die Stabilität der Quantikel O²⁻ bedingt, ist es verständlich, daß der Zustand von O²⁻ von der Stärke dieses Feldes abhängt. In der Tat nimmt die Polarisierbarkeit (Lockerheit der Elektronenhülle) von O²⁻ mit steigender Feldstärke der benachbarten positiven Ionen ab. Dies kann man ersehen, wenn man von der Molrefraktion von Sauerstoffverbindungen die entsprechenden Werte (in cm³/g-Ion, D-Linie) der gasförmigen Kationen abzieht.

Aus den Refraktionen^{2g, 20} für Sr²⁺ (2,58), Ca²⁺ (1,40), Si⁴⁺ (0,12), S⁶⁺ (0,08) folgen für O²⁻ in den angegebenen kristallinen Verbindungen die eingeklammerten Werte^{2e, 20}: Sr²⁺O²⁻ (6,81), Ca²⁺O²⁻ (6,03), Si⁴⁺(O²⁻)₄(Sr²⁺)₂ (4,67), S⁶⁺(O²⁻)₄Sr²⁺ (3,41). In der gewählten Reihenfolge nimmt die Refraktion eines O²⁻ von 6,81 bis 3,41 ab. Dies entspricht der Zunahme der verfestigenden Wirkung der Kationen von Sr²⁺ zum kleineren Ca²⁺, und weiter zum kombinierten Feld von Si⁴⁺ mit Sr²⁺ und schließlich zum stärksten Feld von S⁶⁺ mit Sr²⁺. Dieser Vergleich kann zugleich als eine Stütze für die den komplexen Anionen zugeschriebene Quantelung Si⁴⁺(O²⁻)₄ und S⁶⁺(O²⁻)₄ dienen.

Es verdient in diesem Zusammenhang erwähnt zu werden, daß neuerdings²¹ wieder die Frage aufgeworfen worden ist, ob es angemessener ist, die Bindung innerhalb des analogen Ions PO₄³⁻ als «ionisch» oder «kovalent» anzusehen. Es ist dabei jedoch nicht berücksichtigt worden, daß, z. B. in der Formel S⁶⁺(O²⁻)₄, die Symbole S⁶⁺ und O²⁻ lediglich die Quantelung der Bestandteile angeben. Aus dieser Formel und der Deformierbarkeit der Elektronenhüllen folgt mit Notwendigkeit, daß die Hülle von O²⁻ stark zum S⁶⁺ herübergezogen wird. Es ist deshalb in diesem Fall ebensowenig berechtigt, auf Grund der räumlichen Verteilung der Elektronen und ähnlicher Kriterien die kovalente Bindung A^{m+}(e⁻)_xBⁿ⁺ der Bindung A^{m+}B^{(x-n)-} zwischen polarisierten Ionen vorzuziehen, wie dies für LiH zutrifft (siehe Abschnitt III, 3).

^{14a} C. H. TOWNES *et al.*, *Physic. Rev.* 96 (1954) 629; ^b B. LAKATOS, *Z. Elektrochem.* 61 (1957) 944.

^{15a} A. H. BARRETT und M. MANDEL, *Physic. Rev.* 109 (1958) 1572; ^b H. G. BENNEWITZ und G. GRÄFF, Quantum Chemistry Group, Uppsala University, *Acta Valadalensia* 1958, 84.

^{16a} J. M. BIJVOET und K. LONSDALE, *Philos. Mag.* 44 (1953) 206; ^b I. WALLER und S. O. LUNDQVIST, *Ark. Fysik* 7 (1954) 121.

^{17a} S. O. LUNDQVIST, *Ark. Fysik* 8 (1954) 177; ^b P. O. LÖWDIN, *Advances in Physics* 5 (1956) 1.

^{18a} Siehe z. B. den Vergleich der Kernabstände zwischen kristallinen Alkalihydriden und Fluoriden [K. F., *J. Chem. Physics* 9 (1941) 281] und zwischen Dampfmolekeln im Grund- und angeregten Zustand^{2x}; ^b K. F., ebenda, S. 378; ^c K. F., *Z. Kristallogr.* 61 (1925) 18, 66 (1928) 321.

^{19a} J. E. MAYER und M. MCC MALTBY, *Z. Physik* 75 (1932) 748; ^b D. T. VIER und J. E. MAYER, *J. Chem. Physics* 12 (1944) 28; ^c J. YAMASHITA und M. KOJIMA, *J. Physic. Soc. Japan* 7 (1952) 261; ^d R. E. WATSON, *Physic. Rev.* 111 (1958) 1108.

²⁰ K. F. und N. J. KREIDL, *J. Amer. Ceramic Soc.* 31 (1948) 105.

²¹ Siehe z. B. J. R. VAN WAZER *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 2719.

5. Intramolekulare Winkel, Kernabstände und Polarisierbarkeit

a) Allgemeines

Der Ausgangspunkt der klassischen Stereochemie war das Postulat von VAN 'T HOFF und LE BEL (1874), wonach die vier Valenzen des Kohlenstoffatoms gegen die Ecken eines regulären Tetraeders gerichtet sind. Diese Idee der gerichteten Valenzen erscheint in verschiedenen Formen auch in den modernen Elektronentheorien (Note 7, S. 72 ff.)^{21*}.

Eine ganz andere Betrachtungsweise stammt von KOSSEL⁶, der die Abhängigkeit der Energie von Molekeln und Komplexionen von der geometrischen Anordnung ihrer Komponenten, nämlich von kreis- oder kugelförmigen starren, negativen Ionen um ein zentrales positives Ion abschätzte. Indem KOSSEL nur die anziehenden und abstoßenden Kräfte zwischen den überschüssigen Ladungen der Komponenten berücksichtigt hatte, fand er, daß das Minimum der potentiellen Energie für die folgenden Anordnungen von n gleichen negativen Ionen erreicht wird: linear (für $n = 2$), dreieckig (3), tetraedisch (4), oktaedrisch (6). Da die anziehende Kraft eines zentralen kugelförmigen Kations nach allen Richtungen gleich stark wirkt, ist für die Gestalt der Molekel oder des Komplexions die Anzahl n der sich gegenseitig abstoßenden Anionen entscheidend.

Diese Ergebnisse können zu dem Prinzip verallgemeinert werden²²: Das Minimum der potentiellen Energie wird dann erreicht, wenn Teilchen entgegengesetzten Vorzeichens so nahe wie möglich aneinander kommen und Teilchen gleichen Vorzeichens sich so weit als möglich voneinander entfernen. Es folgt daraus, daß die obigen geometrischen Aussagen ihre Gültigkeit behalten, wenn die äußeren Anionen durch das zentrale Kation alle in gleicher Weise polarisiert (deformiert) werden und das Kation als praktisch starr angesehen werden kann. Der Effekt der Polarisation besteht dann lediglich in einer Abnahme der effektiven Ladung der einzelnen Partikel um den Faktor p , der in Gleichung (1) als Grad der Polarität in der Richtung Kation $\rightarrow$ Anion definiert wurde. Doch lassen sich auf Grund des erwähnten Prinzips, welches Kraftwirkungen zwischen elektrischen Ladungen in den Vordergrund stellt, auch viel kompliziertere Fälle dem Verständnis näherbringen, auch solche, in welchen die ein Kation umgebenden Anionen nicht alle das gleiche Verhalten zeigen oder die Polarisierbarkeit des Kations selbst nicht vernachlässigbar ist. Unter den unzähligen Beispielen seien hier einige Schwefelverbindungen gewählt.

b) Schwefeldioxyd und Sulfurylfluorid

In der Struktur $\text{SO}_3 = \text{S}^{6+}(\text{O}^{2-})_3$ kann das zentrale S^{6+} als praktisch starr angesehen werden, während O^{2-} sehr stark polarisiert ist (Abschnitt III, 4).

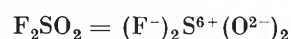
²¹ * G. H. STEWART und H. EYRING, *J. Chem. Educat.* 35 (1958) 550.

Im Einklang mit den Betrachtungen in Abschnitt III, 5 a hat SO_3 eine ebene symmetrische Gestalt, d. h. die drei Winkel OSO betragen 120° , wie es auch im Falle von starren Anionen zu erwarten wäre (siehe Schema VI). Dementsprechend befindet sich

	V (e) ₂	VI O ²⁻	VII O ²⁻
	S ⁶⁺ O ²⁻ O ²⁻	S ⁶⁺ O ²⁻ O ²⁻	O ²⁻ S ⁶⁺ O ²⁻ O ²⁻
< OSO (°)	119,3 ± 0,2	120	109,47
Abstand S-O (Å)	1,432	1,43 ± 0,02	1,50

im $\text{SO}_4^{2-} = \text{S}^{6+}(\text{O}^{2-})_4$ der Schwefel in der Mitte eines Tetraeders (VII) und der Abstand S-O (1,50 Å) in K_2SO_4 ist größer als in SO_3 (1,43 Å)²² wegen der stärkeren Abstoßung zwischen der größeren Zahl von O^{2-} .

Es soll nun gezeigt werden, inwieweit diese einfachen Gesichtspunkte genügen, um die intramolekularen Winkel in dem weniger symmetrischen



zu deuten, in welchem S sich innerhalb eines irregulären Tetraeders befindet (Tabelle 4).

Tab. 4. Strukturelle Analogie und Unterschiede zwischen $(\text{e}^-)_2$ und O^{2-} im Felde von S^{6+}

Formel	Quantikeln	Abstand (Å)		Winkel (°)		
		S-F	S-O	FSF	OSO	FSO
F_2SO	$(\text{F}^-)_2 \text{S}^{6+} \text{O}^{2-}$ $(\text{e}^-)_2$	1,585 ± 1	1,412 1	92,8 ± 1	-	106,8 1
F_2SO_2	$(\text{F}^-)_2 \text{S}^{6+} \text{O}^{2-}$ O^{2-}	1,530 ± 3	1,405 3	96,1 ± 2	124,0 2	108,3 3

Der Winkel OSO ($124,0^\circ$) ist erheblich größer als FSF ($96,1^\circ$), und dies wäre für starre Ionen* ohne weiteres zu erwarten, da die Abstoßung zwischen den zwei doppelt geladenen O^{2-} stärker ist als zwischen den zwei F^- . Dementsprechend liegt der Wert für die vier Winkel $\text{F-S}^{6+}\text{O}^{2-}$ ($108,3^\circ$) zwischen den zwei anderen Werten.

c) Schwefeldioxyd und Schwefeltrioxyd

SO_2 und SO_3 haben einen innerhalb der jetzigen Unsicherheiten gleichen Abstand S-O (siehe Schemata V und VI). Der Winkel OSO ist in SO_2 (man findet²² dafür Werte zwischen $119,03^\circ$ und $119,536^\circ$) nur etwas kleiner als in SO_3 . Formuliert man SO_2 als $\text{S}^{4+}(\text{O}^{2-})_2$, so würde man für starre Ionen eine lineare Struktur erwarten^{22*}. Berücksichtigt man jedoch, daß in $\text{S}^{4+} = (\text{S}^{6+})^3 2$ die Elek-

* Für eine genauere Betrachtung müßte berücksichtigt werden, daß der Unterschied in der Polarisierbarkeit von O^{2-} und F^- die Ladungsdichte in den verschiedenen Richtungen in komplizierter Weise beeinflusst.

²² *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*. Special Publication No. 11, The Chemical Society, London 1958. Diesem Sammelwerk sind auch einige andere geometrische Daten entnommen worden.

