

Die neueren Vorstellungen von der chemischen Bindung.

Von Dozent Dr. HANS FROMHERZ,

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München.

(Eingeg. 16. Mai 1936.)

In den letzten Jahren ist die zeitweise recht ungestüme Entwicklung der Vorstellungen vom Bau der Atome und Moleküle und damit von der Natur der chemischen Kräfte zu einem gewissen Abschluß gekommen. Diese Entwicklung war eng gekoppelt mit dem Ausbau der Quantentheorie; ein wirkliches Verständnis der heutigen Vorstellungen von der chemischen Bindung ist daher eigentlich nur auf dem Wege eines gründlichen Studiums der quantentheoretischen Überlegungen möglich. Infolge der beträchtlichen mathematisch-physikalischen Schwierigkeiten, die dem Chemiker hierbei im Wege stehen, haben wir heute den eigenartigen Zustand, daß die Physik im Zuge des Ausbaues der Quantentheorie eine große Anzahl von Aussagen über die Kräfte zwischen Atomen und Molekülen gemacht hat, die für die Chemie von einschneidender Wichtigkeit sind, die aber die Mehrzahl der Chemiker zusammenhanglos und daher ohne tieferes Verständnis für ihren Wert und für ihr Gewicht hinnehmen müssen, ohne in der Lage zu sein, sie nutzbringend zu verwerten.

Es besteht darum die Gefahr, daß bei den Chemikern die neuartigen physikalischen Gedanken nur insoweit Verständnis finden, als sie eine Bestätigung althergebrachter chemischer Vorstellungen ergeben, daß ihnen aber nicht zum Bewußtsein kommt, daß die heutigen Vorstellungen vom Bau der Atome und Moleküle eine gute Grundlage für eine Theorie der chemischen Kräfte bilden, die den Forscher befähigt, über das hinauszustossen, was man bis vor kurzem noch als eine allgemeine Grenze der naturwissenschaftlichen Erkenntnis empfunden hat.

In dieser Abhandlung soll nun der Versuch gemacht werden, die für die Chemie wesentlichen Errungenschaften der Quantentheorie möglichst ohne Ballast an Hypothesen und Vermutungen zu einem einheitlichen Bild von den chemischen Kräften zusammenzufassen und dieses dem Chemiker näherzubringen; hierbei kommt es weniger darauf an, quantenmechanische Ergebnisse mathematisch abzuleiten, als vielmehr deren Gehalt klar herauszuschälen. Hierzu ist ein kurzer Überblick über die Entwicklung der Atomvorstellungen seit Beginn des Jahrhunderts von Vorteil.

I. Historische Entwicklung der Atom- und Molekülvorstellungen.

Als Planck zu Beginn dieses Jahrhunderts zeigte, daß man das empirisch gefundene Gesetz der Strahlung eines schwarzen Körpers vom Standpunkt der klassischen Mechanik und Elektrodynamik nur verstehen kann, wenn man annimmt, daß die Energie keine beliebig teilbare Größe ist, sondern daß es genau so, wie es kleinste Einheiten der Materie gibt, auch kleinste Energiequanten von der Größe $E = h \cdot v^1$ gibt, hat wohl niemand daran gedacht, daß diese Erkenntnis eine Umwälzung der gesamten Vorstellungen vom Bau der Atome und Moleküle und der atomaren Kraftwirkungen einleiten sollte. Die Entdeckung war zwar prinzipiell sehr wichtig, hatte aber damals noch kaum praktische Bedeutung. Für die vielen bis dahin behandelten Energieumsätze physikalischer und chemischer Prozesse waren nämlich die kleinsten Energieeinheiten, die sogenannten Quanten, verschwindend klein;

¹⁾ E = Energiequantum, $h = 6,55 \times 10^{-27}$ erg. sec. (Planck'sches Wirkungsquantum), v = Schwingungsfrequenz = Lichtgeschwindigkeit/Wellenlänge.

auch in extremen Fällen, z. B. für die Rotations- und Schwingungsbewegung von Molekülen in festen Körpern und in Gasen, erreichen sie nur Beträge von etwa 200—600 cal pro Mol, während die Wärmeförderungen chemischer Reaktionen 20000—100000 cal pro Mol betragen; selbst Adsorptionen sind noch mit Wärmeförderungen von etwa 10000 cal pro Mol verbunden. Ein derartiger Sachverhalt mußte natürlich bei Energieumsetzungen den Eindruck einer kontinuierlichen Energieübertragung erwecken. Eine begrenzte Teilbarkeit der Energie sollte sich dagegen bei der Betrachtung der Elementarprozesse von Atomvorgängen zeigen.

Solche Atomvorgänge traten allmählich in den Vordergrund der Forschung, als Rutherford im Jahre 1911 Atome mit α -Teilchen beschoss, die er auf Grund der ebenfalls um die Jahrhundertwende erfolgten Entdeckung des Radiums und des radioaktiven Zerfalls zur Verfügung hatte; er erkannte, daß die Atome aus einem positiven Kern bestehen, der von negativen Elektronen umgeben ist. Die weitere Entwicklung der Atomvorstellungen schließt sich folgerichtig an diese Aussage an. Zwischen Kern und Elektronen müssen Anziehungskräfte bestehen; diese würden ein sofortiges Hineinfallen der Elektronen in den Kern bedingen, wenn man nicht annimmt, daß die Elektronen um den Kern kreisen, daß also die Anziehungskräfte durch Zentrifugalkräfte gerade kompensiert werden, in der Weise, wie man es im großen bei einem Planetensystem findet.

Die Schwierigkeit dieser Vorstellung liegt nun darin, daß derartige Planetensysteme nicht stabil sind, erstens einmal, weil ganz allgemein kleine Störungen die Planetenbahnen irreversibel verändern, und zweitens, weil insbesondere in einem elektrisch geladenen System von den kreis- oder ellipsenförmig bewegten Elektronen nach den klassischen Gesetzen dauernd eine kontinuierlich über das Spektrum verteilte Strahlung ausgesandt werden muß, welche die Energie des Systems dauernd verringert, bis das Elektron allmählich auf einer Art von Spiralbahn in den Kern gelangt.

Aus dieser Schwierigkeit fand Bohr im Jahre 1913 einen Ausweg durch Zuhilfenahme der Planckschen Aussage über die Quantelung der Energie: Wären in einem astronomischen Planetensystem die Planeten alle möglichen Energiezustände und Bahndurchmesser haben können, sollen sich die Elektronen in der Atomhülle nur auf ausgewählten und nach einer Quantenbedingung bestimmten, stabilen Kreis- und Ellipsenbahnen mit ganz bestimmten Bahndurchmessern und diskret verschiedenen Energiezuständen ohne Strahlung bewegen. Diese Elektronenzustände mit definierter Energie und definierten Elektronenbahnen können in andere erlaubte Zustände mit diskret verschiedener Energie übergehen; wenn eine neue Bahn mehr Energie enthält, so kann die fehlende Energie durch Lichtabsorption aufgenommen werden, wenn sie dagegen weniger Energie enthält, so kann die Überschußenergie durch Strahlung abgegeben werden. Diese Strahlung erfolgt ebenfalls nach einer ganz bestimmten Quantengesetzmäßigkeit, der Bohr-Einstein'schen Frequenzbedingung, die die Energie-differenz der beiden Elektronenzustände $E_1 - E_2 = \Delta E$ mit der Frequenz des absorbierten oder emittierten Lichtes durch die Beziehung $\Delta E = h\nu$ verknüpft.

Die Bohrschen Atommodelle der Elektronenbahnen haben sich für die weitere Forschung als ungemein fruchtbar erwiesen; insbesondere war es möglich, eine genaue Berechnung des Wasserstoffspektrums durchzuführen. Unter der Führung Sommerfelds gelang dann eine vollständige Entzerrung und Erklärung der teilweise äußerst verwickelten Atomspektren; und schließlich — und das war für den Chemiker besonders wichtig — ergab sich eine enge Verbindung der Atommodelle und der Atomspektren mit dem periodischen System der

Elemente und der Eigenart seines Aufbaues; auch über die Atomradien konnten ungefähre Angaben gemacht werden.

Jedes Elektron und dessen Energieinhalt ist erfahrungs-gemäß eindeutig gekennzeichnet durch eine Gruppe von 4 Zahlen, die sogenannten Quantenzahlen, genau so, wie in einer kleineren Stadt jeder Teilnehmer am Telephonnetz durch eine vierstellige Zahl eindeutig gekennzeichnet ist. Wie bei einem Telephonnetz kann es nicht vorkommen, daß zwei Teilnehmer, also zwei Elektronen, genau die gleiche Gruppe von 4 Zahlen besitzen (Pauli-Prinzip). Während aber die Post der Einfachheit halber eingeführt hat, daß jede der 4 Zahlenreihen von 0 bis 9 geht, hat die Natur das im Atom etwas anders eingerichtet; aus den *Bohrschen Elektronenbahnen*-vorstellungen ließ sich die besondere Eigenart des „Atom-Telephon-Systems“, also des Quantenenergieschemas, befriedigend erklären, wenn man dem umlaufenden Elektron noch ein eigenes magnetisches Moment gibt, den Elektronen-spin; hierdurch verdoppeln sich nämlich alle Umlaufsmöglichkeiten, je nachdem der Nordpol des Elektronenmagneten relativ zur Umlaufbahnebene nach oben oder nach unten zeigt. Die 4 Quantenzahlen einer Elektronenbahn charakterisieren dann Hauptachse (Hauptquantenzahl), Nebenachse (Nebenquantenzahl oder Impulsquantenzahl), Lage der Ellipsenebene im Raum (magnetische Quantenzahl) und Stellung des Elektronenmagneten (Spinquantenzahl). Die ins einzelne gehende Erklärung der Eigenart dieses Quantenenergieschemas mit Hilfe der Atommodelle bedeutete natürlich eine starke Stütze für die *Bohrsche Theorie*.

