

Die Darstellung der Entstehung des Periodensystems und der chemischen Bindung in der Chemischen Abteilung des Deutschen Museums

Von Prof. Dr. G. SCHEIBE, Dipl.-Chem. FR. BAUMGÄRTNER und Stud.-Rat M. GENZER

Physikal.-chem. und elektrochemisches Institut der Technischen Hochschule München

In der neu eingerichteten chemischen Abteilung des Deutschen Museums wurde der Versuch unternommen, neben der historischen Entwicklung der experimentellen Ergebnisse und Hilfsmittel des Chemikers den heutigen Stand der „theoretischen Chemie“ in möglichst verständlicher Form anschaulich zu machen. Im folgenden sollen die Überlegungen und Ergebnisse der modernen Quantenphysik, soweit sie die Erklärung des Aufbaus des Periodensystems der chemischen Elemente und des chemischen „Valenzstrichs“ ermöglichen, unter Bezugnahme auf die Modelle im Deutschen Museum und unter Vermeidung eines größeren mathematischen Apparats dem Chemiker so weit nahe gebracht werden, daß er zu qualitativen Überlegungen über Aufbau und Verhalten der Moleküle befähigt wird.

Unter den verschiedenen Zweigen der exakten Naturwissenschaften hat die Chemie wohl am längsten auf eine theoretische Erklärung einzelner ihrer Erscheinungen warten müssen. Erst die Ergebnisse der Quantenphysik haben die Ursachen der Eigenschaften der chemischen Elemente, wie sie im Periodensystem verbildunglicht werden, aufgedeckt, und es sind kaum 30 Jahre vergangen, seit wir den physikalischen Inhalt des Valenzstrichs erkannt haben, jenes Symbols, das seit seiner Einführung durch A. Kekulé 1858 in der Hand des organischen Chemikers seine außerordentlich ordnende und heuristische Fruchtbarkeit bewiesen hat.

Beweis für die Existenz der Atome

Das Gesetz der konstanten und einfach ganzzahligen Verbindungsgewichte*) (Dalton 1803) hatte die reale Existenz der Atome bereits bewiesen, wenn das auch bis ins 20. Jahrhundert hinein noch nicht allgemein erkannt wurde.

Daß bei der chemischen Umsetzung von Gasen nicht nur die Verbindungsgewichte, sondern auch die Volumina in einfachen ganzzahligen Verhältnissen*) stehen, führte Avogadro zur Erkenntnis, daß in gleichen Volumina (unter vergleichbaren Bedingungen) die gleiche Anzahl Moleküle vorhanden ist, und heute kennt man verschiedene Methoden, die Zahl der Atome und Moleküle im Grammatom und in der Grammolekel abzuzählen (Loschmidt'sche Zahl N_L). Eine solche Abzählmethode geht z. B. aus von der Faradayschen Feststellung*) (1834), daß eine ganz bestimmte Elektrizitätsmenge (96507 Amp·sec.) zur Umsetzung geladener Atome oder Moleküle (Ionen) nötig ist. Nachdem im Elektron der atomare Charakter auch der negativen Elektrizität erkannt war und sogar die Ladung eines einzelnen Elektrons e^- gemessen werden konnte [Millikan (1913); $1,60 \cdot 10^{-19}$ Amp·sec], war die Zahl der Ionen (N_L) in einem Grammion durch Division der zu ihrer Abscheidung nötigen Elektrizitätsmenge durch die Elementarladung des Elektrons zu $0,602 \cdot 10^{24}$ bestimmbar.

Einen unmittelbar anschaulichen Beweis für die regelmäßige Zusammensetzung von Kristallen aus atomaren Bausteinen und eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung der Loschmidt'schen Zahl ergab der Versuch von M. v. Laue, Friedrich und Knipping*) (1912). Einerseits konnte durch die Beugung der Röntgenstrahlen am Kristall die Wellennatur dieser Strahlen erwiesen werden, andererseits hatte man nun eine Möglichkeit, die Abstände der Atome im Kristall auszumessen und sie abzuzählen.

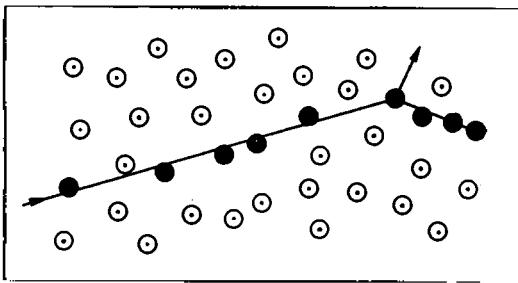
Die Größenordnung des Abstandes der Atome und Moleküle ergab sich so zu 10^{-8} cm (1 Å).

Mit beiden Methoden, wie auch mit zahlreichen anderen, erhielt man immer den gleichen Wert der Loschmidt'schen Zahl, ein eindeutiger Beweis für die Existenz der Atome. Die Division des Atom- oder Molekulargewichts durch N_L ergab nun die Masse des einzelnen Atoms oder der Molekel.

Rutherford'sches und Bohrsches Atommodell

Die Atome und Moleküle in einem Gas sind bei Zimmertemperatur in lebhafter Bewegung, wobei die mittlere kinetische Energie ein Maß für die Temperatur ist. Die kinetische Energie ist so groß, daß unter dem Mikroskop noch sichtbare Teilchen mit einem Durchmesser von 10^{-4} cm und 10^{12} mal größerer Masse als der der Moleküle, deutlich bewegt werden*) (Brownsche Molekularbewegung). Die Geschwindigkeit und auch die kinetische Energie der einzelnen Moleküle schwanken nach einem statistischen Gesetz, ebenso die Verteilung der Moleküle im Raum. Diese ist etwa zu vergleichen mit der Verteilung einer größeren Anzahl Menschen in einem großen Saal; man kann nur auf eine ständig schwankende Entfernung zwischen ihnen hindurch sehen und würde z. B. mit einem Ball bereits nach wenigen Metern einen Menschen treffen, so daß er abgelenkt wird. Die Entfernung bis zu einem Treffer mit einem Geschoß vergleichbarer Masse bei dem Gewimmel der Moleküle in einem Gas von Zimmertemperatur und Atmosphärendruck kann man zu ca. 10^{-5} cm ausrechnen, wenn man den Durchmesser der Moleküle mit ca. 10^{-8} cm annimmt. Verwendet man als Geschosse Helium-Kerne, wie sie beim radioaktiven Zerfall auftreten, so stellt man statt dessen Reichweiten von mehreren Zentimetern fest, die man in einer Wilson-Kammer an Kondensstreifen direkt beobachten*) kann, Bild 1. Erst am Ende der Bahn des Kondensstreifens läßt sich eine Ablenkung, also ein Treffer auf einen Körper vergleichbarer Masse feststellen. Die Wahrscheinlichkeit für einen Treffer ist also viel kleiner, als nach dem obigen Beispiel zu erwarten war. Rutherford errechnete bereits, daß der größte Teil des Atoms leer ist und daß nur ein positiv geladener Kern von 10^{-13} cm Durchmesser vorhanden ist, der über 99,9% der Masse des Atoms enthält und der von schnell bewegten Elektronen etwa des gleichen Durchmessers aber wesentlich kleinerer Masse umgeben ist. Die schnelle Bewegung der negativ geladenen Elektronen mit ihrer um das mehrtausendfach geringeren Masse bedingt die scheinbare Undurchdringlichkeit des Atoms gegenüber langsam bewegten Fremdatomen und täuscht seinen Durchmesser zu 10^{-8} cm vor.

*) Das Zeichen bedeutet, daß in der chemischen Abteilung des Deutschen Museums in München zu der betreffenden Naturscheinung eine Demonstrationsapparatur aufgestellt ist.