²² * K. FAJANS, *Chemical Binding Forces*, vervielfältigte Seminar-aufzeichnungen, Shell Development Company, Emeryville (Calif.) 1953. Enthält zahlreiche Quantikelformulierungen.

tronen 3^2 eine erhebliche Polarisierbarkeit haben (Molrefraktion etwa $4,5 \text{ cm}^3$), so kann man einsehen, warum die gewinkelte Gestalt von SO_2 offenbar eine tiefere Energie hat als die lineare. Durch Wegschiebung des äußersten $(e^-)_2$ können die zwei O^{2-} näher und an die weniger wirksam abgeschirmte positive Ladung von S^{6+} heranrücken, als dies bei einem kugelförmigen S^{4+} der Fall wäre. Ihrerseits bringt die Abstoßung, welche von $(e^-)_2$ auf die zwei O^{2-} ausgeübt wird, letztere aus der linearen Anordnung mit S^{6+} heraus. Man gelangt so zu den analogen Formeln $(e^-)_2 \text{S}^{6+} (\text{O}^{2-})_2$ und $\text{O}^{2-} \text{S}^{6+} (\text{O}^{2-})_2$ und den Schemata V und VI.

Die nahe Übereinstimmung in der Feldwirkung, welche hier $(e^-)_2$ und O^{2-} auf die anderen zwei O^{2-} ausüben, ist infolge der vielfältigen maßgebenden Faktoren schwer in quantitativer Hinsicht zu deuten²³. Dennoch kann diese Tatsache als Ausgangspunkt für zahlreiche analoge Vergleiche dienen, wofür ein paar Beispiele unter d) und e) angeführt sind.

d) Thionylfluorid und Sulfurylfluorid

Für die in Tabelle 4 angegebenen Werte der Kernabstände und Winkel in diesen zwei Molekeln wird eine große Genauigkeit beansprucht. Während im F_2SO_2 der Schwefelkern sich innerhalb eines irregulären Tetraeders befindet^{24a}, bildet er in F_2SO eine der vier Ecken eines solchen^{24b}.

Die deutlichen, wenn auch kleinen, geometrischen Unterschiede zwischen F_2SO und F_2SO_2 können dem Sinne (Vorzeichen) nach in erster Annäherung folgendermaßen gedeutet werden. Man vernachlässigt die Polarisierbarkeit von S^{6+} , O^{2-} und F^- und trägt derjenigen von $\text{S}^{4+} = \text{S}^{6+} (e^-)_2$ in ähnlicher Weise Rechnung, wie dies im Schema V für SO_2 angedeutet ist: der elektrische Schwerpunkt von $(e^-)_2$ wird, infolge der Abstoßung durch die übrigen Anionen, vom Schwefelrumpf weggeschoben.

Man ersieht, daß beim Übergang von F_2SO_2 zu F_2SO der Ersatz von O^{2-} durch $(e^-)_2$ eine Verkleinerung des Winkels FSF um $3,3^\circ$, von FSO um $1,5^\circ$ bedingt. Es folgt, daß F^- stärker abgestoßen wird durch $(e^-)_2$ im F_2SO als durch O^{2-} im F_2SO_2 . Da nun der Winkel OSO in SO_2 um etwa $0,5^\circ$ kleiner ist als in SO_3 , wird offenbar auch O^{2-} stärker vom $(e^-)_2$ als von einem anderen O^{2-} abgestoßen, wenn diese negativen Gruppen sich im Felde von S^{6+} befinden. Diese stärkere Abstoßung trägt auch dazu bei, daß in F_2SO der Abstand S-F größer (um $0,055 \pm 0,004 \text{ \AA}$) ist als in F_2SO_2 . Doch ist für die Betrachtung der Abstände auch ein anderer Gesichtspunkt zu berücksichtigen. Da das Elektronenpaar 3^2 wohl sicherlich eine stärkere abschirmende * Wirkung auf die Ladung von S^{6+} ausübt als ein an das letztere gebundene O^{2-} , kann man auch aus diesem Grunde erwarten, daß im F_2SO die auf F^- ausgeübte Anziehung schwächer und der Abstand S-F größer ist als in F_2SO_2 .

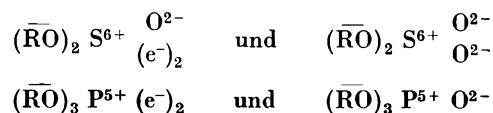
* W.A. WEYL hat neuerdings den Einfluß betont, den die Abschirmung (screening) der Ladung von Kationen durch benachbarte Anionen auf das Verhalten von Stoffen ausübt. Siehe z.B. *J. Physic. Chem.* 59 (1955) 147.

²³ Eine mathematische Behandlung von SO_2 und SO_3 , welche als Methode der molekularen Orbitale bezeichnet ist [W. MOFFITT, *Proc. Roy. Soc. (London)* A200 (1950) 409], stützt sich auf die üblichen Valenzstrukturen mit mehreren mesomeren Formen für beide Molekeln.

^{24a} R.C. FERGUSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 850; ^b D.R. LIDE jr., D.E. MANN und R.M. FRISTROM, *J. Chem. Physics* 26 (1957) 734.

e) Refraktometrischer Vergleich von $(e^-)_2$ und O^{2-}

Die strukturelle Analogie zwischen $(e^-)_2$ und O^{2-} , wenn beide dem Felde S^{6+} ausgesetzt sind, erweist sich besonders klärend für refraktometrische Beobachtungen, welche auf Grund der üblichen Auffassungen als verblüffend erschienen^{25c}. Die Molrefraktionen von $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{SO}$ (31,84) und $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{SO}_2$ (31,83)^{25a} sind gleich, obwohl der Sulfatester ein Sauerstoffatom mehr enthält als der Sulfitester. Auf Grund des Prinzips der Additivität von Atomrefraktionen bedeutet das, daß diejenige des zweiten O im Sulfat gleich Null ist. Beim Vergleich der analogen Phosphorverbindungen $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{P}$ (43,00) und $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{PO}$ (41,87)^{25b} ergibt sich für das O im Phosphatester sogar eine negative Atomrefraktion $-1,13 \text{ cm}^3$. Statt dieser einer physikalischen Bedeutung entbehrenden Feststellung gelangt man zu einer plausiblen Deutung^{2y,p} auf Grund folgender Quantikelformulierungen, in welchen $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$.



Danach wird die strukturelle Differenz zwischen den Verbindungen der höheren und niederen Oxydationsstufe von Schwefel als auch von Phosphor durch den Ausdruck O^{2-} minus $(e^-)_2$ dargestellt. Die Gleichheit der Refraktionswerte für die Sulfat- und Sulfitester bedeutet somit, daß die nahe Analogie zwischen O^{2-} und $(e^-)_2$ im Felde von S^{6+} (voriger Abschnitt) sich auf die Refraktion dieser Quantikeln erstreckt. Beim Übergang zu den Phosphorverbindungen wird S^{6+} durch P^{5+} ersetzt und diese Schwächung der auf O^{2-} und $(e^-)_2$ ausgeübten Feldwirkung wird nicht vollständig durch den Ersatz von O^{2-} durch $(\text{RO})^-$ kompensiert. Nun ist im Felde von P^{5+} die Refraktion von O^{2-} um 1 cm^3 kleiner als diejenige von $(e^-)_2$, d.h. beim Übergang zu einem schwächeren Feld wird $(e^-)_2$ mehr gelockert als O^{2-} , dessen Elektronenhülle auch durch den eigenen Rumpf O^{6+} gebunden ist. Dementsprechend kehrt sich beim Übergang zu dem stärkeren Feld von Cl^{7+} das Vorzeichen der Differenz O^{2-} minus $(e^-)_2$ um, wie MATHIAS^{2y} durch Vergleich der Refraktion der wässrigen Ionen $\text{ClO}_4^- = \text{O}^{2-} \text{Cl}^{7+}$ (O^{2-})₃ (13,25) und $\text{ClO}_3^- = (e^-)_2 \text{Cl}^{7+} (\text{O}^{2-})_3$ (12,85 cm^3) gezeigt hat.

IV. Quantikelformulierungen der einfachsten Hydride von Bor und Kohlenstoff

1. Diboran

Die zahlreichen und enttäuschenden Bemühungen, eine kovalente Formulierung von B_2H_6 zu finden, sind überraschend, in Anbetracht der Anregung, welche bereits in der «Elektronegativer Wasserstoff» betitelten Arbeit von VAN ARKEL und DE BOER^{26a} enthalten ist:

«Die Koordinationszahl von B ist vier; in der Doppelmolekel können die Wasserstoffatome in zwei Tetraedern um die zwei B-Atome angeordnet werden, wobei die Umhüllung so

^{25a} W. STRECKER und R. SPITALER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 59 (1926) 1754; ^b W.J. JONES, W.C. DAVIES und W.J.C. DYKE, *J. Physic. Chem.* 37 (1933) 583; ^c A.I. VOGEL, *J. Chem. Soc.* 1948, 1851.

^{26a} A.E. VAN ARKEL und J.H. DE BOER, *Physica* 4 (1924) 382.

vollständig ist, daß der Siedepunkt von $(B\bar{H}_3)_2$ nahe dem von Äthan liegt».

Die durch diesen Vorschlag (siehe auch DILTHEY⁸) beschriebene Gestalt der Molekel ist später⁹ experimentell bestätigt worden, während die angedeutete Elektronenstruktur klarer durch Formel IVc in Tabelle 3 dargestellt wird^{2m}. Die gegen diese «heteropolare» Formulierung erhobenen Einwände^{10, 26b} verlieren ihr Gewicht, wenn man berücksichtigt, daß Formel IVc, wie alle andern Quantikelformulierungen, lediglich die Elektronenkonfiguration der die Molekel oder den Kristall bildenden Bestandteile angibt, während der Grad der Polarität durch die Polarisierungseigenschaften bestimmt wird (Abschnitt III, 2).

Da in BF_3 , BF_4^- und B_2H_6 Bor keine neonähnliche Konfiguration erlangen kann (Abschnitt II, 3), wird sein Zustand in den Q-Formeln der Tabelle 3 als B^{3+} angegeben. Daher könnte die Bindung in diesen Molekeln entweder als $B^{3+}(e^-)_2X^+$ oder als $B^{3+}X^-$ ausgedrückt werden. Ersteres ist für B_2H_6 ausgeschlossen, da für die acht B-H-Kontakte insgesamt nur 6 Elektronenpaare zur Verfügung stehen. Weiterhin muß allgemein festgestellt werden, daß ein Proton und ein Rumpf wie B^{3+} , der eigene Elektronen hat, sich gegenüber dem zwischen ihnen gebrachten $(e^-)_2$ nicht gleich verhalten. Der Kern H^+ muß in ein benachbartes $(e^-)_2$ eindringen, kann mit ihm $H^- = (H^+)^{12}$ bilden und wird dabei isoelektronisch mit He. Hingegen kann $B^{3+} = (B^{5+})^{12}$ seine Individualität behalten, und zwar infolge der Abstoßung zwischen seinen 1^2 Elektronen und denen von H^- . Aus diesen Betrachtungen folgt, daß für die Bindung innerhalb von B_2H_6 die Formulierung $B^{3+}H^-$ passender ist als $B^{3+}(e^-)_2H^+$.

Da Fluor negativer ist als Wasserstoff, sollten die analogen Formeln $B^{3+}(F^-)_3$ und $B^{3+}(F^-)_4$ (Tabelle 3) das Verhalten dieser Substanzen richtig beschreiben. In der Tat erklären diese Formeln und die im Abschnitt III, 5 diskutierten Gesichtspunkte, warum BF_3 eben, BF_4^- tetraederisch ist und der Kernabstand B-F in BF_4^- (1,43 Å), infolge der größeren Zahl der einander abstoßenden negativen Ionen, größer ist als in BF_3 (1,30 Å). Die im Felde von B^{3+} unbedeutende Deformation des schwach polarisierbaren F^- äußert sich im relativ kleinen Abfall der Molreaktion des freien gasförmigen F^- ($R = 2,4 \text{ cm}^3$) zu $2,0 \text{ cm}^3$ in BF_3 .