Es war daher nicht verwunderlich, daß diese anschaulichen Vorstellungen von den Elektronenbahnen über ein Jahrzehnt die Grundlage der physikalischen Atomforschung und ganz besonders auch der chemischen Vorstellungen von den Atomen und ihren Wirkungen bildeten, obwohl mit fortschreitender Erkenntnis die Schwierigkeiten immer mehr wuchsen. Neben der allmählich stärker fühlbaren Kluft zwischen den eigentlich in der Luft stehenden *Bohrschen Postulaten* und den Gesetzen der klassischen Mechanik und Elektrodynamik traten auch direkte Widersprüche zutage.

Ein Beispiel möge zur Erläuterung dienen: Nach dem *Bohrschen Atommodell* müßte der Wasserstoff Scheibensymmetrie besitzen. In Wirklichkeit hat er aber, wie experimentell gezeigt wurde, Kugelsymmetrie.

Diese und andere Erscheinungen verlangten immer mehr nach einer prinzipiellen Umgestaltung der Atomvorstellungen und führten um das Jahr 1926 zu einer Preisgabe der *Bohrschen Vorstellungen von den Elektronenbahnen*.

Aus den feststehenden Tatsachen, wie sie das oben beschriebene Quantenenergieschema der Elektronen im Atom, das *Bohr-Einstinsche Frequenzgesetz*, die Gültigkeit des *Coulombischen Kraftgesetzes* usw. darstellen, und auf Grund von neu entdeckten Erscheinungen der Doppelhatur des Lichtes als Wellen- und Korpuskularstrahlung (*Compton-Effekt*), der Wellennatur bewegter Masseteilchen (*De Broglie*) und der Beziehung der Masse zur Energie (Massendefekt) wurde durch *Schrödinger* und durch *Heisenberg* auf verschiedenen Wegen eine neue Atomtheorie, die Quantenmechanik des Atoms, geschaffen, die in der *Schrödingerschen* Fassung meist Wellenmechanik genannt wird.

II. Quantenmechanik der Atome und Moleküle.

In einer Quantenmechanik des Atoms und Moleküls müssen alle feststehenden Ergebnisse der Atomforschung verwertet und die Widersprüche zu der klassischen Mechanik und Elektrodynamik ausgeglichen werden. Die Tatsache, daß man ein bewegtes Masseteilchen als eine Wellenbewegung, sozusagen als ein Wellenpaket, auffassen und diese Materiewellen ebenso wie Licht beugen kann, gibt einen Fingerzeig für die Vorstellung von Atomen. Hiernach ist das Atom als ein schwingungsfähiges und schwingendes Gebilde aufzufassen, das wie eine Saite oder Membran oder noch besser wie eine pulsierende Kugel in diskret verschiedenen, durch Quantenzahlen charakterisierten Zuständen mit verschiedenem Energieinhalt schwingen kann, gleich wie eine Saite in der Grundschwingung, Oktave usw. und wie eine Membran in noch mannigfalti-

geren und komplizierteren Formen schwingen kann. Diese Schwingungen sind elektrischer Natur, und zwar stellen sie stehende Schwingungen der Ladungsdichte der den positiven Atomkern umgebenden negativen Elektronenwolke dar. Die einzelnen Bahnen der Elektronen sind im Gegensatz zur *Bohrschen Atomtheorie* ganz undefiniert und unwesentlich.

Die Sachlage ist im Prinzip ganz ähnlich wie bei dem akustischen Mechanismus einer Orgelpfeife; auch hier kommt es auf die stehenden Schwingungen der Dichte der Luftsäule an, während man über die Bewegung der einzelnen Gasmoleküle der Luft nichts aussagt; sie bleibt undefiniert und ist für die Beschreibung des Vorganges unwesentlich.

Ein neuer Schwingungszustand bedeutet einen neuen Energiezustand mit anderen Quantenzahlen. Wenn nun zwei verschiedene Schwingungszustände miteinander interferieren, so gibt es Schwebungen und Schwebungsfrequenzen, ganz analog, wie z. B. bei zwei Stimmgabeln mit etwas verschiedener Frequenz v_1 und v_2 ein Schwebungston v_3 auftritt; dieser ist die Differenz zwischen den Grundfrequenzen: $v_3 = v_1 - v_2$. Die *Bohr-Einstinsche Frequenzbedingung* für die ausgesandte Strahlung $h\nu$ bedeutet nun nach diesen Vorstellungen nichts anderes als einen derartigen Schwebungston zwischen zwei Schwingungszuständen des Atoms mit der Frequenz v_1 und v_2 bzw. der zugeordneten Energie $E_1 = h\nu_1$ und $E_2 = h\nu_2$ nach der Beziehung: $E_1 - E_2 = h\nu_1 - h\nu_2 = h\nu$.

Es ist ganz wie bei einem Klavier, wenn man die Taste für das Grund-c mit der Frequenz v nur auslöst, aber nicht anschlägt, also das c nur schwingungsfähig macht, aber nicht anregt, dagegen die Oktav, das gestrichene c, mit der Frequenz $2v$ und das gestrichene g mit der Frequenz $3v$ anschlägt, dann wird auch der Differenzton $3v - 2v = v$ als Schwebungston auftreten, d. h. das Grund-c wird ebenfalls mit anklingen.

Diese Vorstellung muß man, um sie praktisch verwerten zu können, in eine exakte mathematische Form bringen, und zwar in folgender Weise: Jede Schwingung ist durch eine Schwingungsgleichung, meistens in Form einer Differentialgleichung, charakterisiert; darin sind verschiedene Konstanten, sogenannte Parameter, enthalten. Es handelt sich nun im wesentlichen darum, den oben erwähnten Erfahrungstatsachen der Atomforschung, wie sie insbesondere der Energiesatz, die *Bohr-Einstinsche Frequenzbedingung*, die *de Brogliesche Beziehung* zwischen Impuls und Materiewellenlänge, und schließlich die Beziehung zwischen Masse und Energie darstellen, durch eine geeignete Bestimmung der Parameter einer Schwingungsgleichung gerecht zu werden. Dieses Problem ist in der *Schrödingerschen Differentialgleichung* der Wellenmechanik und ihren Erweiterungen gelöst. Durch sie werden die Atomschwingungen unter den vorgegebenen Bedingungen, sogenannten Randwerten der Differentialgleichung, beschrieben. Die vierfache Mannigfaltigkeit der Energiezustände und Quantenzahlen, die große Zahl der empirisch festgestellten Gesetzmäßigkeiten des Atombaus und der Spektrallinien folgen zwangsläufig aus ihr. Im Grenzfall für makroskopische Vorgänge geht die Atommechanik in die gewöhnliche klassische Mechanik über.

Die *Schrödingersche Schwingungsgleichung* gibt eine genaue Beschreibung der elektrischen Ladungsdichte der schwingenden Elektronenwolke eines Atoms und ihrer periodischen Veränderlichkeit in Abhängigkeit von Raum und Zeit; sie sagt aber nichts über die einzelnen Elektronenbahnen aus. Es ist klar, daß man, wenn man die Ladungsverteilung in der Elektronenhülle und ihrer Veränderlichkeit kennt, die Kräfte bestimmen kann, die zwischen zwei derartigen schwingenden Systemen herrschen, d. h., man kann etwas über die chemische Bindung von zwei Atomen aussagen.

Wir wollen nun im folgenden, ohne uns in mathematische Ableitungen einzulassen, ganz allgemein fragen,

was geschieht, wenn man zwei in der obigen Weise charakterisierte schwingende Gebilde, wie sie die Atomie darstellen, einander nähert, damit sie sich zu einem Molekül vereinigen. Dann haben wir die Grundlage für das Verständnis der chemischen Bindung.

Es sei besonders daran erinnert, daß man an Naturkräften, die für die Bindung zwischen Atomkern und Elektronen und für die Vereinigung von Atomen zu Molekülen in Frage kommen, nur die Coulombschen Anziehungs- und Abstoßungskräfte zwischen elektrischen Teilchen kennt; daher kommen in der Schrödingerschen Schwingungsgleichung für das Atom auch nur die Coulombschen Kräfte vor. Mit ihrer Hilfe und mit den Bohrschen Atomvorstellungen konnte man schon früher von den beiden chemischen Bindungsarten, der Ionenbindung oder heteropolaren Bindung, auch Elektrovalenz genannt, und der Atombindung oder homöopolaren Bindung, auch Covalenz genannt, die erstere verstehen und auch weitgehend quantitativ erfassen; positive und negative Ionen ziehen sich eben einfach nach dem Coulombschen Gesetz an. Aber eigentlich ist gerade die homöopolare Bindung das, was der Chemiker unter chemischer Bindung versteht; nur hier treten gerichtete, einsitzige, einfach abzusättigende Valenzkräfte auf. Aber schon bei dem einfachsten Molekül, dem Wasserstoff, war es auf Grund der alten Vorstellungen von den Elektronenbahnen und ihren Kraftwirkungen nicht möglich, auch nur ein annähernd quantitatives Verständnis der chemischen Atombindung zu erlangen. Hier mußte eine prinzipielle Schwierigkeit vorliegen.