A 662.1

Bild 1

Bahn eines α -Teilchens in der Nebelkammer (schematisch). Das α -Teilchen (He^{4+} = Helium-Kern) durchstößt auf seiner Bahn die Elektronenhüllen vieler Luftmoleküle, wobei es Elektronen absplittet. Die entstehenden Ionen sind die Ursache der Kondensation der Wassertropfchen. Wegen der kleinen Masse der Elektronen ($1/1800$ der Masse der α -Teilchen) ist hierbei die Ablenkung unmerklich. Erst wenn der sehr seltene Fall eintritt, daß ein Kern der Luftmoleküle getroffen wird (Durchmesser 10^{-13} cm), tritt merkliche Ablenkung ein. Die Molekel ist „leerer“ als das Planetensystem der Sonne!

Die Stabilität dieser Anordnung aus positivem Kern großer Masse und hierum etwa auf Kreisbahnen laufenden Elektronen dachte sich Rutherford bedingt durch das Gleichgewicht zwischen elektrostatischer Coulomb-Anziehung $e_1 \cdot e_2/r^2$ und der durch die Masse des Elektrons m_e , seine Geschwindigkeit v und seinen Abstand r vom Kern gegebenen Zentrifugalkraft $m_e v^2/r = e_1 \cdot e_2/r^2$. N. Bohr fügte hierzu das zunächst nicht verständliche Postulat, daß nur solche Bahnen vorkommen sollten, bei denen der Bahnmoment des Elektrons $2 r \pi m v = nh$, d. h. ein ganzes Vielfaches des Planckschen Wirkungsquantums $h = 6,626 \cdot 10^{-27}$ erg-sec ist. Es sind also merkwürdigerweise nur Bahnen bestimmter Energie erlaubt, deren Energienhöhen sich wie die Reziproken der Quadrate der ganzen Zahlen verhalten, also

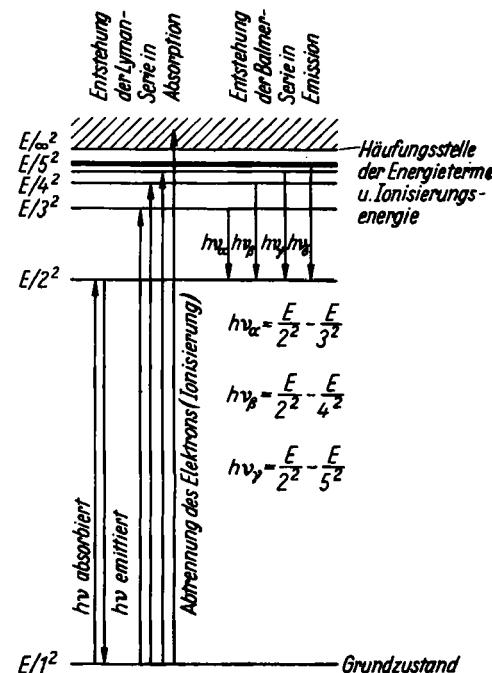
$$\frac{E}{1^2} : \frac{E}{2^2} : \frac{E}{3^2} : \frac{E}{4^2} : \frac{E}{5^2} : \frac{E}{\infty^2}$$

(n ist die sog. Quantenzahl). Die Konstante E ergab sich aus der obigen Gleichgewichtsannahme zu

$$\frac{2 \pi^2}{n^2}$$

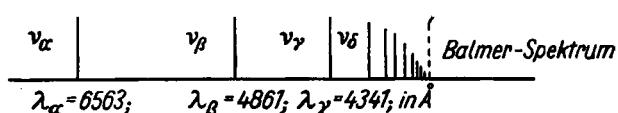
Die Bahn tiefster Energie mit $n = 1$ ist der stabile Grundzustand des Atoms. Beim Wasserstoff-Atom, bei dem die positive Kernladung e^+ gleich der negativen des Elektrons e^- ist, errechnet sich diese Energie E , die angibt, unter welchem Energieaufwand das Elektron aus dem Grundzustand völlig abgetrennt, d. h. ionisiert werden kann, zu 13,53 eV (Elektronen-Volt) oder 312 kcal, ein Wert, der durch das Experiment mit außerordentlicher Genauigkeit bestätigt wird. Das gleiche gilt für die Ionen, bestehend aus mehrfach positiv geladenem Kern und einem Elektron, wie z. B. He^+ , B^{3+} , Be^{3+} usw., bei denen die Ionisierungsarbeit mit dem Quadrat der Kernladung zunimmt. Die Existenz der verschiedenen Energiezustände im Atom und die Ionisierungsenergie konnte durch Elektronenstoß-Versuche, also durch Überführen von kinetischer Energie $m_e v^2/2$ eines stoßenden Elektrons in potentielle des auf einer Bahn umlaufenden Elektrons durch Franck und Hertz 1914 bewiesen werden.

Aber nicht nur die Ionisierungsenergie des Wasserstoff-Atoms und der Wasserstoff-ähnlichen Ionen ergibt dieses Bohrsche Modell mit großer Genauigkeit, auch sämtliche Spektren (z. B. das Balmer-Spektrum*) des H-Atoms werden richtig wiedergegeben, Bild 2 und 3, wobei besonders zu betonen ist, daß in die Berechnung nur die Naturkonstanten m_e , e und h eingehen. Zur Berechnung der Frequenz ν einer Spektrallinie muß nur die Energiedifferenz zweier Bahnen $E_1 - E_2 = \Delta E = h\nu$ gesetzt werden, und zwar kann der Vorgang sowohl unter Aufnahme von Licht der Frequenz ν einen Hub auf die höhere Bahn bewirken, ebenso kann das Herabfallen des Elektrons von einer energiereicheren auf eine energieärmere Bahn die Aussendung der Energiedifferenz $h\nu$ zur Folge haben. Die ins Spiel kommende Lichtenergie ist also die Differenz der Energie zweier gequantelter Zustände und hat damit selbst quantenhaften Charakter.



A 662.2

Folge der Energieringe im Wasserstoffatom-Spektrum und Entstehung der Spektrallinien in Absorption und Emission



A 662.3

Bild 3
Spektrallinienfolge im Balmer-Spektrum

Von Einstein wurde schon 1905 angenommen, daß ein solches $h\nu$, ein „Photon“, auch korpuskularen Charakter hat. Daß es tatsächlich Masse und einen Impuls besitzt, zeigte sich 1928 im Compton-Effekt, bei dem ein Photon auf ein Elektron einen Impuls überträgt. Man kann nämlich nach Einstein formulieren: $E = h\nu = m c^2$ (c = Lichtgeschwindigkeit = $3 \cdot 10^10$ cm·sec $^{-1}$), da $\nu = c/\lambda$ ist $h c/\lambda = m \cdot c^2$ oder $h/\lambda = m c$. (Impuls = Masse · Geschwindigkeit.)

Das Bohrsche Modell war noch unbefriedigend und konnte nicht den Endpunkt der theoretischen Entwicklung darstellen. Einmal gab es keine Erklärung für die Bohrsche Quantenbedingung des Bahnmoments und weiterhin versagte es bei der Erklärung von Atomen mit zwei und mehr Elektronen, z. B. bei Helium.

Dualismus Welle \leftrightarrow Korpuskel

Das Verständnis wurde angebahnt durch die Entwicklung der Wellen- und Quantenmechanik, die mit den Namen de Broglie, Heisenberg, Schrödinger, Dirac, Born u. a. seit 1924 verknüpft ist. Durch einen Analogieschluß zu der oben erwähnten Gleichung $h/\lambda = m c$, dem Impuls

für das Photon, vermutete de Broglie 1924, daß ebenso wie die Lichtwellen Korpuskeleigenschaften haben, die Korpuskeln Welleneigenschaften haben müßten, daß also gelten müsse: $h/\lambda = mv = p$. Hiernach würde z. B. für ein Elektron gelten $h/m_e = \lambda v$. Je schneller bewegt das Elektron ist (v), um so kleiner müßte die zuzuordnende Wellenlänge λ sein, da h und m_e Konstante darstellen. Durch Elektronenbeugung an Kristallen wurde die Wellennatur der Elektronen 1927 von Davisson und Germer vollauf bestätigt*). Im Elektronenmikroskop wird heute von der Welleneigenschaft des Elektrons praktischer Gebrauch gemacht*).