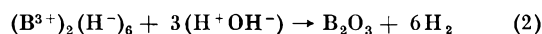
Bei der Anwendung dieser Gesichtspunkte auf B_2H_6 muß in Betracht gezogen werden, daß die Molrefraktion des stark polarisierbaren freien H^- ($R = 37 \text{ cm}^3$) in $[Na^+, H^-]_n$ zu $4,4 \text{ cm}^3$ reduziert wird (Abschnitt III, 3); man müßte in $(B^{3+})_2(H^-)_6$ somit eine noch weitergehende Verfestigung der Quantikel H^- erwarten. Der Mittelwert $R_{H^-} = 2,2 \text{ cm}^3$ für 1H und 6H in Diboran bestätigt diese Erwartung und kann als weitere Stütze für die in Tabelle 3 angegebene Q-Struktur dienen.

Entsprechend der großen Polarisierbarkeit von H^- werden seine Elektronen zu den B^{3+} -Rümpfen hingezogen, wodurch eine erhebliche Abschirmung der positiven Ladung stattfindet. Die tatsächliche Polarität der Bindung kann deshalb durch $B^{p3+} \rightarrow H^{p-}$ wiedergegeben werden, wo p dem in Gleichung (1) definierten Grad der Polarität entspricht.

^{26b} A. STOCK, Ber. dtsch. Chem. Ges. 60 (1927) 1039.

Weiterhin muß berücksichtigt werden, daß die vier endständigen (terminal) $^1H^-$ eine einseitige Polarisierung^{18b} im Felde eines B^{3+} erfahren. Sie sind deshalb nicht gleichwertig den zwei die Brücke bildenden $^6H^-$, die je zwei einander abstoßende B^{3+} -Nachbarn haben. Daher ist die Entfernung ^6H-B (1,33 Å) größer als ^1H-B (1,19 Å), und je vier H^- , die ein B^{3+} umgeben, besetzen die Ecken eines irregulären Tetraeders.

Trotz der starken kontinuierlichen Deformation der H^- äußert sich die Individualität der Ionen B^{3+} und H^- in B_2H_6 in der Leichtigkeit seiner elektrolytischen Dissoziation (Umsetzung mit den Ionen HO^- und H^+) bei der nur wenige Sekunden beanspruchenden Hydrolyse des Diborans nach Gleichung (2).

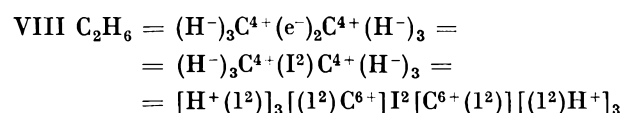


Andere Eigenschaften des Diborans werden im Abschnitt IV, 4 besprochen.

2. Äthan

Die Formeln unter P. in Tabelle 1 beruhen auf der Annahme, daß der Kern H^+ und der Rumpf C^{4+} sich in analoger Weise an der Bindung C-H beteiligen. Da H^+ in $(e^-)_2$ eindringt, erscheint es jedoch als angemessen, in den Formeln für Äthan und Äthylen $C^{4+}(e^-)_2H^+$ durch $C^{4+}H^-$ zu ersetzen, ähnlich wie dies bei B_2H_6 geschehen ist (Abschnitt IV, 1).

In Tabelle 1 wurden somit in der unter Q. angegebenen Formel für Äthan die Elektronen der C-H-Bindung als in bezug auf den einen Kern H^+ gequantelt angesehen. Jedoch steht das zentrale $(e^-)_2$ in gleicher Beziehung zu beiden C^{4+} , und es muß daher in bezug auf diese beiden Rümpfe gequantelt, d.h. als eine zweikernige molekulare Quantikel betrachtet werden. Da jedes $C^{4+} = (C^{6+})^{12}$ zwei in bezug auf die einzelnen Kerne gequantelte Elektronen besitzt, wird hier zwischen atomaren und molekularen Orbitalen innerhalb ein und derselben Molekel unterschieden. Im Grundzustand von H_2 oder C_2H_6 nimmt das gemeinsame $(e^-)_2$ die tiefste Energiestufe ein, die im Felde von zwei H^+ oder zwei C^{4+} möglich ist. Man kann dies, wie es in vorläufiger Weise in bezug auf einige andere Molekeln erfolgt ist^{2k}, durch die molekulare Hauptquantenzahl eins ausdrücken und diese zur Unterscheidung von der atomaren Hauptquantenzahl durch römisch I bezeichnen. Man gelangt so zu den Formeln $H_2 = H^+(I^2)H^+$ und VIII.



Formel VIII läßt ersehen, weshalb in die genaue allgemeine Definition einer Quantikel nur Elektronen und nicht auch die Kerne, in bezug auf welche die Elektronen gequantelt sind, eingeschlossen worden sind (Abschnitt III, 1). Während im Falle einer einkernigen Quantikel, wie $(H^+)^{12}$, oder der isolierten zweikernigen Quantikel $(H^+)^{12}(H^+)$ kein Mißverständnis entstehen kann, unabhängig davon, ob man die Bezeichnung Quantikel auf die betreffenden Kerne ausdehnt oder nicht, wäre es verwirrend, von einer Quantikel $I^2(C^{6+})I^2(C^{6+})I^2$ zu sprechen, in der ein Teil der Elektronen in bezug auf die einzelnen Kerne C^{6+} , andere in bezug auf beide Rümpfe C^{4+} gequantelt sind.

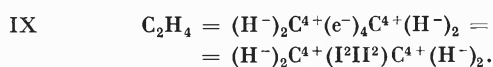
Die obige Formel für Äthan ergibt sich zwangsläufig aus den Prinzipien der Quantiketheorie. Analog zu VIII ist die Formel $C^{4+}(H^-)_4$ für Methan, und sie wird im Abschnitt IV,5 der Betrachtung der Methylhalogenide, $(H^-)_3C^{4+}X^-$ zugrunde gelegt. Für CH_4 selbst wird im Abschnitt VII,3 auch eine alternative Formulierung erwähnt.

3. Äthylen

Für C_2H_4 erhebt sich die Frage nach dem Verhältnis zwischen den vier in bezug auf die zwei Rumpfe gequantelten Elektronen der Doppelbindung $C^{4+}(e^-)_4C^{4+}$. Die seit LEWIS⁴ allgemein übliche Betonung der Elektronenpaarung hat sich in Anbetracht des Diamagnetismus unzähliger Verbindungen als außerordentlich zweckmäßig erwiesen, und man identifiziert die Doppelbindung mit zwei $(e^-)_2$. Wenn man nur die gegenseitige Anziehung zwischen den zwei $(e^-)_2$ und den zwei C^{4+} berücksichtigte, wäre zu erwarten, daß in Äthylen die Molrefraktion der zwei $(e^-)_2$ und die bindende Kraft, welche sie auf die Rumpfe ausüben, doppelt so groß sind wie die entsprechenden Eigenschaften des einen $(e^-)_2$ in Äthan. Doch muß wegen der gegenseitigen Abstoßung zwischen den zwei $(e^-)_2$ in Äthylen ihre Refraktion vergrößert, ihr Bindungseffekt verkleinert werden. Diese Erwartungen werden in qualitativer Hinsicht durch die Erfahrung bestätigt. Betrachtet man in erster Annäherung die Refraktion und Spaltungsenergie der Bindung C-H in C_2H_6 und C_2H_4 als gleich, so ergibt sich, daß die Refraktion der doppelten Bindung ($4,15 \text{ cm}^3$) sehr viel größer ist^{2d} als diejenige von zwei einfachen Bindungen ($2 \cdot 1,21$), während die Spaltungsenergie der doppelten Bindung um 25 kcal kleiner ist^{2a} als diejenige von zwei einfachen Bindungen.

Für die Formulierung der doppelten Bindung in Äthylen ist noch die Frage nach der Quantisierung der zwei $(e^-)_2$ zu beantworten. In der Theorie der molekularen Orbitale ist es üblich, die Zustände aller Elektronen in einer Molekel aus denen in den entsprechenden freien Atomen herzuleiten. Man unterscheidet z.B., in Analogie zu den s- und p-Elektronen in den Atomen, σ - und π -Elektronen in den Molekeln. Dementsprechend wird im Anschluß an E. HÜCKEL (1930) in der Doppelbindung zwischen einem σ -Paar, das in Richtung der C-C-Achse orientiert ist, und einem π -Paar, das dazu senkrecht steht, differenziert¹. Doch ist neuerdings²⁷ die alte Vorstellung von zwei äquivalenten Bindungen wieder zur Diskussion gebracht worden.

In der Quantiketheorie erfolgt die weitere Unterteilung der mit arabischen oder römischen Quantenzahlen bezeichneten Elektronengruppen unabhängig voneinander. Für die ersteren sind die Hauptquantenzahlen identisch mit denen in den freien Atomen. Für die letzteren war das Verhalten von N_2 wegweisend. Die große Stabilität von N_2 legte eine Analogie zwischen seinen molekularen Orbitalen und den 10 atomaren Orbitalen von Ne nahe. Deshalb wird für N_2 die Quantisierung $[(1^2)N^{7+}][1^2II^8[N^{7+}(1^2)]]$ benutzt^{2k} (Abschnitt IV,5), und für Äthylen scheint die Formel IX sinngemäß zu sein:



Die Unterscheidung, welche in Formel IX zwischen den Paaren I^2 und II^2 gemacht wird, hat mit der zwischen den Paaren σ

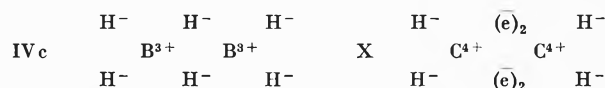
und π in der Theorie der molekularen Orbitale eine energetische Differenzierung gemeinsam: den Paaren II^2 und π wird eine höhere Energiestufe zugeschrieben als den Paaren I^2 bzw. σ .

4. Vergleich von B_2H_6 und C_2H_4

Die Ähnlichkeit zwischen Diboran und Äthylen ist oft betont und damit in Zusammenhang gebracht worden, daß diese Molekeln isoelektronisch sind¹⁰. Hier sei nur gezeigt, wie die Unterschiede in deren Eigenschaften auf Grund der in den Abschnitten IV,1 und IV,3 begründeten Quantikelformulierungen gedeutet werden können. Maßgebend dafür ist das folgende allgemeine Prinzip^{2h,1}:

Wenn innerhalb eines Elektronensystems die Ladung eines Kerns gespalten wird oder die räumliche Verteilung der positiven Ladungen weniger symmetrisch wird, erfährt das Elektronensystem eine Lockerung. Die Lockerung zeigt sich in der Vergrößerung der Molrefraktion und im allgemeinen in einer Schwächung der intramolekularen und einer Verstärkung der intermolekularen Kräfte.

Zwecks Veranschaulichung dieses Prinzips sind B_2H_6 und C_2H_4 durch die ebenen Schemata IVc und X in möglichst analoger Weise dargestellt, wobei von der in Formel IX gemachten Unterscheidung der Quantenzustände der zwei einander abstoßenden $(e^-)_2$ des C_2H_4 abgesehen wurde. Diesen Schemata zufolge besteht der Übergang von C_2H_4 zu B_2H_6 in der Aufspaltung der Ladung von C^{4+} in diejenigen von B^{3+} und H^+ und im Eindringen des letzteren ins $(e^-)_2$. Die dadurch bedingte Lockerung des Gesamtsystems von 12 Valenzelektronen



äußert sich darin, daß die Molrefraktion und Dispersion von B_2H_6 größer sind als diejenigen von C_2H_4 (Tabelle 5). Die schwächer gebundenen Elektronen üben ihrerseits schwächer bindende Kräfte auf die entsprechenden Rumpfe aus, wie die größeren Abstände M-M und H-M in B_2H_6 zeigen.

Tab. 5. Eigenschaften von B_2H_6 und C_2H_4

		B_2H_6	C_2H_4
Refraktion (in cm^3/Mol)	R_∞	12,91 ^a	10,34 ^b
Dispersion	$R_D - R_\infty$	0,378	0,355
Abstände in Å	M-M ' H-M	1,770 ²² 1,187	1,335 ^c 1,085
Siedepunkt in °K		180,3	169,3
Verdampfungswärme in cal/Mol		3412 ^d	3201 ^e

^a H.E. WATSON und K.L. RAMASWAMY, *Proc. Roy. Soc.* 156A (1936) 144.