Mit der neugewonnenen Vorstellung von den Atomen als schwingende elektrische Gebilde können wir nun auch den eigentlichen Grund für diese Schwierigkeit einsehen. Man hatte die Atome bisher nur als statische elektrische Gebilde betrachtet, aber nicht als dynamische, schwingende und resonanzfähige Systeme. Wenn zwei derartige Systeme einander genähert werden, so wirken sie nicht nur infolge ihrer positiven oder negativen Ladung aufeinander, sondern es muß auch eine Beeinflussung ihres Schwingungszustandes durch Koppelungskräfte ausgeübt werden, welche wiederum durch Coulombsche Kraftwirkungen ausgelöst werden.

Wir wollen nun sehen, in welcher Weise sich dies auswirkt und wie man die homöopolaren Atombindungskräfte unter diesem Gesichtspunkte verstehen kann. Wir haben einfach das Problem der gegenseitigen Beeinflussung zweier schwingender Systeme in Abhängigkeit von ihrem Abstand, also von ihrer Koppelung, zu untersuchen. Auch hierbei treten nach den obigen Ausführungen in letzter Linie keine anderen Kraftwirkungen als die Coulombschen Kräfte auf, nur mit dem Unterschied, daß jetzt nicht nur statische, sondern auch dynamische Wirkungen berücksichtigt werden. Rein mathematisch läuft die Betrachtung hinaus auf eine Untersuchung der gegenseitigen Beeinflussung der beiden für die Einzelsysteme geltenden Schrödinger-Gleichungen durch die Coulombschen Koppelungskräfte. Die Behandlung solcher Gleichungen und die zu erwartenden Resultate sind aus der Theorie der gekoppelten Schwingungen bekannt. Wir brauchen aber hier nicht auf diese Theorie einzugehen, können vielmehr die für uns wesentlichen Ergebnisse unmittelbar an einem Versuch mit dem gekoppelten Doppelpendel ablesen und sie sinngemäß auf das Wasserstoffmolekül übertragen.

Koppelt man zwei Pendel von gleicher Schwingungsdauer z. B. dadurch, daß man sie mit einem Faden verbindet, an dem ein Gewicht hängt (vgl. Abb. 1a) und versetzt das eine der Pendel in Schwingung, so wird in allmählich steigendem Maße auch das andere Pendel in Schwingung kommen, während das erste Pendel an Schwingungsenergie verliert, bis es ganz zur Ruhe kommt und das zweite Pendel eine maximale Schwingungsamplitude erhält. Dann geht der Vorgang wieder rück-

wärts. Die Amplituden der beiden Pendel schwingen periodisch und abwechselnd zwischen Null und einem Maximalwert (vgl. Abb. 1a). Die Pendelschwingung besitzt also Schwebungen. Wir wissen aber nun aus dem oben erwähnten Verhalten von zwei Stimmgabeln, daß solche Schwebungen auftreten, wenn die Stimmgabeln verstimmt sind, d. h. wenn die Stimmgabeln zwei etwas verschiedene Frequenzen v_1 und v_2 besitzen. Beim Doppelpendel müssen demnach durch Koppelung die beiden ursprünglich gleichen Eigenfrequenzen verstimmt werden, es muß also eine Aufspaltung derselben in zwei Eigenfrequenzen mit einer etwas größeren und einer etwas kleineren Frequenz auftreten. Die Aufspaltung hängt von der Stärke der Koppelung ab. Wenn man die Koppelung durch Vergrößerung des angehängten Gewichtes verstärkt, wird die Schwebung rascher, die Aufspaltung also größer. Wenn diese Überlegung richtig ist, so muß man auch die beiden neuen Eigenfrequenzen des Doppelpendels einzeln feststellen können, und zwar daran, daß man sie anregen kann, ohne daß Schwebungen auftreten, genau so wie bei zwei Stimmgabeln, wenn man nur die eine anschlägt. Das ist auch der Fall. Man kann tatsächlich am Doppelpendel zwei Schwingungszustände demonstrieren, die ohne Schwebung ablaufen, die demnach die Eigenfrequenzen

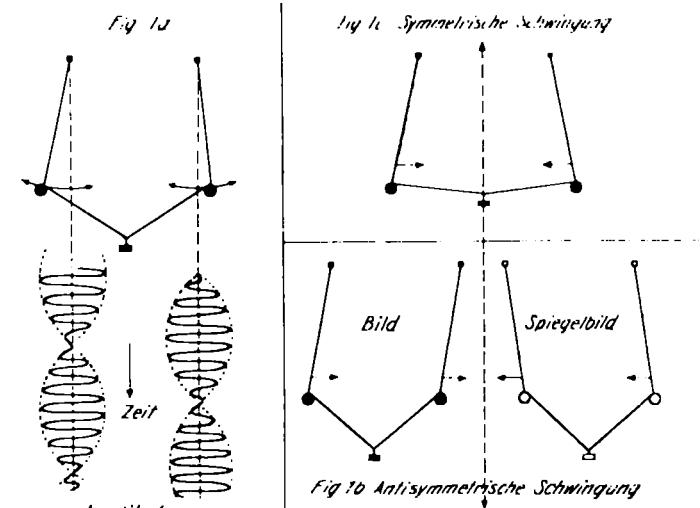


Abb. 1.

darstellen. Die eine erhält man dadurch, daß man die Pendel in gleicher Phase anregt, wie es Abb. 1b darstellt; dann schwingen die beiden Pendel parallel nebeneinander her, und eine Koppelungskraft kommt gar nicht zur Auswirkung. Die andere Möglichkeit besteht darin, daß man die Pendel symmetrisch gegeneinander schwingen läßt, wie es in Abb. 1c angedeutet ist. Auch hier treten keine Schwebungen auf. Die beiden Schwingungszustände unterscheiden sich nicht nur durch den Wert ihrer Eigenfrequenzen, sondern auch noch dadurch, daß das letztergenannte System symmetrisch schwingt. Man kann nämlich eine Symmetrieachse durch das System legen. (Abb. 1c.) Das erstere System dagegen ist antisymmetrisch, man kann sich jederzeit dazu eine spiegelbildliche Schwingung denken (vgl. Abb. 1b).

Hiermit haben wir zugleich die für uns wesentlichen allgemeinen Eigenschaften gekoppelter, schwingungsfähiger und schwingender Systeme gefunden: Ursprünglich gleiche Eigenfrequenzen werden mit stärkerer Koppelung immer mehr in eine symmetrische und eine antisymmetrische Eigenfrequenz aufgespalten, von denen die eine etwas höher und die andere etwas tiefer liegt als die Frequenz, mit der ein Teilsystem unter sonst gleichen Bedingungen allein schwingt.

Aus unseren Atomvorstellungen wissen wir nun, daß jede Eigenfrequenz eines schwingenden atomaren Systems mit einer Energie E durch die Beziehung $E = \hbar v$ verbunden ist. Tritt bei der Annäherung von zwei derartigen atomaren Systemen eine Verminderung der Eigenfrequenz

auf, so bedeutet das auch eine Verminderung, also Abgabe von Energie, der sogenannten Resonanzenergie; dadurch wird das System stabilisiert, denn eine Abgabe von Energie tritt immer dann auf, wenn sich Systeme anziehen. Umgekehrt bedeutet eine Erhöhung der Eigenfrequenz bei der Annäherung Erhöhung der inneren Energie, also Energiezufuhr, und dies ist immer nur dann der Fall, wenn die genährten Systeme sich abstoßen; denn man muß unter Zufuhr von Energie Arbeit leisten, um die Systeme gegen die Abstoßungskräfte näher zu bringen. Beim Wasserstoff ist nun der symmetrische Fall gegeben für die Anziehung, der antisymmetrische für die Abstoßung. Wir haben also hier die eigenartige Erscheinung, daß die beiden atomaren Schwingungssysteme sich einmal anziehen, einmal abstoßen, ohne daß eigentlich ein physikalischer Unterschied für die beiden Systeme zu erkennen ist, abgesehen von einer Symmetrieeigenschaft, die wie bei den gekoppelten Pendeln (vgl. Abb. 1 a) durch einen Phasenunterschied um eine halbe Periode bedingt ist.

Wenn man nun auch die Anziehung an sich neutraler, aber schwingender Atomsysteme auf Grund der geschilderten Resonanzenergie verstehen kann, so ist doch der tiefere Mechanismus dieser Anziehung wegen des Umweges über die $h\nu$ -Energiebeziehung nicht recht anschaulich, weil man zum Verständnis von Anziehung und Abstoßung in praktischen Fällen eigentlich gewohnt ist, die Kräfte und die Kraftwirkungen zu betrachten, und nicht die Änderungen der Energie. Wir wollen daher, um auch in das Spiel der Kräfte einen besseren Einblick zu erhalten, an einem weiteren elektrischen Beispiel zeigen, wie man sich bei derartigen schwingenden Resonanzsystemen das Wirken der Kräfte vorzustellen hat, die beim Wasserstoff in dem einen symmetrischen Falle zur Anziehung und in dem anderen antisymmetrischen Falle unter sonst gleichen Bedingungen zur Abstoßung führen.

Fig. 2a

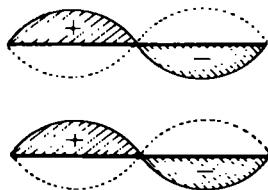


Fig. 2b

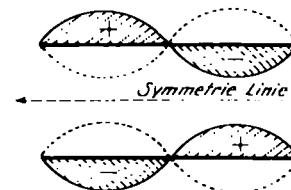


Abb. 2.