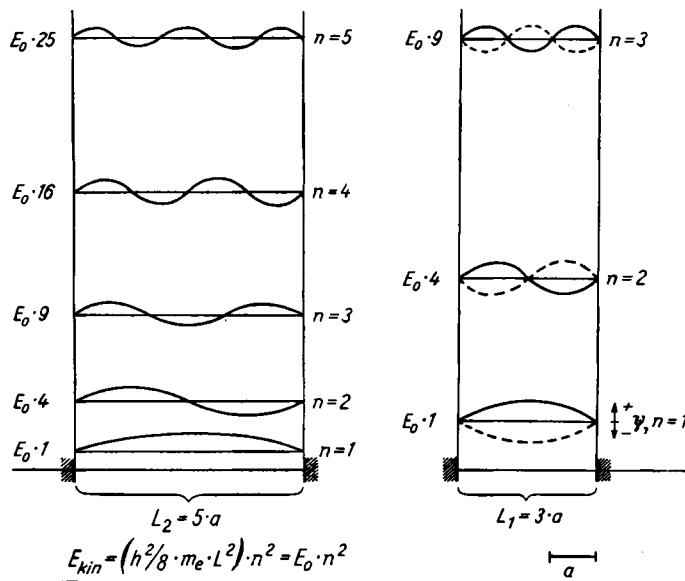
Noch eine weitere Welleneigenschaft zeigen die Elektronen. Wird etwa ein Elektron zwischen zwei undurchlässigen Potential-Wänden eingeschlossen (Reflexionsoszillator), so bilden sich ähnlich wie bei Schall- oder Lichtwellen stehende Wellen aus, wenn der Impuls p , bzw. die Geschwindigkeit v und der Abstand L der Wände der Bedingung genügen:

$$\frac{\lambda}{2} n = L = \frac{h}{2m_e v} n; \text{ also } v = \frac{h}{2m_e L} n.$$

Da stehende Wellen an den Wänden Knoten bilden müssen, sind nur solche Wellen stationär, bei denen auf die Länge L ganze Vielfache von $\lambda/2$ kommen. Der Wert von n muß also eine ganze Zahl sein und stellt die „Quantenzahl“ des Systems dar. Die Energie in den einzelnen „Stationären Zuständen“ besteht im vorliegenden Fall nur aus kinetischer Energie, ist also:

$$E_{\text{kin}} = \frac{m_e v^2}{2} = \frac{m_e}{2} \cdot \frac{h^2}{4m_e L^2} n^2 = \frac{h^2}{8m_e L^2} n^2 = \text{konst.} \frac{n^2}{L^2};$$

sie tritt also in einem System bestimmter Länge L nur in diskreten „gequantelten“ Werten auf, Bild 4.



Darstellung stehender Wellen, z. B. einer eingespannten schwingenden Saite bei zwei verschiedenen Längen L (ψ = Wellenamplituden). Die möglichen „stationären Zustände“ sind ganze Vielfache n einer Grundwelle $\lambda/2$.

Die Quantelung der Energie eines solchen Oszillators ist also eine Folge der Erscheinung, daß sich bei einem zwischen reflektierenden Wänden eingeschlossenen Elektron nur stehende Wellen bestimmter Länge ausbilden können; sie wird somit auf eine allgemeine Eigenschaft von schwingenden Systemen zurückgeführt*).

Es entsteht nun die Frage, was die Wellenlänge λ , die de Broglie dem Elektron zuordnet, physikalisch bedeutet.

Am anschaulichsten ist die Deutung von M. Born (1930), daß die Amplitude ψ_x der Welle eine Wahrscheinlichkeitsamplitude darstellt, Bild 5, durch deren Quadrat (ψ_x^2) die Wahrscheinlichkeit gegeben ist, das Elektron an der Stelle x zu finden. Die Wahrscheinlichkeitsamplitude

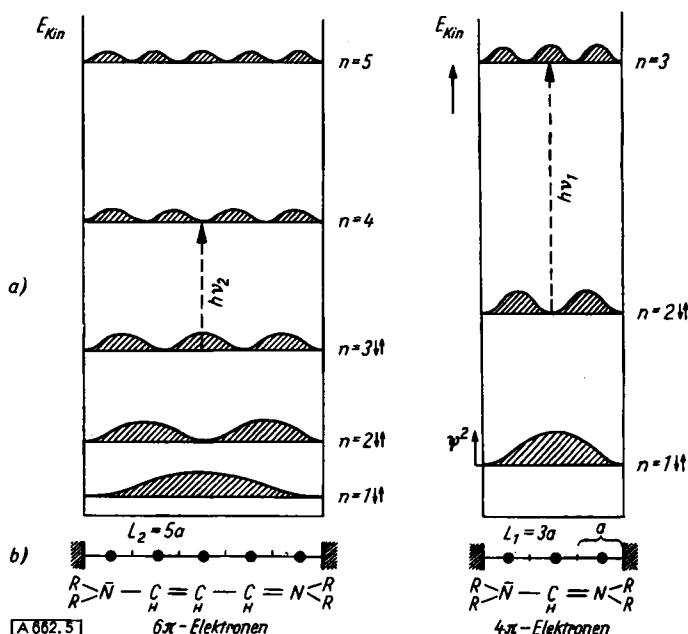


Bild 5

a) Darstellung zweier Reflexionsoszillatoren verschiedener Länge L und der Energie ihrer möglichen stationären Zustände. Das Quadrat der Schwingungsamplitude ψ^2 ist in Abhängigkeit von L als Maß für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons angegeben. Außer an den Wänden kann die „Elektronenwolke“ je nach der Quantenzahl weitere Knoten besitzen.

b) Atomketten und Formeln zweier einfacher Farbstoffe. Längs der Kette können sich die leicht beweglichen π -Elektronen wie in einem Reflexionsoszillator gleicher Länge frei bewegen. (Jeder ausgezogene Strich bedeutet 2 Elektronen bzw. das einsame Elektronenpaar am N; bei Doppelbindungen bedeutet je ein Strich ein π -Elektronenpaar). Jeder Zustand kann nach dem Pauli-Prinzip 2 Elektronen aufnehmen (durch Pfeile angedeutet). Durch Übergang eines Elektrons vom obersten besetzten zum nächsten unbesetzten Zustand wird Licht absorbiert.

ψ_x selbst ist also nur eine Rechengröße, ähnlich wie die Amplitude einer Lichtwelle, deren Quadrat erst eine physikalisch messbare Größe darstellt.

Als anschauliches Analogon der stehenden Elektronenwelle in einem Reflexionsoszillator bietet sich eine an beiden Enden eingespannte Saite an, die auch nur stehende Wellen bestimmter Längen ausbilden kann, die in einfachen ganzzahligen Verhältnissen zueinander stehen*). Bei einer Saite geht die Amplitude und damit auch ihr Quadrat bei jeder Schwingung durch den Wert Null; das schwingende Elektron kann aber nicht zeitweise verschwinden. Wendet man nun einen mathematischen Kunstgriff an, indem man statt ψ^2 das Produkt einer komplexen Größe ψ mit der konjugiert komplexen ψ^* also $\psi^* \psi$ verwendet, so erhält man einen zeitunabhängigen Zustand, bei dem die Verteilung der Elektronendichte im Oszillator konstant bleibt. Dieser Wellenvorgang ist allerdings nicht mehr anschaulich zu machen¹⁾. Im folgenden werden wir einfach von ψ und ψ^2 sprechen.