^b K.L. RAMASWAMY, *Proc. Ind. Acad. Sci.* 2A (1935) 630.

^c H.C. ALLEN jr. und E.K. PLYLER, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 2673.

^d J.T. CLARKE, E.B. RIFKIN und H.L. JOHNSTON, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 781.

^e K. KLUSIUS und F. KONNERTZ, *Z. Naturforsch.* 4a (1949) 117.

²⁷ L. PAULING, *Proc. Chem. Soc.* 1958, 297.

Man findet bei B_2H_6 und C_2H_4 die für nahe analoge Stoffe geltende Regelmäßigkeit^{2b} wieder, wonach schwächere intramolekulare Kräfte von stärkeren intermolekularen Kräften begleitet werden. Tatsächlich ist für B_2H_6 der Siedepunkt höher und die Verdampfungswärme größer als für C_2H_4 (Tabelle 5). Die Abstufung all dieser physikalischen Eigenschaften stützt somit die vorgeschlagenen Elektronenstrukturen (siehe dagegen³⁵).

5. Acetylen und andere Molekeln mit zehn Valenzelektronen

In Tabelle 1 ist unter V.B., P.O. und P. die Bindung $C \cdots H$ für C_2H_2 auf gleiche Art dargestellt wie für C_2H_4 und C_2H_6 . Diese Analogie ist aus folgenden Gründen für die Q.-Formulierung von C_2H_2 nicht aufrechterhalten worden^{2h}: Acetylen wird leicht durch Hydrolyse von kristallinen Acetyliden erhalten, welche das mit N_2 und CN^- isoelektronische Ion $(CC)^{2-}$ enthalten. Nun wird in Abb. 1 die Tatsache illustriert, daß in einer Reihe von analogen neutralen oder geladenen Molekeln, in welchen zwei Rumpfe der Elemente Be bis O aneinander gebunden sind, die Bindung dann am stärksten ist, wenn die Gesamtzahl der Valenzelektronen zehn beträgt.

Als Anzeichen des Maximums der Bindungsstärke wird in Abb. 1 das Minimum des Kernabstandes angesehen, wobei alle benutzten Abstände spektroskopischen Messungen²⁹ entstam-

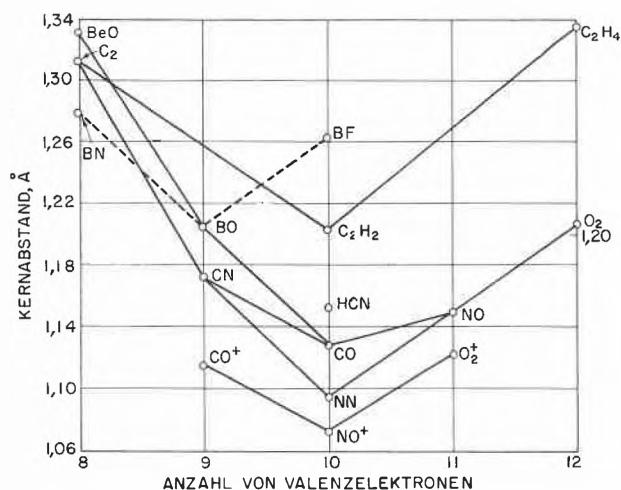


Abb. 1. Abhängigkeit des Kernabstandes von der Gesamtzahl von Valenzelektronen (für HCN ist der Abstand C-N, für C_2H_2 und C_2H_4 der Abstand C-C gewählt)

men, welche auch die unter gewöhnlichen Bedingungen nicht zugänglichen Gebilde wie C_2 oder CO^+ genau zu untersuchen ermöglichen. In jeder der folgenden Reihen wird die Zusammensetzung systematisch unter Vergrößerung der Gesamtzahl von Valenzelektronen geändert: BeO, BO, CO, NO und O_2 ; C_2 , C_2H_2 und C_2H_4 ; C_2 , CN, N_2 (oder CO), NO und O_2 ; CO^+ , NO^+ und O_2^+ . In allen diesen Reihen tritt ein ausgesprochenes

Minimum für die unterstrichenen Molekelarten mit der Gesamtzahl von 10 Valenzelektronen auf; in jedem dieser Gebilde sind lediglich die Rumpfe von C, N und O an der Bindung beteiligt, entweder zwei verschiedene (in CO und NO^+) oder zwei gleiche (in HCN und N_2)*. Es sei noch erwähnt, daß man zu der gleichen Abstufung der Stärke der Bindungen gelangt, wenn statt der Kernabstände die entsprechenden Streckungskraftkonstanten verglichen werden^{29a}. Beide Kriterien bestätigen auch die aus der chemischen Erfahrung geläufige Stabilität von CN⁻ und zeigen die erhebliche Stärke, mit welcher zehn Valenzelektronen die Rumpfe C^{4+} und N^{5+} in CN^- und in HCN binden.

Diese extreme Stärke der Bindung z.B. in N_2 kann nicht durch die übliche Struktur $:N::N:$ gedeutet werden, nach der jedes der zwei Atome das stabile neonähnliche Oktett erlangt. Denn wie schon in Abschnitt II, 3 betont wurde, ist $:N::N:$ N^{3-} sehr instabil, und man könnte nur dann annehmen, daß es in N_2 durch $N::N^{3+}$ stabilisiert ist (Abschnitt III, 4), wenn diese Molekel unsymmetrisch wäre und ein starkes Dipolmoment besäße. Weiterhin stimmt die übliche Annahme, daß in N_2 vier (in H:Cl: sogar sechs) Valenzelektronen keinen Bindungseffekt ausüben, nicht mit der Erfahrung überein. Die Bindung ist in N_2^+ (HCl^+) schwächer als in N_2 (HCl)^{29a}, und ein stabiles zweiatomiges Molekelion mit drei positiven Ladungen konnte nicht beobachtet werden³⁰.

Dagegen konnten die obigen Tatsachen mit der Auffassung in Einklang gebracht werden (siehe², seit 1942), daß die besondere Stabilität der Gruppe von zehn Elektronen der Bildung eines molekularen Analogons der ein-kernigen Quantikel $Ne = (Ne^{10+})^{1/28}$ zuzuschreiben ist. Da es sich dabei um eine Spaltung der Kernladung $10 +$ in $2 \cdot 5 +$ handelt, führt die Anwendung des in Abschnitt IV, 4 formulierten Prinzips zum Verständnis der Tatsachen, daß N_2 eine größere Molrefraktion ($4,4 \text{ cm}^3$) und einen höheren Siedepunkt ($77,3^\circ K$) hat als Ne ($1,00 \text{ cm}^3$ und $27,1^\circ K$), was als eine der Stützen für die Formulierung $N^{5+} (I^2 II^8) N^{5+}$ dienen kann. Analogerweise gelangt man zu den Formeln $CN^- = C^{4+} (I^2 II^8) N^{5+}$ und $CN = C^{4+} (I^2 II^7) N^{5+}$; der altbekannten Ähnlichkeit zwischen CN^- und den Halogenionen entsprechend, zeigt der stark exotherme Vorgang $CN + e^- = CN^-$ das Anstreben einer stabilen Elektronenkonfiguration an³¹. Die Folgen der Spaltung der Kernladung erklären es auch, daß LANGMUIR³², der schon der Analogie zwischen N_2 und Ne in bezug auf die Unterteilung der Elektronen sehr nahe gekommen war, die Eigenschaften von N_2 und CN^- mit jenen von A und Cl^- verglich.

Was nun die Formulierung von Acetylen anbelangt, so ist sie durch die Q.-Formel in Tabelle 1 oder durch die mehr spezifische Formel $H^+, C^{4+} (I^2 II^8) C^{4+}, H^+$ in Tabelle 6 gegeben. Während experimentell Acetylen durch

* Bezüglich BF, das keines der Elemente C, N, O enthält und nicht die stärkste Bindung in der Reihe BN, BO, BF zeigt (in Abb. 1 gestrichelt gezeichnet), vgl. Abschnitt VI, 2.

²⁹ W. H. JOHNSTON und J. R. ARNOLD, *J. Chem. Physics* 21 (1953) 1499.

³¹ Für die Elektronenaffinität von CN sind die Werte 92 kcal (E. LEDERLE, *Z. physik. Chem. B* 17 [1932] 362) und etwa 74 kcal (J. SHERMAN, *Chem. Rev.* 11 [1932] 94) angegeben worden.

³² I. LANGMUIR, *J. Amer. Chem. Soc.* 41 (1919) 868.

^{29a} G. HERZBERG, *Spectra of Diatomic Molecules*, 2. Auflage 1950;

^b G. HERZBERG, *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, 1945. Beide bei Van Nostrand Co., New York.

Tab. 6*. Kernabstände r (in Å), Dipolmomente μ (in Debye), Dipollängen l (in Å) und Polaritätsgrade** p für HCN, H_2C_2 und deren Derivate sowie für einige Methanderivate

Nr.	V.B.	Q.	r C-H	r C≡N oder C≡C	r H ₃ C-C	r Hal-C	μ	Dipol- länge l^{**}	100 p
1	H-C≡N	H ⁺ , C ⁴⁺ (I ² II ⁸) N ⁵⁺ gleich H ⁺ (CN) ⁻	1,066	1,156			3,00 ↑	1,644	38 ↑
2	Cl-C≡N	Cl ⁺ (CN) ⁻		1,163		1,629	2,80 ↑	2,210	26,4 ↑
3	Br-C≡N	Br ⁺ (CN) ⁻		1,159		1,790	2,94 ↑	2,370	25,8 ↑
4	J-C≡N	J ⁺ (CN) ⁻		1,159		1,995	3,71 ↑	2,575	30,0 ↑
5	(H-) ₃ C-C≡N	(H-) ₃ C ⁴⁺ (CN) ⁻	1,092	1,158	1,460		3,94 ↑	2,039	40,2 ↑
6	H-C≡C-H	H ⁺ , C ⁴⁺ (I ² II ⁸) C ⁴⁺ , H ⁺ gleich H ⁺ (CC) ²⁻ -H ⁺	1,064	1,201			0,00		
7	Cl-C≡C-H	Cl ⁺ (CC) ²⁻ -H ⁺	1,052	1,211		1,632	0,44 ↑		
8	Br-C≡C-H	Br ⁺ (CC) ²⁻ -H ⁺	(1,06)	1,20		1,80	0,0 ↑		
9	(H-) ₃ C-C≡C-H	(H-) ₃ C ⁴⁺ (CC) ²⁻ -H ⁺	1,060	1,207	1,458		0,75 ↑		
10	H-C(-H) ₃	H-C ⁴⁺ (H-) ₃	1,091				0,00		
11	Cl-C(-H) ₃	Cl-C ⁴⁺ (H-) ₃	1,103			1,782	1,87 ↑	1,782	21,9 ↑
12	Br-C(-H) ₃	Br-C ⁴⁺ (H-) ₃	1,101			1,938	1,80 ↑	1,938	19,3 ↑
13	J-C(-H) ₃	J-C ⁴⁺ (H-) ₃	1,100			2,140	1,64 ↑	2,140	15,9 ₅ ↑
14	(H-) ₃ C-C(-H) ₃	(H-) ₃ C ⁴⁺ (e) ₂ C ⁴⁺ (H-) ₃	1,102		1,543		0,00		

* Siehe ²² und ^{29b} sowie: a) W. GORDY, W. V. SMITH und R. F. TRANBARULO, *Microwave Spectroscopy*, John Wiley & Sons, New York 1953; b) C. H. TOWNES und A. L. SCHAWLOW, *Microwave Spectroscopy*, McGraw-Hill, New York 1955. Speziell Dipolmomente: c) C. P. SMYTH, *Dielectric Behaviour and Structure*, ebenda 1955; d) L. G. WESSON, *Tables of Electric Dipole Moments*, The Technology Press, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge (Mass.) 1948. Mit Ausnahme von BrCN und JCN stammen alle Dipolwerte aus Messungen an Dampfmolekeln.