Man stelle sich zwei geradlinige, parallel zueinander liegende Stücke eines Metalldrahtes vor (vgl. Abb. 2). Sind die beiden Stücke positiv geladen, so stoßen sie sich ab. Ist der eine Draht positiv, der andere negativ geladen, so ziehen sie sich auf Grund der Coulombschen elektrostatischen Kraftwirkungen an und stellen ein Modell für die Ionenbindung dar. Nun wollen wir zeigen, daß man auch Anziehung und Abstoßung bewirken kann, wenn die Drahtstücke als ganze neutral sind. Wir erzeugen in den beiden benachbarten ungeladenen Drähten durch irgendeinen Induktionsmechanismus je eine stehende Welle von gleicher Frequenz, wie es in Abb. 2a angedeutet ist; die in Abb. 2 über die Drahtstücke gezogenen Kurven deuten die Ladungsverteilung an. Während jeder Draht als Ganzes ungeladen ist, schwingt die Ladung im Draht in der Weise hin und her, daß zu Beginn der Schwingungsperiode z. B. die linke Seite des Drahtes positiv, die rechte negativ geladen ist (ausgezogene Kurve der Abb. 2a). Nach einer Viertelperiode ist die Ladung auf der ganzen Drahtlänge zu Null ausgeglichen, nach einer Halbperiode ist die linke Seite negativ, die rechte maximal positiv geladen (gestrichelte Kurve der Abb. 2a), und nach einer weiteren Halbperiode ist die Ladungsverteilung durch die Nullage hindurch wieder zur Ausgangsverteilung zurückgekehrt. Wenn nun der zweite, benachbarte Draht in der gleichen Phase schwingt, so wird, wie aus der Abb. 2a

zu ersehen ist, dauernd Abstoßung herrschen (abgesehen von der Nullage), da in den beiden Drahtstücken die gleichnamigen Ladungen stets am nächsten benachbart sind, sich also dauernd abstoßen. Schwingen die beiden Drahtstücke aber in entgegengesetzter Phase, wie es in Abb. 2b angedeutet ist, so muß im Gegensatz zum ersten Fall dauernd Anziehung zwischen den an sich neutralen Drahtstücken herrschen, da, obgleich sonst ganz gleiche physikalische Bedingungen vorliegen, die ungleichnamigen Ladungen stets am nächsten benachbart sind. Durch das zuletzt besprochene System (Abb. 2b) kann man zwischen die beiden Drahtstücke eine Symmetrie-Linie legen; der symmetrische Fall ergibt also Anziehung. Im anderen Falle (Abb. 2a) gibt es stets ein spiegelbildliches Schwingungssystem; dies ist also der unsymmetrische Fall, welcher Abstoßung bedeutet.

In diesem Beispiel haben wir also ein einfaches Modell, das die wesentlichen Eigenschaften der chemischen Bindungsarten veranschaulicht. Die einfache elektrostatische Aufladung der Drähte gibt das Modell für die Ionenbindung, die Resonanzschwingung der an sich neutralen Drahtstücke in zwei verschiedenen Phasen gibt die Veranschaulichung der Atombindung durch Resonanzkräfte; in beiden Fällen wirken in letzter Linie nur Coulombsche Kräfte. Wirken sowohl Resonanzkräfte als auch elektrostatische Ladungen zusammen, so hat man ein Übergangssystem zwischen Ionenbindung und Atombindung, wie wir es im nächsten Kapitel besprechen werden, und wie man es insbesondere bei der semipolaren Doppelbindung vorfindet.

Zum Abschluß der allgemeinen Ausführungen seien noch einige wichtige und zugleich warnende Bemerkungen über vergleichende Modellbetrachtungen und ihre Verwendung gemacht.

Die Atommechanik, wie sie in der Schrödinger-Gleichung niedergelegt ist, hat an sich in der uns durch dauernde tägliche Erfahrungen geläufigen und verständlichen Makromechanik kein Analogon; die Atome und ihre Wirkungen sind daher als solche unanschaulich und nicht durch entsprechende aus der Makromechanik abgeleitete Atommodelle zu beschreiben²⁾. Trotzdem kann man, um irgend eine ausgewählte Gruppe von Eigenschaften der Atome zu veranschaulichen, Modelle hierfür angeben, die aber dann nur für das Verständnis und für die Beschreibung dieses von vornherein begrenzten Bereiches gültig und verwendbar sein können. Man darf also derartige Modelle nicht etwa benutzen, um weitere Eigenschaften, die über das begrenzte Bereich hinausgehen, aus den Modellen zu erschließen, oder zu deuten; in diesem Falle würde man sofort auf Trugschlüsse stoßen.

Folgende Beispiele zur Erläuterung: Die Bohrschen Atommodelle sind zweifellos richtig und verwendbar, solange man sich darauf beschränkt, damit das Termschema der Elektronenzustände im Atom in seiner vierfachen Mannigfaltigkeit zu veranschaulichen und zu studieren, wie wir es oben beschrieben haben. Man wird aber sofort zu fehlerhaften Schlüssen geführt, wenn man die Ableitungen so weit ausdehnt, daß man Umlaufsfrequenzen und Bahndurchmesser von Elektronenbahnen auf Grund dieser Vorstellungen berechnen will, da man das Gültigkeitsbereich des Modells überschritten hat.

Ein anderes Beispiel gibt die Optik: Zur Erklärung der Absorption und Dispersion des Lichtes genügt es, die Atome und Moleküle als einfache Oszillatoren mit einer bestimmten Oszillationsfrequenz v_0 eines Elektrons oder einer geladenen Atomgruppe aufzufassen. Hieraus lassen sich die verwickelten Beziehungen zwischen Brechungsexponent und Eigenfrequenz v_0 mit genügender Genauigkeit in Abhängigkeit von der Zahl p der Resonatoren im Molekül ableiten. Man überschreitet aber den Geltungsbereich dieses Modells, wenn man glaubt, auf Grund dieser Modellvorstellung für die Resonatorenzahlen p ganze Zahlen erwarten zu sollen. Das ist nicht der Fall; man erfährt durch Zurückgreifen auf die Schrödinger-Gleichung, daß diese Resonatorenzahlen in der Dispersionsformel in Wirklichkeit ein Maß für die Übergangswahrscheinlichkeit von einem Elektronenzustand zu einem anderen darstellen und keineswegs ganze Zahlen sein müssen.

²⁾ Vgl. auch: A. Eucken, Lehrbuch der chemischen Physik, Leipzig 1930, S. 637.

Ein letztes triviales, aber vollkommen entsprechendes Beispiel gibt das zuletzt besprochene Drahtmodell für die Ionenbindung und die Atombindung: Zur Veranschaulichung der wirkenden Kräfte ist das Modell qualitativ genügend, aber man würde die Gültigkeit überschreiten, wenn man nun aus diesem Modell die Kraftwirkungen zwischen den zwei Drahtstücken genau ausrechnen würde, um die Ergebnisse zur quantitativen Deutung der chemischen Bindungsverhältnisse zu verwerten.

Unsere allgemeinen Ausführungen wollen wir nun benutzen, um einen tieferen Einblick in die verschiedenen chemischen Bindungsarten und ihre Variationen zu gewinnen.

III. Chemische Bindung vom Standpunkt der Quantenmechanik.

a) Ionenbindung.

Von den beiden chemischen Bindungsarten, der Ionenbindung und der Atombindung³⁾, soll zuerst die elektrostatische Ionenbindung besprochen werden, deren Eigenschaften man schon lange untersucht und dem Verständnis näher gebracht hat.

Aus den Eigenschaften der Edelgase weiß man, daß die „Edelgaskonfiguration“ von acht Elektronen in der äußeren Elektronenschale durch eine besondere Stabilität und durch einen nach außen hin praktisch völlig abgeschlossenen und chemisch indifferenten Charakter ausgezeichnet ist; daß elektrische Impulsmoment und das magnetische Moment der Elektronenhülle ist Null. Dasselbe gilt in schwächerem Maße von der Zweierschale und von der Achtzehnerschale. Infolgedessen haben die Elemente, die in der Umgebung von solchen Achter-, Zweier- und Achtzehner-Konfigurationen liegen, d. h. Elemente, die ein bis zwei Elektronen mehr oder weniger als ein Edelgas oder ein bis zwei Elektronen mehr als eine Achtzehnerschale besitzen, die Tendenz, unter Abgabe bzw. Aufnahme von Elektronen in eine Edelgas- oder in eine Achtzehnerkonfiguration überzugehen unter Bildung von positiven oder negativen Ionen. Diese Tendenz ist wesentlich schwächer für die Achtzehnerkonfiguration als für die Achter-(Edelgas-)Konfiguration.

So haben insbesondere die Alkaliatome, mit einem Elektron in der äußeren Schale, das Bestreben, in positive Ionen mit Edelgaskonfiguration überzugehen. Die Ionisierungsspannung ist von allen Elementen bei den Alkaliatomen am kleinsten; sie sinkt mit steigender Ordnungszahl, also mit steigendem Atomradius derselben, da die Anziehungskräfte der äußeren Elektronen durch den Kern mit steigendem Kernabstand der äußeren Elektronenhülle abnehmen. In etwas schwächerem Maße neigen die Erdalkaliatome dazu, Elektronen unter Bildung von zweifach positiv geladenen Ionen mit Edelgaskonfiguration abzugeben, ebenfalls mit steigender Kernladungszahl, also mit steigendem Atomradius, in stärkerem Maße. Das gleiche gilt für die Halogene und für die Elemente der sechsten Gruppe, Sauerstoff, Schwefel und deren Homologe, welche ihre Schalen durch Aufnahme von ein bis zwei Elektronen unter Bildung von negativen Ionen zu Edelgasschalen auffüllen; die Halogene sind stärkere Ionenbildner als die Elemente der sechsten Gruppe, die Elemente mit kleinerem Atomgewicht gehen leichter in den Ionenzustand über als die Elemente mit höherem Atomgewicht und größerem Atomradius, da in ersterem Falle die Elektronen fester gebunden werden können, wegen der größeren Kernnähe. Beispiele für Ionenbildner, die in der Nähe von Achtzehnerkonfigurationen liegen, sind Kupfer und Silber.