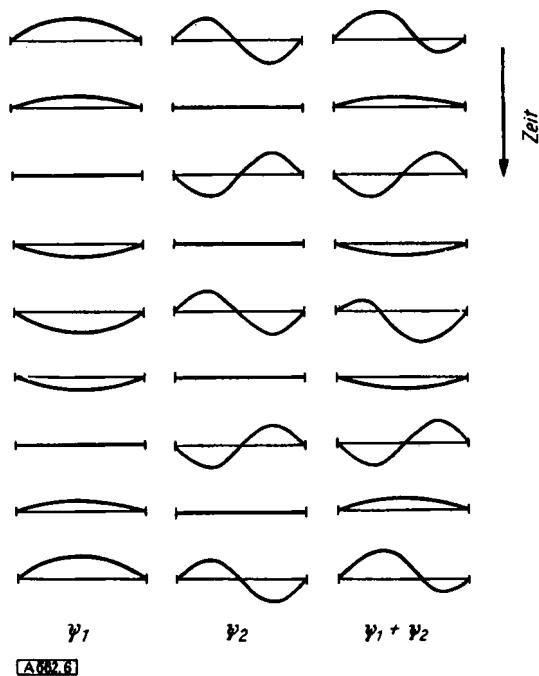
Übergang in andere Quantenzustände

Wie kann nun ein Elektron von einem stationären Zustand auf den nächsthöheren gehoben werden? Da die kinetische Energie erhöht werden muß, kann das durch Stoß eines beschleunigten Fremdelektrons geschehen. Da aber dieser nächsthöhere Zustand wieder nur eine ganz be-

¹⁾ Näheres s. etwa bei H. Hartmann: Die chemische Bindung, Springer 1955, W. Finkelnburg: Einführung in die Atomphysik, Springer, Berlin 1954.

stimmte Energie als stehende Welle behalten kann, so muß das stoßende Elektron eine bestimmte Mindestenergie mitbringen, damit die Energie überhaupt aufgenommen wird; dies gerade zeigt der *Franck-Hertz-Versuch*^{*)}.

Es gibt aber noch eine Möglichkeit für den Energiehub: Licht, dessen Frequenz genau dem Energiehub nach der Gleichung $E_1 - E_2 = \Delta E = h\nu$ entspricht, ist ebenfalls hierzu imstande. Wenn man bedenkt, daß nach $E_1 = h\nu_1$ und $E_2 = h\nu_2$ die beiden Energiezustände E_1 und E_2 stehende Wellen der Frequenzen ν_1 und ν_2 darstellen, erscheint das absorbierte Licht als Schwebungsfrequenz $\nu_1 - \nu_2 = \nu$ zwischen den beiden stationären Zuständen. Überlagert man die beiden Funktionen ψ_1 und ψ_2 , so ergibt sich tatsächlich ein Oszillieren der Ladungswolke ($\psi_1 + \psi_2$)² (Wahrscheinlichkeitsanhäufung) des Elektrons im Takt der Frequenz ν ¹⁾. Die oszillierende Ladung wird also durch die Lichtwelle der Frequenz ν in Bewegung gesetzt, Bild 6²⁾.



A 682.6

Bild 6

Überlagerung zweier stehender Wellen, ($\lambda_1 : \lambda_2 = 2 : 1$; $\nu_1 : \nu_2 = 1 : 2$) z.B. einer schwingenden Saite zu verschiedenen Zeitpunkten. Während bei den getrennten Wellen die Amplitudemaxima ψ_{\max} an derselben Stelle bleiben, oszilliert das durch die Überlagerung $\psi_1 + \psi_2$ entstehende Maximum mit der Frequenz $\nu = \nu_2 - \nu_1$ hin und her. Im gleichen Takt schwingt auch die Dichte der Elektronenwolke hin und her. Sie stellt also einen schwingenden elektrischen Dipol dar, der Licht der gleichen Frequenz emittieren (Lichtemission) oder durch Licht der entsprechenden Frequenz zum Schwingen angeregt werden kann (Lichtabsorption)

Verwirklichung des Reflexionsoszillators in Farbstoffen

Dieser Reflexionsoszillator ist zunächst nur ein Modell, an dem die Verhältnisse besonders leicht überschaubar sind. Er ist aber, wie *H. Kuhn* (1951) gezeigt hat, am Cyanin-artigen Farbstoff so nahe verwirklicht, daß die obigen Rechnungen unter Zugrundelegen der Länge der Farbstoffkette für L die Lage der Absorptionsbande nahezu quantitativ richtig wiedergeben. Wie *Kuhn* die Länge L ansetzt, geht aus Bild 5 hervor. Derartige Farbstoffe enthalten neben fest gebundenen σ -Elektronen leicht bewegliche π -Elektronen (über die weiter unten noch Näheres ausgeführt wird), die bei Bewegungen längs der Atomkette keine erheblichen Potentiale überwinden müssen, die aber an den Enden der Kette durch die Anziehung des letzten

¹⁾ Die Schwierigkeit, daß zwei Zustände gleichzeitig angeregt sein müssen, wurde durch *Dirac* gelöst. Vgl. *W. Finkelnburg*, ebenda, S. 205.

Kernes festgehalten, d. h. durch ein steil ansteigendes Potential reflektiert werden. Man kann also mit dem Modell des Reflexionsoszillators die Energie der einzelnen möglichen stehenden Wellen (stationäre Zustände) in einem solchen „linearen Elektronengas“ ausrechnen. Nun sind in einem solchen Farbstoff mehrere leicht bewegliche π -Elektronen vorhanden (in den Beispielen von Bild 5 sind es 4 bzw. 6). Es erhebt sich somit die Frage, ob diese auf einen oder mehrere stationäre Zustände zu verteilen sind.

1925 hat *W. Pauli* auf Grund der Erfahrungen an Atomspektren ein allgemeingültiges Prinzip ausgesprochen, das bis heute nicht aus anderen Erscheinungen abgeleitet werden kann, das aber für Erscheinungen im atomaren Geschehen von grundlegender Bedeutung ist. Hierach können in einem stationären Zustand nur zwei Elektronen untergebracht werden, und das auch nur, wenn der Eigendrehimpuls der beiden Elektronen im entgegengesetzten Sinn steht ($\uparrow\downarrow$)³⁾.

Unter Zuhilfenahme dieses Prinzips können nun die stationären Zustände des im Beispiel gewählten Farbstoffs aufgefüllt werden, Bild 6. Die Absorptionsbande, die die charakteristische Farbe des Farbstoffes bedingt, wird durch Hub eines Elektrons aus der obersten besetzten in die nächste freie Bahn hervorgerufen. Die dem Farbstoffchemiker bekannte Tatsache, daß bei Verlängerung der konjugierten Kette um eine Vinylen-Gruppe die Lage der Absorptionsbande um etwa 1000 Å nach langen Wellen zu verschoben wird, errechnet sich in der richtigen Größe, da einerseits die Länge L der Strecke, längs deren die Elektronen frei beweglich sind, um 2,78 Å pro Vinylen-Gruppe $= \text{C}=\text{C}-$ vergrößert wird, andererseits durch das Hinzukommen von zwei weiteren beweglichen π -Elektronen ein weiterer stationärer Zustand besetzt wird, und der Elektronensprung daher aus einem Zustand mit einer um 1 höheren Quantenzahl stattfindet, Bild 5.

Daß die Vorstellung richtig ist, nach der infolge der stehenden Wellen die Elektronen in den verschiedenen stationären Zuständen an ganz bestimmten Stellen längs der Kette Häufungsstellen der Aufenthaltswahrscheinlichkeit zeigen, ist von *H. Kuhn* experimentell bestätigt worden.