** Der Polaritätsgrad ist hier $p = \mu / (e \cdot l)$, wobei als Dipollänge l gewählt wurde: für die Molekeln 1 bis 5 die Summe $r(\text{Hal-C}) + \frac{1}{2} r(\text{C} \equiv \text{N})$; für 11 bis 14 das $r(\text{Hal-C})$. Das kleine und dem Vorzeichen nach unsichere Dipolmoment innerhalb der Methylgruppe wurde vernachlässigt.

Eindringen von zwei H⁺ in die Elektronenhülle des in Acetyleniden vorhandenen Anions (CC)²⁻ entsteht, kann man es auch, von HCN ausgehend, durch Spaltung der Ladung des Rumpfes N⁵⁺ in die Ladungen von C⁴⁺ und H⁺ entstanden denken. Dementsprechend ist die Elektronenhülle in H₂C₂ (Molrefraktion 9,0) lockerer als in HCN (6,5). Diese Spaltung der positiven Ladung wirkt sich nun in folgender Weise in der Stärke aus, mit welcher die I²II²-Quantikel die Rumpfe aneinanderbindet: Der Abstand C-H ist in HCN nicht mit Sicherheit von dem in C₂H₂ zu unterscheiden (Tabelle 6). Dagegen sind in den analogen Molekeln 1 und 6, 2 und 7, 5 und 9, die Abstände zwischen C⁴⁺ und N⁵⁺ um $0,047 \pm 0,002$ Å kürzer als diejenigen zwischen C⁴⁺ und C⁴⁺.

Man kann diese Beziehungen in folgender Weise für die in Abb. 1 dargestellten Beispiele verallgemeinern: Von zwei Rumpfpaares wird dasjenige mit der größeren positiven Gesamtladung von derselben Quantikel stärker gebunden. Dies wird durch den Vergleich der Kernabstände (Å) ^{29a} von NO⁺ = N⁵⁺ (I²II⁸) O⁶⁺ (1,062) mit N₂ = N⁵⁺ (I²II⁸) N⁵⁺ (1,094) sowie von CO⁺ = C⁴⁺ (I²II⁷) O⁶⁺ (1,1151) mit CN = C⁴⁺ (I²II⁷) N⁵⁺ (1,1718) bestätigt.

V. Vergleich der Polarität der Halogen-Kohlenstoff-Bindung in XCN und XC₂H mit der in XCH₃

Eine weitere und man kann wohl sagen entscheidende Stütze erhalten die Quantikelformulierungen von HCN und H₂C₂, wenn man sie konsequent auf deren Derivate ausdehnt und die Abstände und Dipolmomente dieser Verbindungen untereinander und mit denen der entsprechenden Methanderivate vergleicht. In Tabelle 6 sind die diesbezüglichen sehr genauen Daten zusammengestellt.

Wir vergleichen zunächst die analogen XCN und XCH₃. Der Abstand X-C in XCN ist durchweg kleiner als in XCH₃, z. B. J-CN (1,995) < J-CH₃ (2,140) und H₃C-CN (1,460) < H₃C-CH₃ (1,543). Die Differenz zwischen den entsprechenden Abständen wächst für verschiedene X in der Reihenfolge: H (0,025) < H₃C (0,080) < J (0,145) < Br (0,148) < Cl (0,153). Diese Unterschiede sind qualitativ auf Grund der Q.-Formulierungen in Tabelle 6 nicht verwunderlich: Der Charakter der Bindung an das zentrale C ist in den Cyaniden ein anderer als in Methanderivaten, nämlich (H-)₃C⁴⁺(CN)⁻ ge-

genüber $(\text{H}^-)_3\text{C}^+(\text{e}^-)_2\text{C}^+(\text{H}^-)_3$ und, wenn X einatomig ist, $\text{X}^+(\text{CN})^-$ gegenüber $\text{X}^-\text{C}^+(\text{H}^-)_3$.

Diesen Formeln zufolge handelt es sich bei beiden Vergleichen um einen Unterschied in bezug auf Quantisierung und im zweiten Fall um verschiedene Vorzeichen der Ladung von X, z.B. $\text{Br}^+(\text{CN})^-$ gegenüber $\text{Br}^-\text{C}^+(\text{H}^-)_3$. Der Unterschied in der Polarität zeigt sich klar darin, daß der Absolutwert der experimentellen Dipolmomente μ (Tabelle 6) für XCH_3 in fast durchweg umgekehrter Reihenfolge wächst als für Cyanide. Für XCH_3 ist diese Reihenfolge $\text{CH}_3(0)$, $\text{H} < \text{J} < \text{Br} < \text{Cl}$ (1,87), für XCN dagegen $\text{Cl} (2,80) < \text{Br}$, $\text{H} < \text{J} < \text{CH}_3$ (3,94).

Für eine tiefere Einsicht sei folgendes bemerkt. Das Dipolmoment von $\text{CO} = \text{C}^4+(\text{e}^-)_{10}\text{O}^{6+}$ beträgt nur 0,1 D; die Richtung dieses Dipols ist auf Grund einer neuartigen Verknüpfung³³ von spektroskopischen Daten $\text{C}^- \leftarrow \text{O}^+$. Dies läßt sich folgendermaßen deuten, wenn man sich CO durch Spaltung der Kernladung 10— innerhalb der kugelsymmetrischen Elektronenhülle 122^8 von Ne entstanden denkt: Infolge der stärkeren Anziehung durch O^{6+} ist die resultierende 12II^8 -Quantikel in der Weise deformiert, daß C^4+ zum Schwerpunkt der Ladung von 4,02, O^{6+} von 5,98 Elektronen wird. Für CN dürfte das Dipolmoment und die Abweichung von den entsprechenden ganzen Zahlen 4 und 5 noch kleiner sein; dementsprechend dürfte in $(\text{CN})^-$, das eine Überschußladung trägt, der Rumpf C^4+ den Schwerpunkt von 4,5, N^{5+} von 5,5 Elektronen bilden*. Dringt nun H^+ in die Quantikel 12II^8 von $(\text{CN})^-$ ein, so wird die gesamte Elektronenwolke nach der Seite von C^4+ hingezogen, und es ergibt sich, aus dem Dipolmoment von HCN (3,00 D) und den bekannten Kernabständen, für den Grad der Polarität von $\text{H}^+(\text{CN})^-$ der Wert $p = 0,38$ (Tabelle 6).

Diese Deutung des Dipolmoments von HCN ist prinzipiell verschieden von der üblichen, die vektoriell additive Inkremente benutzt, welche bestimmten kovalenten Bindungen zugeschrieben werden. Für die Bindungen $\text{C}\equiv\text{N}$ und $\text{C}-\text{H}$ findet man die Werte 3,5 bzw. 0,4 D (C.P. SMYTH, l.c.). Wählt man für das letztere Moment das l.c. angegebene Vorzeichen $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$, so resultiert das Gesamtmoment 3,1, welches dem experimentellen Wert 3,00 nahekommt. Auf Grund des l.c. angegebenen Wertes 1,2 für $\text{J}-\text{C}$ würde man hingegen für $\text{J}-\text{C}\equiv\text{N}$ das Moment $3,5 - 1,2 = 2,3$ erwarten, das sehr erheblich vom experimentellen Wert 3,71 abweicht. Auch hier führt die Quantikelformulierung zu einer befriedigenden physikalischen Deutung.

Die Formel $\text{X}^+(\text{CN})^-$ für Halogencyanide läßt erwarten, daß $(\text{CN})^-$ durch $\text{J}^+ = (\text{J}^{7+})5^6$ sehr stark polarisiert wird, da die Anlagerungsenergie eines Elektrons an $\text{J}^+(10,4 \text{ eV})$ größer ist als sogar an $\text{Ti}^+(6,1 \text{ eV})$. Tatsächlich ist der Polaritätsgrad für $\text{J}^+(\text{CN})^-$, $p = 0,30$ (Tabelle 6), kleiner als für Alkalihalogenidmolekeln und sogar als für Ti^+Cl^- (0,37, Abschnitt III, 2).

In $\text{Br}^+(\text{CN})^-$ und $\text{Cl}^+(\text{CN})^-$ sind die positiven Ionen kleiner als J^+ und üben eine noch stärker anziehende Wirkung auf ein Elektron aus (11,8 bzw. 13,0 eV). Dem-

entsprechend sind die in Tabelle 6 für diese Molekeln berechneten Werte von p (0,258 bzw. 0,264) kleiner als $p = 0,300$ für $\text{J}^+(\text{CN})^-$. Daß die erwartete Abstufung $p_{\text{BrCN}} > p_{\text{ClCN}}$ in den experimentellen Werten nicht zum Vorschein kommt, könnte damit zusammenhängen, daß die Dipolmessungen teilweise im Gaszustande (ClCN), teilweise in benzolischer Lösung (BrCN und JCN) ausgeführt worden sind.

Die Polaritätsgrade für $\text{H}^+(\text{CN})^-$ und $(\text{H}_3\text{C})^+(\text{CN})^-$ können theoretisch nicht so leicht miteinander oder mit denen der Halogencyanide verglichen werden. Zum Zweck der vorliegenden Diskussion genügt es, folgendes festzustellen. Die Reihenfolge, in der die fünf Cyanide steigende Werte zeigen, ist in bezug auf das Dipolmoment $\text{Cl} < (\text{Br}, \text{H}) < \text{J} < \text{H}_3\text{C}$, in bezug auf den Grad der Polarität hingegen $(\text{Br}, \text{Cl}) < \text{J} < (\text{H}, \text{H}_3\text{C})$. Die eingeklammerten Paare (z.B. BrCN und HCN in bezug auf Dipolmoment) stehen einander besonders nahe.

Für Methylhalogenide H_3CX , für die «normale» Bindung C-Hal, sowie für Wasserstoffhalogenide^{2e} wachsen die Werte für μ und p in der Reihenfolge $\text{J} < \text{Br} < \text{Cl}$, also umgekehrt als für Cyanide und für die Kernabstände C-Hal. Auf Grund der Quantikelformel $(\text{H}^-)_3\text{C}^+\text{X}^-$ erklärt sich diese Abstufung der μ -Werte, ähnlich wie für H^+X^- , durch die von Cl^- zum J^- (Refraktion 9 bzw. 19 cm^3) stark ansteigende Polarisierbarkeit.

Schließlich zeigen die Derivate XC_2H des Acetyls kleine μ -Werte, mit der auf den ersten Blick merkwürdig erscheinenden Abstufung $\text{Br} (0,0) < \text{Cl} (0,44) < \text{H}_3\text{C} (0,75 \text{ D})$. Jedoch kann man auf Grund der Formel $\text{X}^+(\text{CC})^{2-}\text{H}^+$ das gemessene Dipolmoment als Differenz zwischen einander entgegengerichteten Dipolen $\text{X}^+(\text{CC})^-$ und $(\text{CC})^-\text{H}^+$ betrachten. Nimmt man in erster Annäherung an, daß die Dipolmomente $\text{X}^+(\text{CC})^-$ und $\text{X}^+(\text{CN})^-$ gleich sind, so ergibt sich (Tabelle 7) folgender Vergleich zwischen den Absolutwerten der für Acetylide gemessenen und der aus den Cyaniden berechneten Momente.

Tab. 7. Gemessene und aus Cyaniden berechnete Dipolmomente (in D) von Acetyliden

X	XCN HCN berechnet *	gemessen	gefolgt *
$\text{Cl C}_2\text{H}$	$2,80 - 3,00 = -0,20$	[0,44]	-0,44
$\text{Br C}_2\text{H}$	$2,94 - 3,00 = -0,06$	[0,0]	0,0
$\text{J C}_2\text{H}$	$3,71 - 3,00 = +0,71$	-	+0,8
$\text{H}_3\text{C C}_2\text{H}$	$3,94 - 3,00 = +0,94$	[0,75]	+0,75

* Vorzeichen von X relativ zu H.