Der Wasserstoff kann unter Abgabe eines Elektrons in ein positives Ion, das Proton, und durch Aufnahme eines Elektrons unter Anstrengung der Helium-Konfiguration in das negative Wasserstoffion übergehen.

Kommen positive und negative Ionenbildner zusammen, so ist die Voraussetzung für eine Ionenbindung

³⁾ In neuerer Zeit wurde auch durch die Quantentheorie auf eine andere Art von Bindungskräften, nämlich auf die sogenannten van der Waalschen Kräfte ein klarendes Licht geworfen. Diese wirken sich aber insbesondere auf die Molekülassoziation aus und sollen daher hier nicht behandelt werden.

gegeben, und zwar in um so stärkerem Maße, je ausgeprägter das Ionisierungsbestreben solcher Atome ist.

$\text{Na} + \text{Cl}$ geben $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$; H bildet i. allg. ein positives Ion: $\text{H} + \text{F} = \text{H}^+ \text{F}^-$, nur wenn es mit einem sehr ausgeprägten positiven Ionenbildner zusammentrifft, wie Natrium, so wird es gezwungen, ein Elektron aufzunehmen, und bildet ein negatives Ion: $\text{H} + \text{Na} = \text{H}^- \text{Na}^+$ (Natriumhydrid).

Ionendeformation. Eine gewisse Abstufung kommt in den Charakter der Ionenbindung dadurch hinein, daß die an der Bindung beteiligten negativen Elektronenhüllen durch die Kräfte der positiven Ionen deformiert, also polarisiert werden; diese Deformationswirkung der positiven Kationen auf die negativen Anionen ist um so größer, je größer die Ionenladung und je kleiner der Atomradius der Kationen ist, und außerdem je größer die Anionen sind, da deren äußere Elektronenhülle dann looser gebunden ist. Die deformierende Wirkung der Ionen ohne Edelgaskonfiguration ist größer als diejenige der edelgasähnlichen Kationen.

Diese Deformation der Elektronenhüllen wirkt sich in mannigfaltiger Weise auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Ionenverbindungen aus, wie dies von Fajans ausführlich gezeigt wurde⁴⁾; wir wollen hier darauf nicht näher eingehen. Nur zwei Folgerungen, die im Hinblick auf das Verständnis der chemischen Bindung bemerkenswert sind, mögen hier noch gestreift werden. Der erste Punkt betrifft die Erscheinung der „schrägen Analogie“ im periodischen System; diese besteht darin, daß in den kleinen Perioden ein Element chemische Analogien zu einem Element der nächst höheren Periode und der nächsthöheren Gruppe aufweist, z. B. Li zu Mg, Be zu Al und B zu Si. Diese Ähnlichkeit ist großenteils dadurch bedingt, daß die deformierende Wirkung dieser Elemente ähnlich ist⁵⁾; denn die deformierende Wirkung wird einerseits größer, wenn man zu einem stärker geladenen Ion übergeht, und andererseits wird sie schwächer, wenn man von einer Periode in die nächst höhere, also zu höheren Atomradien übergeht. Diese beiden Wirkungen kompensieren sich weitgehend in den obengenannten Fällen, so daß die Erscheinung der schrägen Analogie auftritt.

Ein weiterer Punkt betrifft die Verfolgung der chemischen Eigenschaften, wenn man zu immer stärkeren Deformationsbedingungen übergeht. Man kann dabei erkennen, daß in dieser Richtung die Bindungseigenschaften sich allmählich den charakteristischen Eigenschaften der Atombindung nähern.

Wenn man vom CsF zum LiJ übergeht, so kommt man nach unseren oben skizzierten Bedingungen von einer Ionenbindung mit schwach deformierbaren bzw. deformierenden Ionen zu einer Verbindung, in der die deformierende Wirkung des Kations und die Deformierbarkeit, also auch die Deformation der Elektronenhülle des Anions wesentlich stärker ausgeprägt ist; das äußert sich auch in den Eigenschaften der Verbindung. Trotzdem ist LiJ nach allen Eigenschaften immer noch zu den Ionenverbindungen zu zählen. Anders liegt der Fall, wenn man noch stärker deformierende Kationen, wie sie die Kationen ohne Edelgascharakter darstellen, mit Halogenionen zusammenbringt: Wenn man die Silberhalogenide oder gar die Cuprohalogenide betrachtet, so ersicht man aus den chemischen und physikalischen Eigenschaften, daß man tatsächlich im Falle einer Modifikation des Silberjodids und im Falle der Cuprohalogenide zu Verbindungen mit Atombindung kommt.

Dies ist dadurch zu erklären, daß durch Deformation die Elektronenhülle des Anions zum Kation herübergezogen wird, daß also die Elektronensysteme der beiden Ionen sich so nahe kommen oder so weitgehend durchdringen, daß die Resonanzkräfte, die für die Atombindung maß-

⁴⁾ K. Fajans, Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. (Abt. A. d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.) 61, 18 [1925]; 66, 321 [1928].

⁵⁾ Vgl.: N. V. Sidgwick, The Covalent Link in Chemistry; New York 1933, S. 40.

gebend sind, gegenüber den Ionenkräften immer stärker für die Bindung ausschlaggebend werden⁶⁾.

Infolge dieser Erscheinungen war die Streitfrage längere Zeit aktuell, ob man überhaupt scharf zwischen Ionenbindung und Atombindung unterscheiden kann, oder ob es einen kontinuierlichen Übergang zwischen beiden Bindungsarten gibt. Auf Grund unseres heutigen Standpunktes und auf Grund des großen untersuchten Materials kann man jetzt sagen, daß prinzipiell zwischen zwei Verbindungspartnern beide Kräftearten wirken, daß aber im allgemeinen entweder die elektrostatischen Ionenbindungs Kräfte oder die für die Atombindung maßgebenden Resonanzkräfte so stark überwiegen, daß das Übergangsgebiet der Verbindungsklasse, bei der beide Kraftwirkungen einigermaßen äquivalent sind, sehr klein ist.

b) Atombindung.

Die Eigenart der elektrostatischen Kräfte, also additiver Kräfte, bringt es mit sich, daß man bei der Ionenbindung, genau wie bei der Gravitation, die Erscheinung der Absättigung der Valenz nicht kennt. Ein positives Ion kann eine große Zahl von negativen Ionen gleichzeitig anziehen; im Natriumchloridkristall ist ja jedes Ion von sechs ungleichnamigen Ionen koordinativ umgeben. Eine Valenzabsättigung findet sich nur bei der homöopolaren Bindung; sie ist daher das, was der Chemiker eigentlich unter chemischer Bindung versteht. Wir wollen nun von unserem neu errungenen Standpunkt den Zusammentritt zweier Wasserstoffatome zum Wasserstoffmolekül unter Eingehung einer Atombindung betrachten und mit den Ergebnissen an andere charakteristische Verbindungen herangehen.

H_2 -Bindung. Wir haben erwähnt, daß bei der Atombindung, wie sie im H_2 auftritt, die symmetrische Schwingung Anziehung, die antisymmetrische Abstoßung bewirkt⁷⁾. Andererseits wissen wir, daß nach dem *Pauli-Prinzip* niemals zwei Elektronen im selben System in den gleichen Energiezuständen vorkommen können, daß sie also nicht genau die gleichen Quantenzahlen haben dürfen. Aus diesem Grunde müssen die beiden Elektronen im symmetrischen Wasserstoffmolekül, damit sie sich wenigstens in einer Eigenschaft unterscheiden, antiparallele Spinrichtung besitzen, also eine verschiedene Spinquantenzahl haben. Das ist die gleiche Anordnung, wie sie sich auch im Helium, also innerhalb eines einzelnen Atoms, findet; auch hier sind die Eigenschwingungen der beiden Elektronen an sich die gleichen; sie unterscheiden sich nur im Elektronenspin und sättigen sich nach außen durch antiparallele Spin-Einstellung zu der indifferenten Edelgas-Zweierschale ab. Diese Absättigung der beiden Valenzelektronen hat man nun in gleicher Weise bei der H_2 -Bindung. Man kann daher ein derartig gekoppeltes Elektronenpaar mit antiparallelen Spinmomenten symbolisch als Prototyp der Atombindung ansehen, wenn man darunter eben das versteht, was wir über die Atombindung ausgesagt haben; ein einzelnes Elektron kann sich demnach mit einem zweiten antiparallel eingestellten Elektron desselben Atoms (Helium) oder eines anderen Atoms (H_2 , C—C—

⁶⁾ Die physikalische Ursache der besonders stark deformierenden Wirkung der Kationen ohne Edelgascharakter dürfte im wesentlichen die geringe Stabilität ihrer äußeren Elektronenschale sein, zusammen mit der geringeren Tendenz der betreffenden Elemente, in den Ionenzustand überzugehen; dadurch wird nach unseren Ausführungen eine größere Neigung zum Eingehen von Atombindungen bedingt.

⁷⁾ Die quantitative Behandlung der H_2 -Bindung nach den quantenmechanischen Ansätzen ergab eine befriedigende Übereinstimmung der numerischen Werte für Atomabstand und Bindungsenergie mit der Erfahrung.