Bild 5 zeigt, daß die stationären Zustände mit ungeraden Quantenzahlen in der Mitte der Kette immer eine Häufungsstelle haben, während die mit geraden Quantenzahlen in der Mitte einen Knoten besitzen. Beim Fortschreiten in einer homologen Farbstoffreihe um eine Vinylen-Gruppe wechselt also in der Nähe des mittleren Kohlenstoffatoms eine Anhäufung ($n = \text{ungerade}$) mit einer Verarmung ($n = \text{gerade}$) ab. Ersetzt man nun dieses mittlere Kohlenstoff-Atom durch ein Stickstoff-Atom, das eine größere Affinität zu den Elektronen hat, so wird der Elektronenübergang von einem Zustand mit ungerader Quantenzahl zu einem solchen mit gerader erschwert: Das in der Mitte sitzende Stickstoff-Atom sucht sein Elektron zu behalten. Die Absorptionsbande rückt nach kurzen Wellen, da die Energiedifferenz der beiden Zustände sich vergrößert. Beim Übergang von gerader zu ungerader Quantenzahl tritt das Umgekehrte ein. Diese theoretisch vorausgesagte Tatsache konnte aus den Experimenten bestätigt werden.

An den verhältnismäßig komplizierten Molekülen organischer Farbstoffe hat sich also das einfache Modell des Reflexionsoszillators weitgehend bewährt. Das Bild der völlig undurchdringlichen (senkrecht ansteigenden) Po-

²⁾ Die Elektronen verhalten sich nämlich wie kleine Kreisströme mit gerichtetem magnetischem Moment und werden daher durch kleine Pfeile symbolisiert.

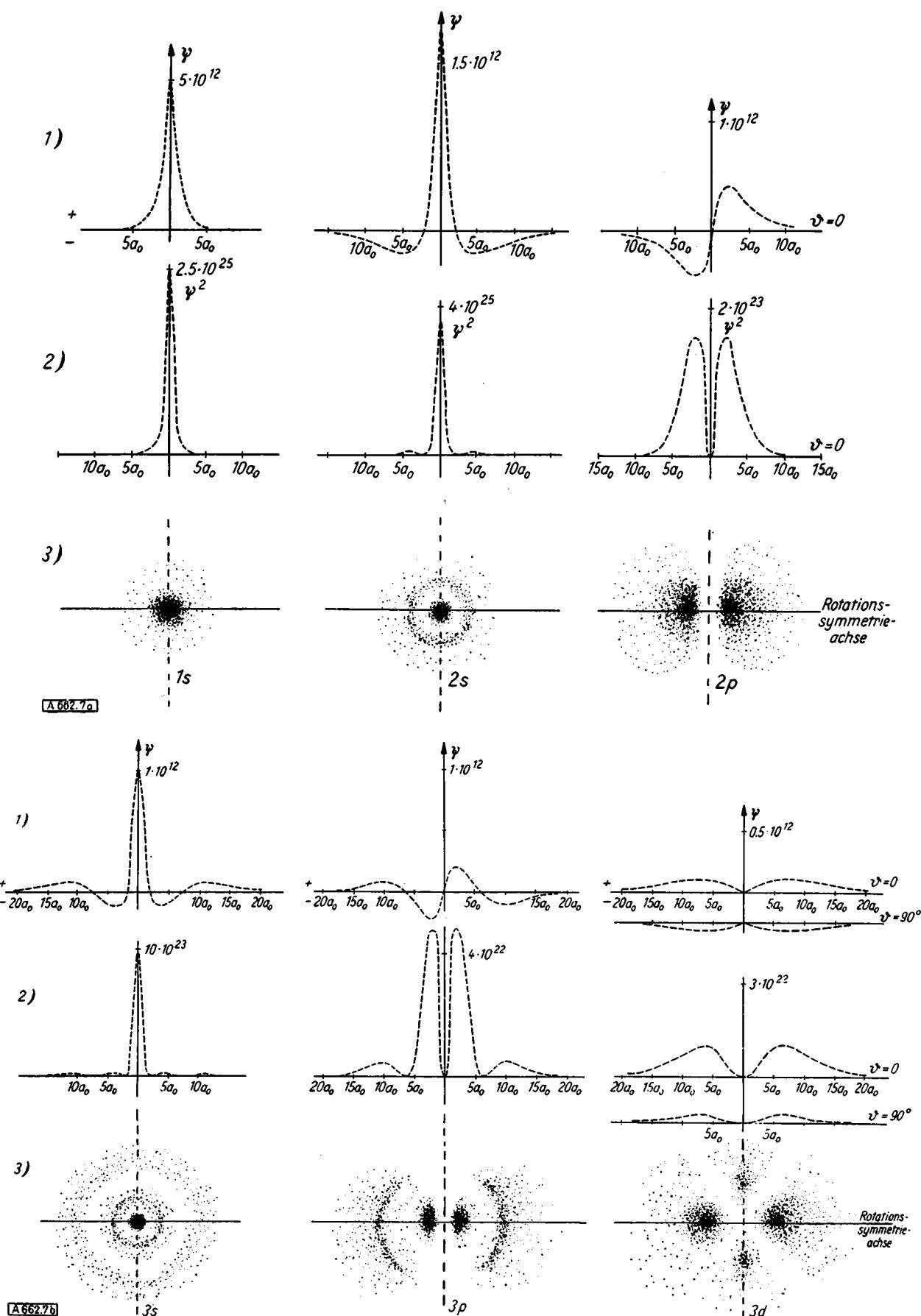


Bild 7a und 7b

1.) Wahrscheinlichkeitsfunktion ψ ; 2.) hieraus errechnete Wahrscheinlichkeitsdichte ψ^2 für das Elektron eines H-Atoms längs eines Radius vom Kern aus gerechnet; 3.) Ort des Elektrons auf einer fiktiven Aufnahme, die durch eine große Anzahl Belichungen in gleichen Zeitabständen hintereinander erzielt wäre. (Die so entstehenden „Elektronenwolken“ sind im Deutschen Museum durch räumliche fluoreszierende Modelle veranschaulicht.) Die Schwingungsformen 1s, 2s, 3s sind kugelsymmetrisch, 2p und 3p

axialsymmetrisch um p_x als Rotationsachse. Die Elektronen-Wolke 3d besteht aus zwei Teilen, einem Ring und einer Wolke, oberhalb und unterhalb der Ebene des Rings. Außer dieser Form der Wolke sind z. B. noch Formen möglich, die einem vierblättrigen Kleiblatt ähneln. Man beachte, daß die Wahrscheinlichkeitsfunktionen ψ positive und negative Werte annehmen können, ein Umstand, der sich bei der additiven Zusammensetzung mehrerer Funktionen (Bastardisierung) auswirkt.

tential-Wände an den Enden der Farbstoffkette ist also eine recht gute Näherung. Hat man zentrosymmetrische Potentialfelder, wie z. B. beim Wasserstoff-Atom, so ändert sich die Stufenfolge der Energiezustände, die dann nicht mehr proportional n^2 , sondern $1/n^2$ ansteigen, da außer der kinetischen auch noch potentielle Energie ins Spiel kommt.

Betrachtet man ein Elektron, das im Felde eines Protons umläuft nach de Broglie als Welle, so kann sich eine stehende Welle bei einem ganzen Umlauf nur ausbilden, wenn der Umfang der kreisförmig gedachten Bahn $2r\pi$ ein ganzes Vielfaches der Wellenlänge λ ist; also

$$2r\pi = n\lambda = n \frac{\hbar}{m_e \cdot v} \quad (n = 1, 2, 3, 4, \dots)$$

Das früher unverständliche Bohrsche Postulat: $2r\pi m_e \cdot v = n\hbar$; ist also auf die Ausbildung stehender Schwingungen von Materiewellen zurückgeführt. Versuche zeigen allerdings, daß das H-Atom kein ebenes, sondern ein kugelsymmetrisches Gebilde ist.