Die vier Absolutwerte der berechneten Dipolmomente zeigen die gleiche «merkwürdige» Abstufung wie die drei gemessenen Werte, und die einander entsprechenden Momente weichen im Mittel nur um $\pm 0,16 \text{ D}$ ab. Es erscheint deshalb angemessen, in der Spalte «gefolgt» die Richtung des Dipols der drei gemessenen Acetylide anzugeben und die Richtung sowie ungefähre Größe des noch unbekannten Moments von JC_2H vorauszusagen. Es muß der weiteren Forschung vorbehalten bleiben, zu prüfen, inwieweit die kleinen Unterschiede zwischen den

* Auf Grund dieses Bildes und des Prinzips, daß die Ladung von n Elektronen eine schwächere Wirkung nach außen ausübt als die Ladung $n +$ des Kerns, kann man sogar erklären, warum in der Blausäuremolekel die Kernanordnung HCN und nicht CNH ist.

³³ B. ROSENBLUM, A. H. NETHERCOT und C. H. TOWNES, *Physic. Rev.* 109 (1958) 400.

Werten «berechnet» und «gemessen» in Tabelle 7 einerseits der ungleichen Polarisierbarkeit von $(\text{CC})^{2-}$ und $(\text{CN})^-$, andererseits den verschiedenen Messungsbedingungen zugeschrieben werden können.

VI. Arten der Bindung zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff

1. Carbonylgruppe

Im Abschnitt IV wurde für C_2H_4 (Tabelle 1) und B_2H_6 (Tabelle 3) statt der kovalenten Bindung $\text{C}:\text{H}$ und $\text{B}:\text{H}$, d.h. statt der molekularen Quantelung $\text{C}^{4+}(\text{e}^-)_2\text{H}^+$ und $\text{B}^{3+}(\text{e}^-)_2\text{H}^+$, die Q.-Formulierung C^{4+}H^- und B^{3+}H^- rechtfertigt. Aus ähnlichen Gründen erweist es sich als geboten, in Tabelle 2 die P.-Formel $\text{C}^{4+}(\text{e}^-)_4\text{O}^{2-}$ in CO_2 und CO_3^{2-} durch die einfachere Q.-Formel $\text{C}^{4+}\text{O}^{2-}$ zu ersetzen.

Dadurch erlangen beide Elemente eine neonähnliche Konfiguration. Ferner, wenn $\text{CO}_2 = \text{C}^{4+}(\text{O}^{2-})_2$ ein O^{2-} addiert (Abschnitt II, 4), werden im $\text{CO}_3^{2-} = \text{C}^{4+}(\text{O}^{2-})_3$ alle drei Sauerstoffe gleichartig; es ist dabei nicht notwendig, eine diskontinuierliche Änderung der Quantisierung anzunehmen.

Im Einklang mit dem Abstoßungsprinzip (Abschnitt III, 5) ist CO_2 linear, CO_3^{2-} dreieckig und der Abstand $\text{C}\cdots\text{O}$ ist im letzteren (1,30 Å) größer als im ersteren (1,16). Dementsprechend ist die kontinuierliche Verfestigung der Elektronenkonfiguration von $\text{O}^{2-} = (\text{O}^{6+})^{28}$ in dem starken Feld von C^{4+} besonders ausgesprochen in CO_2 , wie aus dem kleinen Wert $R_{\text{O}^{2-}}^{\text{D}} = 3,34 \text{ cm}^3$ hervorgeht (Abschnitt III, 4).

Mit diesem Beispiel kommt die Besprechung der Q.-Formulierungen zum Abschluß, welche die Klärung der im Abschnitt II hervorgehobenen Schwierigkeiten der V.B.T. und P.O.T. bezweckte. Im folgenden können nur noch einige zusätzliche Anwendungen und Gesichtspunkte kurz diskutiert werden.

Für Formaldehyd, dessen Formel $(\text{H}-\text{C})_2\text{C}=\text{O}$ vom Standpunkte der V.B.T. einwandfrei ist, ergibt sich zwangsläufig die Q.-Formel $(\text{H}^-)_2\text{C}^{4+}\text{O}^{2-}$, die für Dipolbetrachtungen in der Form $(\text{H}^-)_2^{2+}\text{C}^{2+}\text{O}^{2-}$ angewendet wird. Da der Winkel HCH in der ebenen Molekel ungefähr 120° ist, stellt ihr Dipolmoment 2,27 D die Differenz zwischen dem Moment $\text{C} \rightarrow \text{O}$ und den in entgegengesetzter Richtung wirkenden Projektionen der zwei

Dipole $\text{H} \leftarrow \text{C}$. Vernachlässigt man in erster Annäherung das relativ kleine und nicht sicher bekannte Moment $\text{H} \leftarrow \text{C}$ (0,4 D [?], Abschnitt V), so ergibt sich für den Grad der Polarität in der Richtung $\text{C}^{2+} \rightarrow \text{O}^{2-}$ im Formaldehyd der Wert $p > 2,3/(2 \cdot 4,80 \cdot 1,21) = 0,20$, wo $1,21 \pm 0,01 \text{ Å}$ der Kernabstand $\text{C}-\text{O}$ ist. Dieser Abstand ist hier länger als in CO_2 (1,161), weil C^{4+} durch 2 H^- im Aldehyd stärker abgeschirmt ist und deshalb auf O^{2-} eine schwächer anziehende Wirkung ausübt als durch das zweite O^{2-} in CO_2 .

2. Kohlenmonoxyd und das isoelektronische BF

Das Verhalten von CO, der einfachsten Verbindung des Kohlenstoffs, welche unter normalen Bedingungen vorkommt, entspricht weder der Formel $\text{C}=\text{O}$ noch $(\text{e}^-)_2\text{C}^{4+}\text{O}^{2-}$. Doch rechtfertigt die Ähnlichkeit der physikalischen Eigenschaften von CO und des isoelektronischen N_2 die analoge Quantisierung $\text{C}^{4+}(10\text{e}^-)\text{O}^{6+}$ und $\text{N}^{5+}(10\text{e}^-)\text{N}^{5+}$ (Abschnitt IV, 5). Es soll hier gezeigt werden, daß die kleinen Unterschiede im Verhalten dieser zwei Molekeln auf die Verschiedenheit der Ladung der Rumpfe zurückgeführt werden können.

Die Verteilung der Rumpfladungen ist in CO weniger symmetrisch als in N_2 , man sollte deshalb auf Grund des in Abschnitt IV, 4 formulierten Prinzips erwarten, daß im CO die Elektronen weniger fest gebunden sind und ihrerseits die Rumpfe weniger fest aneinander binden, daß hingegen die zwischenmolekularen Kräfte für CO stärker sind als für N_2 . Diese Erwartung wird durch die in Tabelle 8 enthaltenen Daten in allen Punkten bestätigt. Die Pfeile zeigen die Richtung des Anwachsens der Zahlenwerte, und zwar nimmt mit steigender Stärke der innermolekularen Kräfte der Kernabstand r ab, die Kraftkonstante k der intramolekularen Schwingung zu. Spalte 7 gibt die Verdampfungswärme.

Die Molekel BF ist nur auf Grund ihres Spektrums bekannt, da sie chemisch, offenbar wegen ihrer großen Reaktionsfähigkeit, nicht isoliert worden ist. Die dadurch schon wahrscheinlich gemachte Verschiedenheit der Elektronenstruktur des BF von den reaktionsträgen N_2 und CO ergibt sich auch aus folgendem.

Erstens ist die Schwächung der intramolekularen Bindung viel markanter beim Übergang von CO zu BF (angedeutet in Tabelle 7 durch die Stärke der Pfeile) als von N_2 zu CO.

Tab. 8. Vergleich der Lockerheit der Elektronenhülle (Spalte 3) und der zwischenmolekularen Kräfte (6,7) für N_2 und CO, sowie der innermolekularen Kräfte (4,5) auch für BF

1	2	3	4	5	6	7
Molekel	Q.-Formel	$R_{\text{D}} (\text{cm}^3)$	$r (\text{Å})^{22}$	$k (\text{millidynen}/\text{Å})^{29 \text{ a}}$	Sdp. ($^\circ\text{K}$)	cal/Mol
N_2	$\text{N}^{5+}(10\text{e}^-)\text{N}^{5+}$	4,39	1,097	23,0	77,6	1334
CO	$\text{C}^{4+}(10\text{e}^-)\text{O}^{6+}$	4,89	1,128	19,0	81,2	1412
BF	$(\text{e}^-)_2\text{B}^{3+}\text{F}^-$	—	1,262	7,97	—	—

Zweitens tritt in Abb. 1 (Abschnitt IV, 5) in der Reihe der Molekeln BN, BO, BF, (B; Ne) kein Minimum des Kernabstandes für die Gesamtzahl von 10 Valenzelektronen (BF) auf. Drittens: Der große Unterschied zwischen den Feldstärken der Rumpfe B^{3+} und F^{7+} und die Tatsache, daß F^{7+} sich allein mit der stabilen Quantikel 2^8 zu umgeben vermag, lassen für BF die Elektronenstruktur $(e^-)_2 B^{3+} F^-$ erwarten.

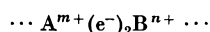
Es würde zu weit führen, diese Struktur auch durch die Betrachtung der angeregten Zustände von N_2 , CO und BF zu stützen, und es sei nur noch folgende prinzipielle Bedeutung dieses Beispiels hervorgehoben: Eine genügend starke einseitige Deformation eines Elektronensystems, $B^{3+}(10e^-)F^{7+}$, kann zu einer diskontinuierlichen Änderung der Quantenkonfiguration führen.

VII. Verschiedene Arten von zwei- und mehrkernigen Quantikeln

1. Zwei Elektronen, zwei Rumpfe

In den Betrachtungen der Elektronenstruktur und der Eigenschaften von Molekeln in den Abschnitten IV bis VI sind folgende zwei Faktoren besonders wichtig: erstens, die Unterteilung der Valenzelektronen in bestimmte gequantelte Gruppen; zweitens die elektrischen anziehenden und abstoßenden Kräfte innerhalb und zwischen diesen Quantikeln sowie den zugehörigen Atomrümpfen. Die übliche Unterscheidung zwischen ionischer und kovalenter Bindung beruht danach auf der Art der Quantelung der Elektronen. In dem einfachsten Beispiel von zweiatomigen ein-einwertigen Molekeln sind die Elektronen in $A^+ B^-$ in bezug auf die einzelnen Kerne von A und B, in $A^+(e^-)_2 B^+$ ist $(e^-)_2$ in bezug auf beide Rumpfe A^+ und B^+ gequantelt.

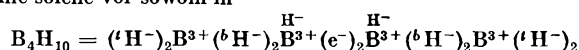
Da wir annehmen, daß in dem Grundzustand einer bestimmten Molekel entweder die eine oder die andere Art der Quantelung vorliegt, werden die verschiedenen Grade der Polarität für ionische Bindung durch gegenseitige Polarisierung (kontinuierliche Deformation) von A^+ und B^- , für kovalente Bindung durch eine unsymmetrische Ladungsverteilung des $(e^-)_2$ in den verschieden starken Feldern von A^+ und B^+ bedingt. Wenn das Feld von B^+ erheblich stärker ist als das von A^+ , kann man erwarten, daß die Konfiguration $A^+(e^-)_2 B^+$ weniger stabil ist als $A^+ B^-$. Ähnliches gilt, wenn die Rumpfe mehrfache Ladungen tragen, wobei die einfache kovalente Bindung als



zu formulieren wäre.

In der Tat werden im obigen in vielen Fällen, in welchen gewöhnlich eine Bindung durch $(e^-)_2$ angenommen wird, aus verschiedenen Gründen Formeln vorgezogen, in welchen mehr oder minder stark deformierte Ionen als Bestandteile auftreten.