Bindung) zu einem Bindungselektronenpaar vereinigen und absättigen⁸⁾.

Diese Ergebnisse sind um so bemerkenswerter, als sie für die Theorie der Elektronenpaare, die *Lewis* im Jahre 1916 für die Atombindung aufgestellt hat, eine überraschend einfache und einleuchtende theoretische Begründung geben. Die *Lewis'sche Theorie der Elektronenpaare* war nämlich auf Grund der *Bohrschen Atomvorstellungen* nicht abzuleiten und hatte stets etwas Geheimnisvolles und Unbefriedigendes an sich.

Heliumatom. Nach unseren Ausführungen können sich zwei Heliumatome miteinander nicht vereinigen, weil die zur Vereinigung nötigen Elektronen in den beiden Atomen schon innerlich abgesättigt sind durch antiparallele Einstellung ihrer Elektronenspins. Bei einer eingehenderen Betrachtung liegt der Fall folgendermaßen: An sich gibt es auch bei der Annäherung von zwei Heliumatomen, wie beim Wasserstoff, eine symmetrische, Anziehung bewirkende Resonanzschwingung und eine antisymmetrische Schwingung, die Abstoßung bewirkt. Die symmetrische Schwingung kann aber in diesem Falle nicht zur Ausbildung eines Atombindungszustandes führen, da für die vier Elektronen der zwei Heliumatome im gekoppelten System nur zwei Plätze zur Verfügung stehen, nämlich die beiden Plätze für die Elektronen der Atombindung in der Zweierschale; je zwei Elektronen müßten also, wenn man sie alle vier unterbringen wollte, genau den gleichen Energiezustand, also genau die gleichen Quantenzahlen haben; dies ist aber nach dem *Pauli-Prinzip* nicht möglich.

Eine Bindung zweier Heliumatome ließe sich nur dann ermöglichen, wenn man die Zahl der Plätze für die Elektronen vermehren würde; das könnte man dadurch erreichen, daß man die Elektronen auf eine weiter außen befindliche Elektronenhülle mit höheren Quantenzahlen bringt, in der mehr Plätze zur Verfügung sind; wir wissen ja, daß auf der innersten Elektronenschale zwar nur zwei Elektronen, auf der nächsten aber schon acht und auf der dritten sogar bis achtzehn Elektronen Platz haben. Um Elektronen in eine höhere Schale zu bringen, muß man das Atom durch Energiezufuhr in einen angeregten Zustand versetzen. Hat man das getan, so kann man nun Elektronen, die ursprünglich mit antiparallelem Elektronenspin innerlich abgesättigt waren, auf Plätze bringen, wo sie parallelen Spin haben können, also frei und fähig sind, sich mit irgendeinem hierzu antiparallel eingestellten und freien Elektron eines anderen Atoms zu einer Atombindung zu vereinigen, ohne daß dadurch infolge von Platzmangel dem *Pauli-Prinzip* zuwidergehandelt wird. Dies ist in der Tat möglich: Angeregtes Helium verhält sich wie ein 2-wertiges Element; natürlich sind die Verbindungen aber infolge des anormal hohen Energieinhaltes durch die Anregung instabil.

Valenzbetätigung von Elementen der kleinen Perioden. Wir wollen nun unsere Betrachtungen noch auf verschiedene andere Verbindungen ausdehnen, die uns einige lehrreiche Anwendungen erlauben. Es ist eine ganz besonders auffallende Erfahrungstatsache, daß sich die Elemente der ersten und zweiten kleinen Periode des periodischen Systems: 1. Li-Ne und 2. Na-Ar in ihrer Valenzbetätigung unterscheiden. Die beiden Perioden enthalten bekanntlich je acht Elemente, entsprechend den acht Elektronen, mit denen die jeweils äußere Schale der Reihe nach besetzt und aufgefüllt wird. Maximal haben aber in

⁸⁾ Die Erscheinung der Absättigung zeigt sich praktisch und rechnerisch darin, daß ein drittes Atom C, das man einer Verbindung AB mit einer Atombindung nähert, entweder abgestoßen wird, oder unter Lösung der Atombindung mit einem der beiden Atome A oder B eine neue Verbindung AC oder BC eingeht, wobei das andere Atom, oder A, abgestoßen wird.

der Außenschale der zweiten kleinen Periode achtzehn Elektronen Platz, wie aus dem Energieschema der Elektronen und dem *Pauli*-Prinzip abgeleitet werden kann und wie die Erfahrung zeigt. Die restlichen zehn Plätze werden aber erst beim Anwachsen der Kernladungszahl mit dem Ausbau der nächsten Periode, der sogenannten ersten großen Periode, von K—Kr, aufgefüllt. Die Tatsache, daß achtzehn Elektronen Platz haben, bis alle verfügbaren Plätze besetzt sind, bedeutet, daß dann je neun Elektronen die gleiche Spinrichtung haben; d. h. höchstens neun Elektronen können parallele Spinrichtung haben, und die neun anderen müssen antiparallel dazu eingestellt sein und sättigen die ersten neun Elektronen in der beschriebenen Weise innerlich ab. Da aber nun bei den Elementen der zweiten kleinen Periode die Außenschale ja nur mit höchstens acht Elektronen besetzt wird, so hat jedes Elektron dieser Schale die Möglichkeit, sich ungestört parallel zu den anderen einzustellen und sich mit irgendwelchen freien Elektronen anderer Atome in der oben beschriebenen Weise zu einer Atombindung, d. h. zu einem abgesättigten Elektronenpaar, zu vereinigen; alle acht können sich also als Valenzelektronen betätigen: Na mit einem Außenelektron ist 1-wertig, Mg 2-wertig, Al 3-wertig, Si 4-wertig, P 5-wertig, S 6-wertig und Cl 7-wertig.

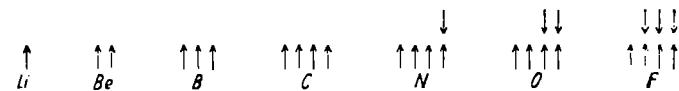
Natürlich können sich auch, wie beim Helium, je zwei Elektronen der Schale durch antiparallele Einstellung innerlich absättigen; dadurch verringert sich die Wertigkeit jedesmal um zwei. So tritt der Phosphor auch 3-wertig auf: Es gibt PCl_5 und PCl_3 . Entsprechend wird dadurch auch erklärt, warum Schwefel 2-, 4-, 6-wertig, Chlor 1-, 3-, 5- und 7-wertig sein kann.

Diese Überlegungen gelten natürlich nur innerhalb des Gültigkeitsbereiches unserer Betrachtungen, also nur für einfache Atombindungen, wie wir sie oben besprochen haben, dagegen z. B. nicht für die Betrachtung der doppelten Bindung des 2-wertigen Sauerstoffs (CO_2 , B_2O_3 u. a.). Diese sind quantenmechanisch noch nicht geklärt.

Anders und eigenartig ist das Verhalten der Elemente der ersten kleinen Periode: Li—Ne. Die Elektronenhülle dieser Periode kann nach dem Quantenenergieschema und nach dem *Pauli*-Prinzip höchstens nur acht Elektronen aufnehmen. Davon sind vier parallel und die anderen vier antiparallel eingestellt, die zwei Gruppen unterscheiden sich also durch die Spinquantenzahl. Die vier Elektronen untereinander unterscheiden sich wiederum durch die drei anderen Quantenzahlen. Ebenso wie oben ist daraus abzuleiten, daß die ersten vier Elektronen der Schale ungestört, mit parallelem Spin eingestellt, als Valenzelektronen nebeneinander bestehen können: Li hat 1 Elektron und die Wertigkeit 1, Be 2 Elektronen und die Wertigkeit 2, B 3 Elektronen und die Wertigkeit 3 und C 4 Elektronen und die Wertigkeit 4. Beim Stickstoff kommt nun ein fünftes Elektron dazu; jetzt sind aber nur noch Plätze frei für antiparallel eingestellte Elektronen. Das fünfte Elektron des Stickstoffs muß daher mit antiparallelem Spin eingeordnet werden und kompensiert eines der vier parallel eingestellten Valenzelektronen innerlich ab; der Stickstoff kann also nur noch drei Atombindungen eingehen.

In der Tat kennt man nur ein NCl_3 im Gegensatz zum PCl_3 und PCl_5 . Ein neu zutretendes Elektron beim Sauerstoff muß aus den gleichen Gründen ein weiteres Valenzelektron innerlich absättigen: Sauerstoff kann nur zwei Atombindungen eingehen. Und schließlich wird beim F durch das siebente Elektron noch ein Valenzelektron abkompenziert so daß das Fluor nur 1 wertig auftreten kann. Vgl. hierzu das Schema; gleich gerichtete Pfeile stellen parallel eingestellte Valenzelektronen dar, zwei entgegengesetzte

Pfeile stellen ein abgesättigtes Elektronenpaar mit parallelem und antiparallelem Spin dar.

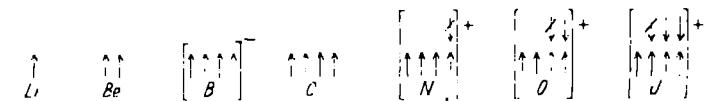


Unsere Vorstellung von der Atombindung gibt also eine einfache Erklärung für die Unterschiede in der Valenzbeteiligung der zwei kleinen Perioden.