Formen und Energien der stehenden Wellen nach der Schrödinger-Gleichung

E. Schrödinger übertrug die ebene stehende Welle auf den Raum und konnte mit seiner Schwingungsgleichung die Form und die Energie der stehenden Wellen angeben, die ein Elektron im Felde eines positiv geladenen Kernes annehmen kann.

Einige dieser Formen, soweit sie sich in der Ebene anschaulich machen lassen, zeigt Bild 7a und b. Die Rechnung mittels der Schrödinger-Gleichung zeigt, daß bei der Quantenzahl $n = 1$ nur eine Schwingungsform auftritt, bei der die Wahrscheinlichkeit, das Elektron längs eines Radius zu finden, vom Kern nach außen proportional e^{-r} abnimmt. Stellt man die Frage, wie häufig man das Elektron in einer dünnen Kugelschale vom Radius r und der Dicke dr vom Inhalt $4\pi r^2 dr$ antrifft, so ergibt sich ein Maximum bei einem Abstand, der dem Bohrschen Radius ähnlich ist. Der Bohrsche Kreis wird also durch die Wellenvorstellung zu einem dreidimensionalen Gebilde, einer verwischten Kugelschale, erweitert.

Bei der Quantenzahl $n = 2$ stellt sich nun heraus, daß zwei verschiedene Schwingungsformen möglich sind, die beim Wasserstoff-Atom praktisch die gleiche Energie besitzen, von denen aber die eine, mit 2s bezeichnete, Kugelsymmetrie, die andere, 2p, axiale Symmetrie besitzt.

Bei $n = 3$ sind es drei Formen 3s, 3p, 3d, die durch Bild 7b angedeutet sind, usw. Man bemerkt ferner, daß die Quantenzahl n übereinstimmt mit der Zahl der Knotenflächen, wenn man die (im Unendlichen liegende) umhüllende Fläche auch als eine solche rechnet.

Während die Bohrsche ebene Bahn mit $n = 1$ einen Drehimpuls besitzen müßte, hat die kugelförmige 1s-Wolke (Bahn, orbital in der angelsächsischen Literatur), den Drehimpuls 0, in Übereinstimmung mit den experimentellen Tatsachen. Das Gleiche gilt für die kugelsymmetrischen Wolken 2s und 3s. Dagegen besitzen die Wolken 2p, 3p, 4p usw. den Drehimpuls 1, gemessen in Einheiten $\hbar/2\pi$, die Wolken 3d, 4d den Drehimpuls 2. Die 4f-Wolken haben den Drehimpuls 3. Der Drehimpuls der p-Wolken kann nun bei der Einwirkung eines Feldes im Raum drei Richtungen, senkrecht aufeinander, einnehmen, die drei unabhängige stationäre Zustände bilden. Bei den d-Wolken sind es 5, bei den f-Wolken 7 unabhängige Zustände.

Aufbau des Periodensystems

Ähnlich wie oben bei den Farbstoffen durch Hinzufügen weiterer Vinylen-Gruppen jeweils 2 weitere bewegliche π -Elektronen im System hinzukamen, die zu je zweien in die

höheren stationären Zustände eingebaut werden konnten, kann nun beim Atom bei Anwachsen der Kernladungszahl um jeweils eine positive Ladung je ein weiteres Elektron festgehalten werden. Aufnahmefähig sind nun die unabhängigen stationären Zustände, die wegen des auch hier gültigen Pauli-Prinzips nur je zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin aufnehmen können. Ist der 1s- und 2s-Zustand aufgefüllt, so folgen die äquivalenten (energiegleichen) Zustände $2p_x, 2p_y, 2p_z$. Jedoch ist jede Richtung im Raum zur Aufnahme von zunächst nur je einem Elektron befähigt (Hundsche Regel), erst dann wird in jedem Zustand das zweite aufgenommen. So können also im

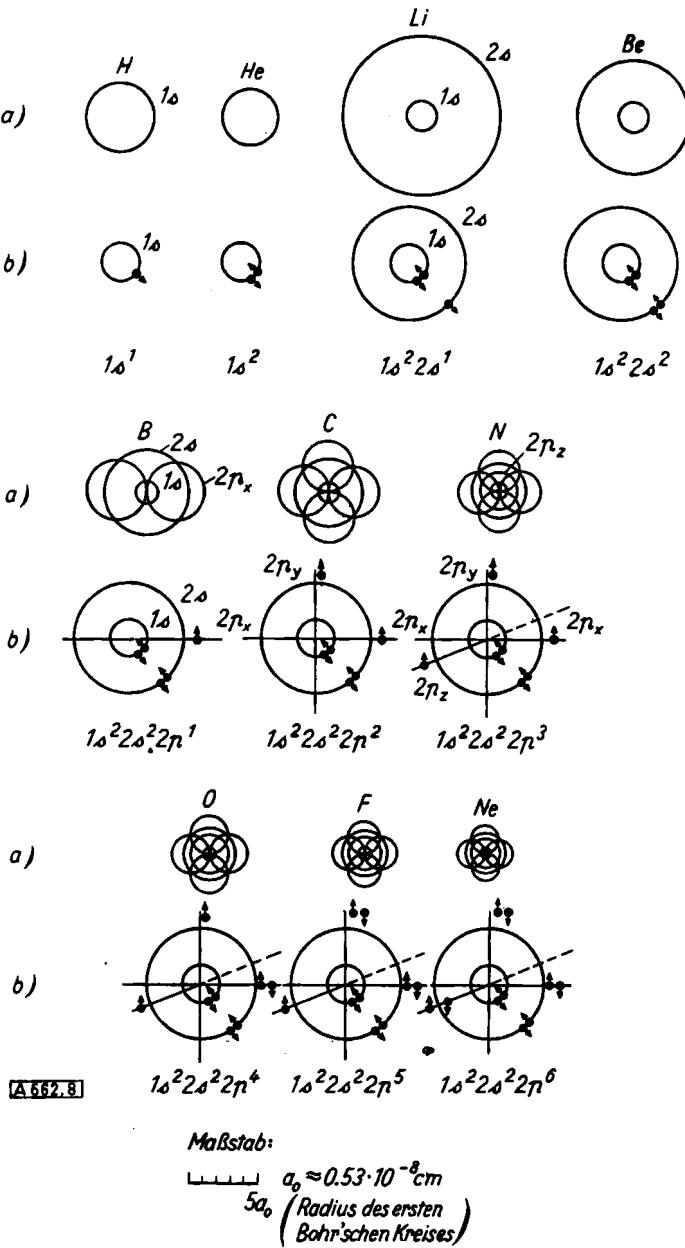


Bild 8

a) „Räume“ der Atome (in vergleichbarem Maßstab). b) Symbole, wobei jeder Kreis einen s-Zustand und jede Achse einen p-Zustand bedeutet.

Vom N an ist der dritte p_z -Zustand perspektivisch angedeutet. Bei den Atomradien ist ab N der p_z -Zustand in senkrechter Projektion wiedergegeben. Zwei vereinfachende Annahmen wurden gemacht. Nicht nur die s-Zustände sind als kugelförmig angenommen, sondern auch die p-Zustände durch je zwei Kugeln angenähert, die sich in der Knotenebene berühren; außerdem wurden die Kugelradien so berechnet, daß bei den s-Zuständen 90 % des Aufenthaltsraumes der betreffenden Elektronen innerhalb der Kugelschalen eingeschlossen sind. Bei den Doppelkugeln der p-Zustände sind in jeder einzelnen daher 45 % enthalten. Die in jedem Zustand vorhandenen Elektronen sind durch kleine Pfeile angedeutet. An diesen Symbolen sind sofort die Zustände mit ungepaarten Elektronen zu erkennen, die als gerichtete Valenzen wirken können.