Bei der Wahl einer Q.-Formulierung ist es geboten, einen Schematismus zu vermeiden. Weder $B_2H_6 = (B^{3+})_2(H^-)_6$ noch $CO = C^{4+}(10e^-)O^{6+}$ enthalten die Bindung $(e^-)_2$. Doch kommt eine solche vor sowohl in



(wegen der Symbole b und t siehe Tabelle 3) als auch in $H_3BCO = (H^-)_3 B^{3+} (e^-)_2 C^{4+} O^{2-}$. Die Feldstärken von B^{3+} und

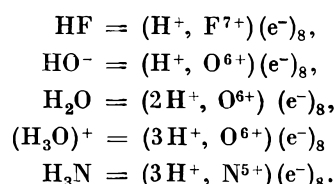
C^{4+} sind nur wenig voneinander verschieden. Die V.B.T. versagt jedoch auch hier, denn die Valenzzahlen sind unrichtig für B in den drei Formeln $(H^-)_3 B=C=O$, $(H^-)_3 B-C\equiv O$ und $(H^-)_3 B-C=O$, für O und C in je einer dieser Formeln.

2. Zwei Elektronen, zwei oder drei Protonen

In den Abschnitten IV, 1 und 2 wurde der Ersatz der Formeln $B^{3+}(e^-)_2 H^+$ und $C^{4+}(e^-)_2 H^+$ durch $B^{3+} H^-$ bzw. $C^{4+} H^-$ damit begründet, daß H^+ , im Gegensatz zu B^{3+} und C^{4+} , keine eigenen Elektronen besitzt. Eine besondere Sachlage ergibt sich, wenn $(e^-)_2$ mit Protonen allein sukzessive zu $H^- = H^+(e^-)_2$, $H_2 = 2H^+(e^-)_2$ und $H_3^+ = 3H^+(e^-)_2$ vereinigt wird. Dabei sind folgende Bindungsenergien (kcal/Mol) von Bedeutung: 16 ($H + e^-$), 399 ($H^- + H^+$), 92 ($H_2 + H^+$)³⁴. Im Grundzustand von H^- liegt bereits der tiefstmögliche atomare Quantenzustand $(H^+)1^2$ vor, so daß das weitere Eindringen von einem oder zwei H^+ lediglich eine kontinuierliche Verfestigung der einheitlichen Quantikel $(e^-)_2$ herbeiführen kann. Diese Verfestigung zeigt sich in der Verminderung der Molrefraktion (in cm^3) von 37 für H^- bis auf 2,1 für H_2 . Da in H_2 die beiden Protonen die gleiche Rolle spielen, ist es gerechtfertigt, diese Molekel als $(H^+)1^2(H^+)$ und dementsprechend H_3^+ als $(3H^+)1^2$, d.h. mit einer zweikernigen bzw. dreikernigen molekularen Quantikel $(e^-)_2$ zu formulieren³⁵.

3. Die Rolle der Protonen in polyelektronischen Quantikeln

In den Abschnitten IV, 5 und V wurden die Eigenschaften von CN^- , HCN , $(HCC)^-$ und $HCCH$ in Zusammenhang gebracht, indem in allen diesen Fällen das Vorliegen derselben Quantikelart $(e^-)_{10}$ angenommen wurde. Das heißt, daß keine diskontinuierliche Änderung der Quantelung stattfindet, weder beim Eindringen eines Protons in diese durch Rumpfe C^{4+} , N^{5+} oder H^+ , C^{4+} , C^{4+} stabilisierte Quantikel noch wenn die Ladung des Rumpfes N^{5+} in diejenigen von C^{4+} und H^+ gespalten wird. Dieses Verhalten ist durch den Umstand bedingt, daß das Feld eines Protons wesentlich schwächer ist als das von zwei viel höher geladenen Rümpfen. In der gleichen Weise kann man die Analogien im Verhalten folgender Reihe von Molekeln und Ionen deuten:



Z.B. deren Molrefraktion ändert sich in einer Weise, die zu erwarten ist auf Grund sei es der Feldwirkung, welche H^+ auf eine bestimmte Elektronenkonfiguration ausübt, oder des Einflusses, den die Spaltung des Kernes innerhalb einer solchen hat^{2c,f,i}. Da das Atom $Ne = (Ne^{8+})2^8$ sich auch in diese Reihe einordnet, erscheint es angebracht, das Symbol der atomaren Quantelung 2^8 auch für die Quantikel $(e^-)_8$ in den Molekeln zu benutzen. Schreibt man²¹ z.B. $H_3N = (3H^+, N^{5+})2^8$, so hat das folgende Bedeutung. Die Quantikel $N^{5+} = (N^{5+})2^8$ ist für

³⁴ J.O. HIRSCHFELDER, *J. Chem. Physics* 6 (1938) 795.

³⁵ Eine zweielektronische dreizentrische Bindung wurde von H. C. LONGUET-HIGGINS (*J. Chim. Physique* 46 [1949] 275) für B_2H_6 , von W.H. EBERHARDT, B.L. CRAWFORD jr. und W.N. LIPSCOMB (*J. Chem. Physics* 22 [1954] 989) auch für andere Borhydride angenommen.

sich unbeständig, kann jedoch durch das relativ schwache Feld von drei Alkaliionen stabilisiert werden. Dringen nun in N^{3-} drei H^+ ein, so bleibt die Gruppe 2^8 intakt, obwohl jedes H^+ die Tendenz hat, H^- zu bilden.

Betrachtet man in der gleichen Weise die Reaktion $(Be^{2+})_2C^{4-} + 4H_2O \rightarrow 2Be(OH)_2 + CH_4$, so liegt der Unterschied, im Vergleich zu H_3N , darin, daß das Feld von C^{4+} schwächer als das von N^{5+} ist und $4H^+$ statt $3H^+$ in Wettbewerb treten. Dementsprechend ist es schwieriger, auf Grund des Verhaltens von Methan zu entscheiden, welche von den zweimöglichen Formulierungen $(4H^+, C^{4+})2^8$ oder $C^{4+}(H^-)_4$ richtig ist. Die Gründe für die Bevorzugung der letzteren Formel sind anderswo angegeben worden^{21, p. 9}.

Die Abhängigkeit der Polaritätsrichtung, C^-H^+ oder C^+H^- , von der relativen Zahl von C und H in der Molekel zeigt sich in den Beispielen $H^+(CC)^2-H^+$ gegen $(H^-)_2C^{4+}(e^-)_4C^{4+}(H^-)_2$. Dieser Vergleich wie auch der von $Br^+(CN)^-$ gegen $Br^-C^{4+}(H^-)_3$ (Tabelle 6) beweist, daß eine Tabelle von bestimmten «Elektronegativitäten» der Elemente¹³ nicht einmal in qualitativer Hinsicht sinnvoll sein kann^{23, 36}.

4. Polyelektronische Quantikeln, mehrere Borrümpfe

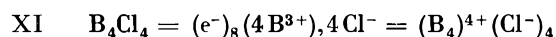
Protonen spielen in den Quantikeln, welche in den letzten zwei Abschnitten besprochen wurden, deshalb eine singuläre Rolle, weil sie keine eigenen Elektronen besitzen. Ein anderes einzigartiges Verhalten zeigt der Rümpf B^{3+} : Räumliche sehr regelmäßige Anordnungen von 4, 6, 8 oder 12 solcher Rümpfe treten als Teile von Molekeln und Kristallen auf. Es wurde die Vermutung geäußert^{2v, w}, daß diese Gruppen B_n von einheitlichen polyelektronischen Quantikeln $(e^-)_{3n-x}$ gebunden werden und geladene Bestandteile von Molekeln und Kristallen bilden.

Das einfachste und deshalb wohl klarste Beispiel dieser Art bietet die unlängst entdeckte^{37a} Verbindung B_4Cl_4 .

Die Lage der Kerne innerhalb der Molekel, untersucht im Kristall^{37b}, läßt sich folgendermaßen beschreiben. Die vier B befinden sich in den Ecken eines annähernd regulären Tetraeders mit einem mittleren Abstand B-B von 1,70 Å. Jedem B benachbart liegt ein Cl im Abstand von 1,70 Å. Die vier Cl bilden auch ein annähernd reguläres Tetraeder mit einem mittleren Abstand Cl-Cl von 4,49 Å. Die Zuordnung von je einem B und Cl zeugt von deren gegenseitigen Anziehung, während die tetraedrische Anordnung der gleichen Teilchen deren Abstoßung anzeigt.

Für die Formulierung der Elektronenstruktur ist es naheliegend, von dem Quantenzustand von vier Cl^- auszugehen. Es bleiben dann acht Elektronen für die Bindung der vier B^{3+} zurück. Da im Tetraeder sechs gleichartige Abstände B-B vorhanden sind, ergäbe sich für

zweizentrische Bindungen die unvernünftige Anzahl von 4/3 Elektronen pro «Bindung». Man hat somit die $8e^-$ als eine Oktett-Quantikel zu betrachten, die in bezug auf vier Rümpfe gequantelt ist, und gelangt so zu der Formel XI.



Die vier B^{3+} halten die Quantikel $(e^-)_8$ zusammen, und der elektrische Schwerpunkt der letzteren befindet sich in der Mitte des von den vier B^{3+} gebildeten Tetraeders. Die von den acht Elektronen auf die vier positiven Rümpfe ausgeübte Anziehung überwindet zumindest teilweise die zwischen ihnen wirkende Abstoßung. Es ist unwahrscheinlich, daß das vierkernige Kation $(B_4)^{4+}$ für sich allein stabil ist. Es kann dennoch in B_4Cl_4 bestehen, da seine Bindung mit den vier Cl^- von einer starken Polarisierung dieser Anionen begleitet sein muß, und dies trägt auch zur Überwindung der Abstoßung zwischen den vier B^{3+} bei³⁸.

Es erscheint plausibel, die Idee von polyelektronischen Quantikeln für die Deutung der Bindung auch in mancher der anderen Gruppen B_n anzuwenden^{2v}. Mit steigendem n wachsen natürlich die Schwierigkeiten einer eindeutigen Verknüpfung einer gewählten Struktur mit dem Verhalten der betreffenden Verbindung. Es sei hier deshalb nur noch darauf hingewiesen, daß das Vorkommen solcher polykerniger Quantikeln gerade bei Bor wohl damit im Zusammenhang steht, daß dieses Element zu weit im System von Ne entfernt ist, um das Ion B^{5-} zu bilden. Wenn auch die Lage von Kohlenstoff in dieser Hinsicht etwas günstiger ist und C^{4-} durch genügend starke Kationen stabilisiert werden kann, liegt in den aromatischen Ringen gewissermaßen eine Art von polyelektronischen mehrkernigen Quantikeln vor, wie in dem nächsten Abschnitt gezeigt wird.

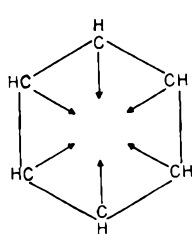
5. Aromatische Ringe

Die früheste und wichtigste Schwierigkeit, welcher die V. B. T. begegnete, betraf die Formulierung des Benzols. Ein System, das nur einfache, doppelte und dreifache Bindungen zwischen nächstbenachbarten Atomen kannte, führte zur KÉKULÉ-Struktur (1865) mit drei einfachen und drei doppelten Bindungen. Bekanntlich konnte diese Formulierung jedoch nicht mit den Eigenschaften von C_6H_6 und seiner Derivate in Einklang gebracht werden. Von den zahlreichen Versuchen, diesen Widerspruch in vorelektronischer Zeit zu klären, scheinen die zentrische Formel (XII) von H. E. ARMSTRONG (1887) und eine ähnliche von A. V. BAEYER (1888) dem Kernpunkt des Problems am nächsten zu kommen. Da der aromatische Charakter den Fettkörpern fremd ist, war es geboten, dies durch eine besondere Bindungsart auszudrücken. Es zeugt von Voraussicht, diese Besonderheit darin vermutet zu haben, daß die vierte Valenz jedes der sechs Kohlenstoffatome nicht von einem bestimmten anderen Atom abgesättigt wird, sondern zu dem Ring als ganzes in Beziehung steht.