Man wird nun einwenden, daß der Stickstoff doch auch 5-wertig, der Sauerstoff 4-wertig auftreten kann. Die Antwort auf diesen Einwand, die meines Wissens bisher noch nirgends behandelt wurde, macht auch die Analogie aller Oniumverbindungen und gleichzeitig die semipolare Doppelbindung verständlich.

Onium-Verbindungen, semipolare Doppelbindungen, CO und Isonitrile.

In den Ammoniumverbindungen sind am Stickstoff offensichtlich vier Atombindungen vorhanden. Nach unseren Vorstellungen muß dies in der Weise zustande kommen, daß der Stickstoff eines seiner fünf Elektronen der Außenhülle verliert. Dadurch bleiben nunmehr vier parallel eingestellte Valenzelektronen übrig, die zu Atombindungen zur Verfügung stehen, außerdem wird der Stickstoff bzw. der Ammoniumkomplex durch den Verlust des Elektrons positiv aufgeladen, wodurch das positive Ammoniumion zustande kommt. Gleichzeitig erkennt man auch aus nachstehendem Elektronenschema, in dem die Pfeile wie oben je nach der Richtung Elektronen mit parallelem oder antiparallelem Spin, und zwei entgegengesetzte Pfeile ein innerlich abgesättigtes Elektronenpaar darstellen, die vollständige Analogie in der Struktur der Oxonium- (und Sulfonium-) Verbindungen, der Jodoniumverbindungen und der Borfluoride (KBF_4).



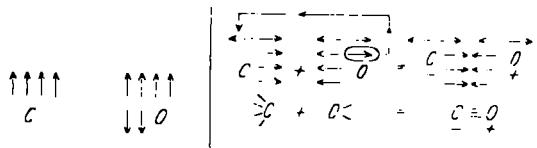
Im Sauerstoff der Oxoniumverbindungen wird, wie bei den Ammoniumverbindungen, ein Elektron unter positiver Aufladung des Sauerstoffs entfernt, wobei ein Elektron aus einem abgesättigten Elektronenpaar frei wird, das dem Sauerstoff gestattet, 3 Atombindungen einzugehen ($\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}^+$), unter Bildung eines positiven Ions, z. B. H^+ .

Dasselbe findet man bei den Jodoniumverbindungen: Ein Elektron des Jods geht weg, lädt das Jod positiv auf und befähigt es zur Bildung von 2 Atombindungen [Diphenyljodoniumjodid, $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{J}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)^+\text{J}^-$]. Im Falle der Borfluoride nimmt das 3 wertige Bor unter negativer Aufladung noch ein viertes Elektron auf; alle vier Elektronen können unabhängig nebeneinander mit parallelem Spin existieren und sind daher befähigt, Atombindungen einzugehen, z. B. $\text{H}^+(\text{BF}_4)^-$.

Eine Analogie zu dieser Kombination von Atombindungen und Ionenbindungen durch Ortsveränderung eines Elektrons finden wir bei der semipolaren Doppelbindung, z. B. bei den Sulfoxiden: $\text{R}_1\text{S}=\text{O}\text{R}_2$. Der 2-wertige Schwefel gibt ein Elektron an den Sauerstoff ab, wo es sich mit einem der freien Elektronen des Sauerstoffs zu einem Elektronenpaar absättigt; dadurch bleibt dem Sauerstoff nur noch ein freies Valenzelektron übrig, außerdem wird er negativ aufgeladen. Der Schwefel erhält dagegen durch die Abgabe eines Elektrons ein drittes,

freies Valenzelektron und lädt sich außerdem positiv auf. Dieses dritte Valenzelektron wird nun zur Atombindung mit dem übriggebliebenen Valenzelektron des Sauerstoffs benutzt; dieser ist also an den Schwefel nun durch eine Atombindung und wegen des Unterschiedes der Ladung auch durch eine Elektrovalenz gebunden. Letztere kann durch Deformation der Elektronenhüllen, also durch teilweisen Ausgleich der Ladung in ihrer Wirkung abgeschwächt werden.

Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse beim Kohlenoxyd CO und bei den Isonitrilen RNC. In diesen Verbindungen wurde früher 2-wertiger Kohlenstoff angenommen, manchmal wurde dem Kohlenstoff auch Radikalcharakter zugeschrieben. In Wirklichkeit ist aber der Kohlenstoff mit dem Sauerstoff bzw. dem Stickstoff durch drei Atombindungen und eine Elektrovalenz gebunden, und zwar in der Weise, daß der Sauerstoff bzw. der Stickstoff ein Elektron an den Kohlenstoff abgibt, dadurch wird entsprechend dem, was oben ausgeführt wurde, der Sauerstoff 3-wertig, der Stickstoff 4-wertig unter positiver Aufladung und der Kohlenstoff durch Aufnahme eines Elektrons und innerer Absättigung eines seiner vier Valenzelektronen 3-wertig unter negativer Aufladung. Durch Elektronen-deformation werden selbstverständlich die Ladungsunterschiede wieder teilweise kompensiert, aber immerhin beweisen Dipolmessungen, daß die angedeutete Ladungsverteilung richtig ist. (Vgl. das untenstehende Schema für die Bildung der CO-Bindung.)



Unsere Vorstellungen zeigen, daß dieser Kohlenstoff nur unter Umlagerung des Elektronengebäudes wieder in die normale 4-wertige Form zurückkehren kann; man kann nicht einfach an CO irgendeinen anderen Stoff addieren, genau so wenig, wie man an einen doppelgebundenen Sauerstoff andere Stoffe ohne weiteres addieren kann. Es sind zwar, wie wir gesehen haben, an diesem Kohlenstoff genau wie an dem Sauerstoff noch andere Elektronen in der äußeren Hülle vorhanden, aber sie sind zu innerlich abgesättigten Elektronenpaaren vereinigt und können, da die Höchstzahl der parallel einstellbaren Elektronen schon erreicht ist, infolge des *Pauli*-Prinzips nicht in freie Valenzelektronen mit parallelem Spin überführt werden. In dieser Hinsicht gehen unsere Vorstellungen nunmehr über die *Lewissche* Auffassung von den Elektronenpaaren und den Elektronenoktett (vier Elektronenpaare) hinaus, da in diesen Oktettformeln kein Unterschied gemacht wird zwischen innerlich abkompensierten und in freie Valenzelektronen aufspaltbaren Elektronenpaaren. (Auch Helium hat ja ein Elektronenpaar, das aber, wie wir gesehen haben, inaktiv und normalerweise nicht aufspaltbar ist.)

Diese Ausführungen über die einfache Atombindung mögen genügen. In neuerer Zeit sind nun auch Versuche gemacht worden, die Kohlenstoff-Doppelbindung⁹⁾ und die Benzolbindung¹⁰⁾ auf quantenmechanischem Wege dem theoretischen Verständnis näherzubringen und ihre Eigenschaften abzuleiten. Im Rahmen dieser Abhandlung ist es nur möglich, die wichtigsten Ergebnisse in knapper Form darzulegen. Es zeigte sich, daß die beiden Valenzbindungen in der Kohlenstoffdoppelbindung

verschiedenartigen Charakter haben. Die erste Bindung ist eine gewöhnliche Atombindung, auch S-Valenz genannt, die zweite Bindung, sogenannte L-Valenz, ist dagegen von anderer Art: Erstens ist die Verteilung der negativen elektrischen Ladung der Elektronenhülle nicht rotations-symmetrisch um die C-C-Achse, sondern besitzt eine Scheibensymmetrie; da die negative elektrische Ladungsverteilung in einer CH₂-Gruppe ebenfalls scheibensymmetrisch ist, so werden sich bei der Koppelung von 2 CH₂-Gruppen durch eine Doppelbindung diese drei scheibensymmetrischen negativen Ladungsfächen je zueinander kreuzweise einstellen, d. h. die beiden CH₂-Gruppen kommen dann wieder in eine gemeinsame Ebene zu liegen, und die freie Drehbarkeit ist aufgehoben. Die zweite wichtige Eigenschaft dieser Bindung ist ihre ungesättigte Natur: Das hierfür in Betracht kommende Elektronenpaar der L-Valenz ist nicht, wie bei der gewöhnlichen Atombindung (S-Valenz), gegen äußere Einflüsse abgesättigt; vielmehr ist es in der Lage, mit anderen Systemen mit L-Valzenzen durch Resonanz in Koppelungsbeziehungen zu treten, um sich weiter abzusättigen. Dies ist um so mehr der Fall, je näher zwei derartige Gruppen sind; das erklärt die besondere Stellung zweier benachbarter, sogenannter „konjugierter“ Doppelbindungen, und gibt eine Vertiefung der Theorie der Partialvalenzen von *Thiele*: Der Ausdruck Nebenvalenzbetätigung ist einfach zu ersetzen durch Resonanzfähigkeit der Doppelbindung.

Ähnliches ist der Fall bei der benzolischen Bindung; die sechs Elektronen, die für die Benzolbindung verantwortlich sind, sind gleichfalls derartige L-Valenzelektronen, wie sie bei der Doppelbindung auftreten; sie wirken durch eine Resonanzbeziehung in einer vollkommenen symmetrischen Schwingung zusammen, so daß man im Benzol uninöglich zwischen Doppelbindungen und einfachen Bindungen unterscheiden kann; auch hier erkennt man wieder die Verwandtschaft zur *Thieleschen* Partialvalenztheorie, mit dem Unterschied, daß sich ein tieferer Einblick in den Benzolcharakter ergibt: Die genauere Betrachtung zeigt nämlich, daß beim Oktatetraen ein Benzolcharakter nicht zu erwarten ist, dagegen bei einem entsprechenden Zehnring (Dekapentaen), vorausgesetzt, daß er stabil ist.