1s-Zustand nur zwei Atome, H und He, aufgebaut werden, im 2s- und den drei 2p-Zuständen insgesamt 8. Diese stellen die erste Achter-Periode im Periodensystem dar, vgl. Bild 8. Man kann nun aus der Zahl der verschiedenen möglichen, unabhängig besetzbaren Schwingungsfiguren, die immer gleich dem Quadrat der Hauptquantenzahl n ist, die Zahl der Elemente mit gleicher Hauptquantenzahl errechnen. Da nach dem *Pauli*-Prinzip die Besetzung jeder Schwingungsfigur mit 2 Elektronen mit entgegengesetztem Spin möglich ist, folgt für die Länge der Perioden: $2 \cdot (1), 2 \cdot (1 + 3), 2 \cdot (1 + 3 + 5), 2 \cdot (1 + 3 + 5 + 7) = 2 n^2$ also 2, 8, 18, 32.

Vergleicht man dieses Ergebnis mit den Perioden im Periodensystem, angeordnet nach steigenden Kernladungszahlen, indem die chemisch ähnlichen Elemente untereinander geschrieben sind, so findet man Übereinstimmung in den zwei ersten Perioden mit 2 und 8. Dann aber wiederholt sich 8 und erst nach der dritten Periode tritt die erwartete mit 18 auf. Ebenso erscheint erst nach der 5. Periode die erwartete mit 32. Um das zu verstehen, müssen wir unser Bild noch verfeinern.

Wirkung der Durchdringung mehrerer Elektronenwolken

Im Wasserstoff-Atom ist die Energie der verschieden geformten Schwingungen (s, p, d, f) bei gleicher Hauptquantenzahl n gleich groß. Schon beim Helium mit der Kernladung 2fach positiv und seinen 2 Elektronen im 1s-Zustand ändert sich das. Würden sich die beiden Elektronen gegenseitig nicht beeinflussen, so würde sich jedes im Potentialfeld des zweifach positiv geladenen Kernes bewegen, und der Grundzustand läge um einen Betrag von

$$\frac{e^2 \text{Kern} \cdot e^2 \text{Elektron} \cdot 2 \pi^2 m_c}{h^8} = 54,12 \text{ eV}$$

unter dem ionisierten Zustand. Das Experiment ergibt aber nur 24,47 eV. Das röhrt von der wolkenartigen Verteilung beider Elektronen her, von denen jedes immer die Ladung des Kernes für das andere teilweise abschirmt. Rechnet man aus der obigen Formel rückwärts mit dem Wert von 24,47 eV die „effektive Ladung“ e_{Kern} (effektiv) aus, so erhält man 1,35 statt 2. Bringt man ein Elektron in den 2s-Zustand, während das andere im 1s-Zustand bleibt, so liegt dieser 2s-Zustand 3,92 eV unter der Ionisierung, woraus sich die effektive Kernladung 1,08 errechnet, d. h. das zweite Elektron im 1s-Zustand schirmt gegenüber der im 2s-Zustand aufgeweiteten Elektronenwolke den Kern nahe bis auf 1 ab. Bringt man das zweite Elektron in den 2p-Zustand, so ist die effektive Kernladung fast genau 1. Das röhrt daher, daß in den s-Zuständen ein Teil der Elektronenwolke immer noch in der Nähe des Kerns liegt, während in den p-Zuständen der Kern in einer Knotenebene liegt, also die in der Nähe des Kerns zusammengezogene 1s-Wolke die 2p-Wolke kaum mehr überdeckt. Das läßt sich aus Bild 7 anschaulich ablesen. Bei den d- bzw. f-Zuständen schneiden sich im Kern 2 bzw. 3 Knotenflächen und diese Elektronenzustände werden daher noch weniger von einer s-Wolke beeinflußt, d. h., die Elektronen in p-, d- und f-Zuständen bewegen sich beim angeregten He-Atom in nahezu reinen Coulomb-Feldern wie beim H-Atom und sind wie bei diesem untereinander entartet.

Bildung negativer Ionen

Die gegenseitige Durchdringung von Elektronenwolken ist auch beim einfachsten Atom, dem Wasserstoff-Atom feststellbar. Obwohl die einfach positive Ladung des Kerns durch ein Elektron neutralisiert sein müßte, kann ein zweites Elektron durch das Feld des ersten so

weit durchgreifen, daß es noch mit einer merklichen Energie (0,71 eV) gebunden werden kann. Es entsteht so ein einfacher negativ geladenes Wasserstoff-Ion mit He-Schale, das aus Experimenten z. B. im $\text{Li}^{+} \text{H}^{-}$ (Lithiumhydrid) bekannt ist. Voraussetzung dafür, daß das zweite Elektron nicht in die 1s-Schale aufgenommen werden kann, ist, daß es zum ersten mit antiparallelem Spin steht (*Pauli*-Prinzip!). Diese Tendenz zur Aufnahme von negativen Elektronen durch neutrale Atome und zur Bildung von negativen Ionen ist bei den Halogen-Atomen besonders stark ausgebildet.

Verfeinertes Aufbauprinzip des Periodensystems

Erhöht man die Kernladung von He ausgehend nochmals um 1, so kann das hinzukommende Elektron wegen des *Pauli*-Prinzips nicht mehr in der 1s-, sondern nur in der 2s-Schale eingebaut werden. Auch hier greift die 2s-Wolke, die jetzt den Grundzustand des Li-Atoms darstellt, am stärksten durch die 1s-Wolke hindurch, so daß die Ionisierungsenergie J mit 5,39 eV gegenüber der aus dem 2s-Zustand des Wasserstoff-Atoms mit 3,38 eV erhöht erscheint. In geringem Maß gilt das noch für den 2p-Zustand ($J = 3,53 \text{ eV}$), beim 3d-Zustand ist der Durchgriff unmerklich geworden, so daß J mit der des H-Atoms aus dem 3p- oder 3s-Zustand übereinstimmt. Geht man zu den nächsten Alkali-Atomen über, so verstärkt sich diese Erscheinung laufend. Baut man vom Li ausgehend die erste Achter-Periode durch schrittweise Erhöhung der Kernladungszahl aus, so werden nach den 2s-Zuständen die drei 2p-Zustände mit Elektronen aufgefüllt (erreicht beim Neon) und dann die 3s- und 3p-Zustände. Diese sind aufgefüllt beim Argon. Jetzt müßten die 3d-Zustände folgen. Wegen des verstärkten Durchgriffs sind aber die s-Zustände so tief in ihrer Energie, daß der 4s-Zustand niedriger liegt als der 3d-Zustand. Daher wird erst der 4s-Zustand aufgefüllt durch Bildung von K und Ca und dann erst wird der 3d-Zustand bei den nächsten 10 Elementen von Sc bis Zn aufgefüllt. Jetzt folgt die Auffüllung von 4p-, anschließend an 5s-Zustand. Ähnliches spielt sich in der 6. Periode bei der Auffüllung des 4f-Zustandes durch die 14 Seltenen Erden ab.

Bild 9 zeigt den Aufbau des ganzen Systems nach *Pauling*.

Die Ausdehnung der Elektronenwolken ist durch die Wirkung der steigenden Kernladungen und die Wechselwirkung der Elektronen sehr verschieden. Z. B. zieht sich die Wolke beim Übergang vom Wasserstoff-Atom zum Helium stark zusammen, so daß der Atomradius zurückgeht, vgl. Bild 8. Da die Elektronenwolke nach außen in ihrer Dichte asymptotisch nach Null verläuft, kann man eigentlich nicht von einem bestimmten Radius sprechen. Ein „Wirkungsradius“ kann z. B. bei den Edelgasen aus der gegenseitigen Undurchdringlichkeit der Atome, etwa aus dem Volumen im flüssigen Zustand bestimmt werden. Bei anderen Atomen, die sich wegen ihrer nicht aufgefüllten Elektronenschalen gegenseitig binden können, ist die Bestimmung eines „Wirkungsradius“ auf experimentellem Wege nicht ohne weiteres möglich. Man kann aber auf theoretischem Wege Kugelradien berechnen, die z. B. 90% der Elektronenwolke des betreffenden Zustandes enthalten, wie dies in Bild 8 geschehen ist.