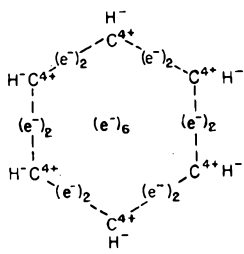
³⁶ W. HÜCKEL, *J. prakt. Chem.* 5 (1957) 105.

^{37a} G. URRY, T. WARTIK und H. I. SCHLESINGER, *J. Amer. Chem. Soc.* 74 (1952) 5809; ^b M. ATOJI und W. N. LIPSCOMB, *Acta Crystallogr.* 6 (1953) 547.

³⁸ Die von LONGUET-HIGGINS, *Quart. Reviews* (London) 11 (1957) 121, auf Grund der molekularen Orbitale entworfene Struktur von B_4Cl_4 hat mit der obigen manches gemeinsam.

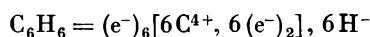


XII

 C_6H_6 

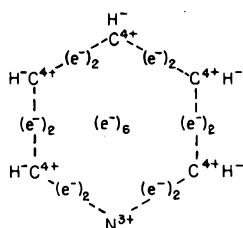
XIII

Diese Ideen fanden eine physikalische Deutung in der Theorie der molekularen Orbitale, als E. HÜCKEL (1930) sechs π -Elektronen zu einer für den aromatischen Charakter verantwortlichen Gruppe zusammenfaßte¹. Man bezeichnet diese Elektronen auch als delokalisiert, zum Unterschied von solchen, welche zwei benachbarte Atome binden (siehe COULSON, Note * im Abschnitt I). Analoge Gesichtspunkte führten^{2w} für Benzol zu der Quantikelformel XIII. Sie enthält, außer den atomaren (einkernigen) Quantikeln C^{4+} und H^- , zwei Arten von molekularen Quantikeln: sechs $(e^-)_2$, jedes gequantelt in bezug auf zwei benachbarte Rumpfe C^{4+} , und eine Quantikel $(e^-)_6$, gequantelt in bezug auf die sechs Rumpfe C^{4+} . Während die Kraftwirkungen in der Gruppierung $(e^-)_6(6 C^{4+})$, für sich allein betrachtet, analog denen in der tetraedrischen Gruppe $(e^-)_8(4 B^{3+})$ in Formel XI sind, ist die ebene Anordnung der Rumpfe in Benzol wesentlich dadurch mitbeeinflusst, daß die sechs C^{4+} und die sechs $(e^-)_2$ untereinander gebunden sind. Diese Beziehungen sind in der Formel

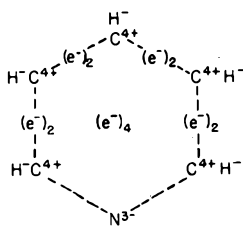


zum Ausdruck gebracht.

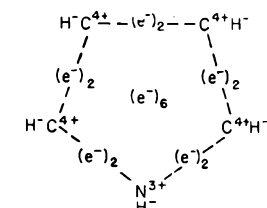
Eine Gruppe von sechs Elektronen ist von HÜCKEL als charakteristisch auch für solche Molekeln von aromatischem Charakter angesehen worden, welche heterozyklische Ringe mit sechs oder fünf Atomen enthalten. Danach wäre die Quantikelformulierung von Pyridin durch XIV, diejenige von Pyrrol durch XVI gegeben.



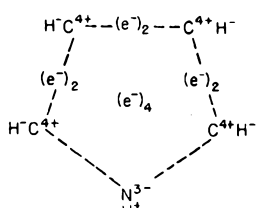
XIV

 C_5H_5N 

XV



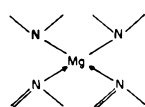
XVI

 C_4H_4NH 

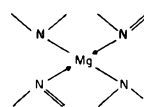
XVII

Wenn jedoch der Ring N, O oder S enthält, ist aus mehreren Gründen auch eine alternative Elektronenstruktur in Betracht zu ziehen.

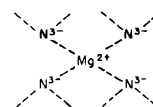
Pyridin hat ein beträchtliches Dipolmoment, $\mu = 2,2$ D, und es ist fraglich, ob dies durch die unbedeutende Änderung der Ladungsverteilung beim Ersatz von $C^{4+}H^-$ im Benzol (XIII) durch $N^{3+} = N^{5+}(e^-)_2$ (XIV) bedingt sein könnte. Im Pyrrol ($\mu = 1,8$ D) kann das H der Gruppe NH durch Metallatome ersetzt werden, und die Formulierung $(e^-)_2 \overset{N^{3+}}{H^-} (e^-)_2$ (XVI) drückt dies weniger befriedigend aus als $(HN)^{2-} = (H^+, N^{5+})(e^-)_8$ (XVII). In der V.B.-Struktur von Chlorophyll wird die Umgebung von Mg durch die «mesomeren» Formeln XVIII a und b dargestellt³⁹. Danach wäre Mg durch seine zwei Valenzen an die Stickstoffatome von zwei Pyrrolringen gebunden,



XVIII a



XVIII b



XIX

jedoch durch Pfeile (semipolare Bindungen?) an die übrigen zwei N. Berücksichtigt man jedoch, daß die Art der Bindung mit allen vier N als identisch angesehen werden muß und daß der Quantenzustand von Magnesium zweifellos Mg^{2+} ist, so gelangt man zu der Q.-Formel XIX, welche die elektrische Natur der Bindung sofort erkennen läßt und keine «Mesomerie» verlangt. Die Annahme, daß Stickstoff in der neonartigen Konfiguration N^{3-} (und nicht etwa N^-) vorliegt, wird durch die Tatsache gestützt, daß im kubischen $Mg_3N_2 = (Mg^{2+})_3(N^{3-})_2$ die Koordinationszahl von Mg in bezug auf N ebenfalls vier ist.

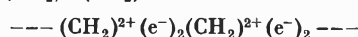
Alle diese Beziehungen führen zu der Frage, ob nicht für Pyridin und Pyrrol die Formeln XV und XVII den Formeln XIV bzw. XVI vorzuziehen sind. Ohne hier eine Entscheidung versuchen zu wollen, sei nur erwähnt, daß in XV und XVII die dem Ring zugeordnete Quantikel statt sechs nur vier Elektronen enthält. Dies erscheint auch deshalb sinnvoll zu sein, weil die Stabilisierung der zentralen Quantikel durch die positiven $(CH)^{3+}$ Gruppen mehr beeinträchtigt wird durch die abstoßende Wirkung der konzentrierten Ladung von N^{3-} im Pyridin (XV) als durch die entsprechende Gruppe $(e^-)_2(CH)^{3+}(e^-)_2$ im Benzol (XIII). In Pyrrol wirkt die kleinere Anzahl der Gruppen $(CH)^{3+}$ in der gleichen Richtung.

Die Formel XIII erlaubt ohne weiteres, die Substitution von H im Benzol durch eine negative Gruppe zu deuten, z.B. $H^- \rightarrow Cl^-$. Im Falle der Substitution durch eine positive Gruppe, z.B. NO_2 , liegen zwei Möglichkeiten vor. Die Nitrierung entspricht entweder dem Schema $C^{4+}H^- + NO_2 \rightarrow C^{4+}(e^-)_2N^{5+}(O^{2-})_2 + H$, oder die Elektronenstruktur erfährt eine tiefgreifende Änderung, welche ein Alternieren der Ladungszeichen im Ring herbeiführt. Danach wäre im Nitrobenzol die substituierte Stelle als $C^{4+}N^{5+}(O^{2-})_2$ zu formulieren, jede der zwei *ortho*-Stellen als $(CH)^{3+} = C^{4+}H^-$, jede der zwei *meta*-Stellen als $(CH)^{3-} = (C^{4+}, H^+)(e^-)_8$. Es ist einleuchtend, daß diese vielleicht recht extrem anmutende Form der alten Idee von alternierenden Polaritäten in besonders einfacher

³⁹ Organic Chemistry, herausgegeben von H. GILLMAN, 2. Auflage, John Wiley & Sons, New York 1943, S. 1308.

Weise den orientierenden Einfluß von stark polaren Gruppen bei Substitutionen im Benzolring zu deuten erlaubt.

Das unlängst entdeckte Alternieren der refraktometrischen Inkremente der CH_2 -Gruppe in Alkylketten, welche an stark polare Zentren gebunden sind^{2n, o, p} hat zu der Vorstellung geführt, daß in solchen Ketten die Elektronenkonfiguration



vorliegt. Die gegen die Idee der wechselnden Polaritäten vorgebrachten Argumente (1923 bis 1930) konnte LEWIN^{2o} nicht als allgemein berechtigt finden. Das Vorliegen einer gewissen Polarität selbst in gesättigten Kohlenwasserstoffen ist neuerdings durch den Nachweis eines Dipolmoments von $0,13 \pm 0,01$ D für *iso*-Butan^{2u, 40} und *iso*-Pentan^{2u} bewiesen worden.

Zum Abschluß sei darauf hingewiesen, daß in den obigen Betrachtungen über Benzol und analoge Substanzen «Mesomerie» oder «Resonanz» nicht herangezogen worden sind, obwohl die aromatischen Substanzen das klassische Beispiel für die Anwendung dieser Begriffe darstellen^{1, 7, 13}. Zwei Gründe für den Glauben, daß es notwendig ist, multiple Strukturen zu benutzen, um die Symmetrie gewisser Substanzen richtig wiederzugeben, wurden bereits im Abschnitt II, 5 als nicht stichhaltig erwiesen. Einerseits werden an vielen Stellen der heutigen Literatur klassische Valenzbindungen und elektrische Ladungen in der gleichen Formel benutzt, obwohl sie zwei unversöhnliche Prinzipien der Bindung, nämlich Sättigung bzw. Abschirmung, repräsentieren. Andererseits wird immer noch, der P. O. T. entsprechend, fälsch-

lich angenommen, daß gemeinsame Elektronenpaare jedem der gebundenen Atome voll angehören und die äußere Schale beider zu einem stabilen Oktett ergänzen können.

Was nun das Benzol anbelangt, so war bereits KEKULÉ durch die unrichtige Symmetrie der von ihm vorgeschlagenen Struktur zur Oszillationshypothese geführt worden, die jedoch nicht befriedigend war: Die Suche nach einem besseren Ausweg dauerte mehrere Dezennien. Die moderne Wiederbelebung der KEKULÉ-Struktur beruht nun auf der Überzeugung, daß die Wellenmechanik den Chemiker berechtigt, Doppelbindungen einer Substanz zuzuschreiben, welche experimentell keine Doppelbindung erkennen läßt, vorausgesetzt, daß er für die betreffenden Elektronen zwei oder mehrere räumlich fixierte Lagen wählt. Demgegenüber muß daran erinnert werden, daß die Wellenmechanik selbst für den Grundzustand des Wasserstoffatoms zu einem Bild führt, das eine *unendlich* große Zahl von Lagen für das Elektron vorsieht, welche jedoch für alle praktischen Zwecke in der singulären Formel $(\text{H}^+)1^1$ zusammengefaßt werden. Gelangt man nun im Falle einer einheitlichen Molekelart zu einer Formel, welche «mesomere» Gegenformeln verlangt, so hält dies der Verfasser für ein genügendes Anzeichen dafür, daß der Betrachtung eine irreführende oder zumindestens unzumutbare Voraussetzung zugrunde liegt, unabhängig davon, ob dabei klassische Valenzbindungen, ausschließlich Elektronenpaare, molekulare Orbitale oder Quantikeln benutzt worden sind.

⁴⁰ A. A. MARGOTT und G. BIRNBAUM, *J. Chem. Physics* 24 (1956) 1022.