Radikale. Zum Schluß sei noch kurz die heutige Vorstellung über das Zustandekommen und die Stabilität von Radikalen des Kohlenstoffs besprochen, ebenfalls nach Überlegungen von *Hückel*¹¹⁾, die sich an die Behandlung der Doppelbindung und des Benzolproblems anschließen. Nach quantenmechanischen Näherungsrechnungen ergibt sich, daß außer dem 4-wertigen stabilen Kohlenstoff mit vier in Tetraeder-Richtung ausgestreckten gewöhnlichen Atombindungsvalenzen¹²⁾ noch eine Kohlenstoffkonfiguration existiert, in der drei gewöhnliche Atombindungsvalenzen annähernd in einer Ebene liegen, die vierte Valenz dagegen den Charakter einer L-Valenz hat, wie sie bei der Kohlenstoffdoppelbindung und bei der benzolischen Bindung in Erscheinung tritt. Diese Form hat an sich unter normalen Bedingungen einen höheren Energieinhalt, ist also nicht stabil. Sie kann aber durch in der Nähe eines Kohlenstoffatoms liegende Gruppen mit L-Valzenzen, also Doppelbindungen oder benzolische Gruppen, durch Resonanzverkettung stabilisiert werden, wie es oben beschrieben wurde. Je mehr derartige Gruppen man in die Nachbarschaft eines Kohlenstoffatoms hängt, desto mehr hat dann der Kohlenstoff das Bestreben, aus der 4-wertigen tetraedrischen Form in die besondere 3-wertige Form überzugehen unter Absättigung der vierten Valenz (L-Valenz)

⁹⁾ E. Hückel, Z. Physik 80, 423 [1930]; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 36, 641 [1930].

¹⁰⁾ E. Hückel, Z. Physik 70, 204 [1931].

¹¹⁾ E. Hückel, ebenda 83, 632 [1933]; L. Pauling und U. G. W. Wheland, J. Chim. physique 1, 362 [1933].

¹²⁾ F. Hund, Z. Physik 78, 1, 565 [1931]; L. Pauling, J. Amer. chem. Soc. 53, 1367 [1931].

gegen die benachbarten ungesättigten Gruppen. Dies äußert sich darin, daß die Dissoziationsenergie für die Spaltung dieser vierten Bindung, die normalerweise 71 kcal beträgt, mit steigender Belastung durch ungesättigte Gruppen infolge der Absättigung immer kleiner wird, so daß sie in Hexaphenyläthan nur noch 11,5 kcal beträgt¹³⁾; hier ist also die Trennungsarbeit schon so klein, daß die normale Wärmebewegung die Bindung trennen kann. Man hat daher in diesem Fall ein Gleichgewicht zwischen Hexaphenyläthan und Triphenylmethanol, in welch letzterem die beschriebene zweite Form des Kohlenstoffs mit drei anähernd in einer Ebene liegenden gewöhnlichen Atom-

¹³⁾ K. Ziegler und L. Ewald, Liebigs Ann. Chem. 473, 163 [1929].

bindungswalzen (S-Walzen) und einer gegenüber den benachbarten ungesättigten Gruppen abgesättigten L-Walenz stabilisiert wird; auch hier sieht man wieder eine Vertiefung der Thieleschen Partialwalenzvorstellungen.

Mit diesen Ausführungen sind wir nun aber praktisch an der Grenze der Anwendbarkeit der heutigen Vorstellungen von der chemischen Bindung angelangt. Diese Begrenzung ist im wesentlichen dadurch bedingt, daß alle quantitativen Durchrechnungen komplizierterer Moleküle auf unüberwindliche mathematische Schwierigkeiten stoßen und von vornherein dazu verurteilt sind, Näherungsrechnungen darzustellen, über deren Gültigkeitsbereich man oft im Dunkeln tastet.

[A. 51.]

Über physikalische Methoden im chemischen Laboratorium. XXXI*).

Die Bestimmung des dielektrischen Verlustes als physikalisch-chemische Untersuchungsmethode.

Von Dr. L. ROHDE**) Dr. P. WULFF und H. SCHWINDT.

Physikalisch-chemisches Institut der Universität München.

(Eingeg. 18. Mai 1936.)

1. Physikalische Grundlagen.

Für die physikalischen Untersuchungs- und Analysenmethoden nichtleitender oder nur schwachleitender Flüssigkeiten hat das dielektrische Verhalten in den letzten Jahren an Bedeutung gewonnen. Dabei denkt man zunächst an die Messung der Dielektrizitätskonstante, für die moderne, in Untersuchungslaboratorien und Betrieben geeignete Meßverfahren ausgearbeitet worden sind¹⁾.

Das dielektrische Verhalten eines Stoffes wird aber nicht allein durch seine Dielektrizitätskonstante DK bestimmt, sondern auch durch den dielektrischen Verlustfaktor DV, welcher mit der in einem Dielektrikum in Wärme umgewandelten elektrischen Energie zusammenhängt.

Man findet die Parallele zu den beiden Größen DK und DV am deutlichsten bei einem Vergleich mit dem Brechungsindex und Extinktionskoeffizienten in der Optik. Bei der Brechung wird die Strahlungs-Energie nicht vernichtet, sondern allein die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der elektromagnetischen Wellen geändert, bei der Absorption wird die Energie in molekularen Prozessen verbraucht und erscheint entweder in Gestalt von Stoffumwandlungen oder als Wärme. Die Übereinstimmung der Verhältnisse geht aber noch weiter, wenn man berücksichtigt, daß die Dielektrizitätskonstante nach der Maxwell'schen Theorie dem Quadrat des Brechungsindex für lange Wellen gleichzusetzen ist.

Durch die Dispersionstheorie sind Brechungsindex und Absorptionsindex, der in engem Zusammenhang mit dem Extinktionskoeffizienten steht, miteinander verknüpft, und so ist auf den gleichen Grundlagen auch der DV eng gekoppelt mit der DK. Man spricht demnach auch von dielektrischer Absorption.

Der Brechungsindex ist in zusammengesetzten Systemen für die einzelnen Bestandteile eine unspezifische Meßgröße, die Extinktion aber je nach der Wellenlänge und dem Stoff z. T. streng spezifisch, was ihr eine große Überlegenheit als analytischem Meßwert erteilt. Wir werden im

Abschnitt 3 sehen, inwieweit das auch auf den Vergleich von DK und DV zutrifft.

Wie aus den weiteren Ausführungen hervorgeht, ist die Bestimmung des dielektrischen Verlustes als physikalisch-chemisches Untersuchungsverfahren erst bei Hochfrequenz mit Vorteil durchführbar. Solche Messungen erfolgten bisher größtenteils calorimetrisch²⁾. Da die Wärmemengen aber sehr klein sind, ist dieses Untersuchungsverfahren zeitraubend und schwierig und hat den Nachteil, überhaupt nur ziemlich große Änderungen zu erfassen, wobei noch große Hochfrequenzleistungen nötig sind. Bei der Aufnahme der äußerst aufschlußreichen Temperaturabhängigkeit ist es sehr störend, daß man zur Bestimmung des Verlustes selbst eine Temperaturerhöhung messen muß, die sehr unterschiedlich sein kann. Denn wie beim Extinktionskoeffizienten, der ohne Schwierigkeit über 6 Zehnerpotenzen verfolgt werden kann, sind auch beim DV sehr beträchtliche Größenunterschiede zu messen. Und das macht ihn meßtechnisch zu einer beachtenswerten Größe gegenüber der DK, die man mit Differentialmethoden (Schwiegung) innerhalb eines sehr engen Änderungsbereiches sehr genau messen muß, um aus ihr sichere Schlüsse auf das Verhalten und die Zusammensetzung des Systems zu ziehen.

Aus diesen Gründen beansprucht der Verlustfaktor die Aufmerksamkeit des Chemikers, seit eine bequeme Methode geschaffen wurde, ihn schnell und zuverlässig dem Absolutwert nach zu messen. Darüber wird im zweiten Teil dieses Aufsatzes berichtet.

Bisher sind DV-Messungen in diesem Zusammenhang vorwiegend in elektrischen Hochfrequenzlaboratorien ausgeführt worden, wo sie ein großes Interesse im Hinblick auf die Prüfung von Isolierstoffen besitzen. Die dielektrische Absorption hochfrequenter Wechselströme oder elektromagnetischer Wellen äußert sich z. B. in einem Kondensator stroinschwächer wie ein vorgeschalteter Ohmscher Widerstand. Somit hat ein Verlustkondensator nach den Formeln der Wechselstromphysik einen komplexen Widerstand (Wirkwiderstand und Blindwiderstand). In solchen Fällen beobachtet man immer eine Phasenverschiebung. Und diese ist ein Maß für die Energieverluste, so daß man auch von einem Verlustwinkel sprechen kann. Die unten zusammengefaßten Formeln geben in gedrängter Form die quantitativen Verhältnisse wieder.

¹⁾ Aufsatz XXX dieser Reihe: A. Dadieu, „Der Raman-Effekt und seine Anwendungen in der organ. Chemie“, diese Ztschr. 49, 344 [1936].

²⁾ Grundsätzlich sind 4 Methoden möglich. Vgl. L. Rohde u. W. Schlegelmilch, Elektrotechn. Z. 54, 531 [1933].

**) Physikalisch-technisches Entwicklungslaboratorium, München.

¹⁾ Vgl. L. Ebert, diese Ztschr. 47, 305 [1934], sowie L. Ebert u. E. Waldschmidt, Chem. Fabrik 7, 180 [1934].