Die heteropolare Bindung

An Hand der Vorstellungen über die Elektronenwolken kann man nun auch die gegenseitige Bindungsfähigkeit der Atome verständlich machen.

Die Erfahrung hat gezeigt, daß Elemente, die im Periodensystem links stehen, z. B. die Alkali-Metalle mit solchen, die rechts stehen, z. B. mit den Halogen-Ionen unter Bildung von salzartigen Verbindungen reagieren können. Wir haben oben gesehen, daß bei den Alkali-Metallen jeweils der Aufbau einer neuen Schale beginnt und daher das eine Elektron leicht unter Bildung eines positiven Ions

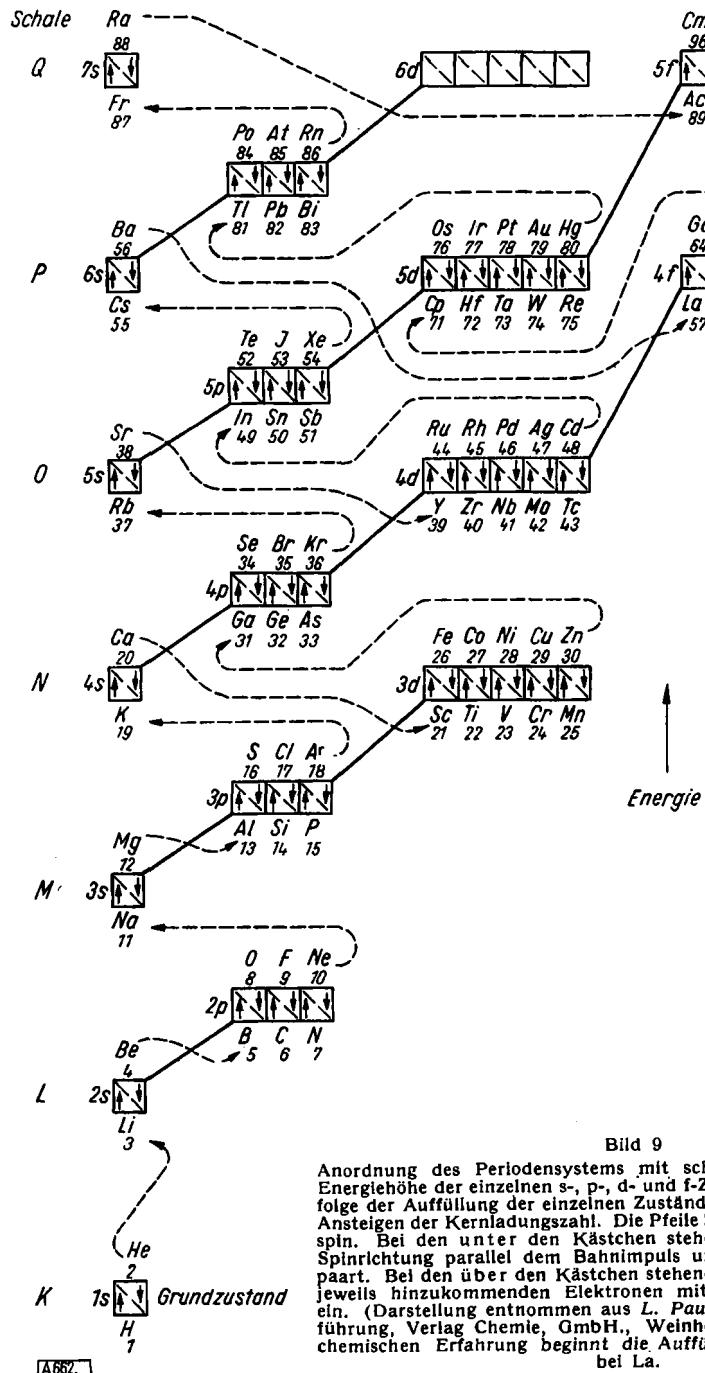


Bild 9
Anordnung des Periodensystems mit schematischer Angabe der Energiehöhe der einzelnen s-, p-, d- und f-Zustände und der Reihenfolge der Auffüllung der einzelnen Zustände durch Elektronen beim Ansteigen der Kernladungszahl. Die Pfeile bedeuten den Elektronenspin. Bei den unter den Kästchen stehenden Elementen ist die Spinnrichtung parallel dem Bahnmoment und die Spine sind ungepaart. Bei den über den Kästchen stehenden Elementen treten die jeweils hinzukommenden Elektronen mit entgegengesetztem Spin ein. (Darstellung entnommen aus L. Pauling, Chemie – eine Einführung, Verlag Chemie, GmbH., Weinheim 1955). Entgegen der chemischen Erfahrung beginnt die Auffüllung der 4f-Schale hier bei La.

ionisiert werden kann. Umgekehrt fehlt bei den Halogen-Atomen ein Elektron zur Ergänzung einer vollen (Edelgas-)Schale, und ein überschüssiges Elektron kann unter Energieabgabe und Bildung eines negativen Ions eingebaut werden. Beide Gebilde haben Edelgaskonfiguration, d. h. der s- und die drei p-Zustände der äußersten Schale sind mit je zwei Elektronen mit antiparallelem Spin besetzt und abgesättigt. Sie verhalten sich also wie gegenseitig un durchdringliche Kugeln, nur mit dem Unterschied gegenüber den Edelgasen, daß die einen positiv geladen sind (Kationen), die anderen negativ (Anionen).

Es sucht sich daher auf Grund der Coulombschen Anziehung jede positive Kugel mit negativen und jede negative mit positiven zu umgeben. Je nach dem Verhältnis der Wirkungsradien der zwei Ionenarten lagern sie sich unter Freiwerden der „Gitter-Energie“ zu verschiedenen Gleichgewichtsanordnungen zusammen, die die auf röntgenographischem Wege aufgeklärten Kristallgitter darstellen. Tatsächlich geht die Elektronendichte, wie die genaue Röntgenuntersuchung z. B. an $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$ (Steinsalz) zeigt, zwischen den Ionenkugeln auf den Wert Null herunter*.

Das einfachste derart aus positiven und negativen Ionen aufgebaute Kristallgitter ist das des Lithiumhydrids [$\text{Li}^+ \text{H}^-$], bei dem ebenso wie beim Natriumchlorid jedes positive Ion von 6 negativen in oktaedrischer Anordnung umgeben ist und umgekehrt. Es hat daher keinen Sinn, von einer einzelnen $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$ -Molekel im Kristall zu sprechen. Kossel zeigte 1916, daß mit dieser Auffassung des Aufbaus von Verbindungen aus geladenen Ionenkugeln durch Elektrovalenzen der größte Teil der anorganischen Verbindungen erklärt werden kann, einschließlich der Regel, daß die positive oder negative Wertigkeit eines Elementes durch seinen Abstand vom nächsten Edelgas im Periodensystem bestimmt ist.

Daß, obgleich die Coulomb-Kräfte nicht absättigbar sind, einfache ganzzahlige Verbindungsgewichte auftreten, führt daher, daß sich die Ionenkugeln zu verschiedenen einfachen geometrischen Gebilden zusammenlagern und überschüssige positive oder negative Ladungen aus energetischen Gründen nicht auftreten können.

Die homöopolare Bindung

Der Chemiker kennt aber auch Verbindungen aus gleichartigen Elementen, z. B. H_2 , Cl_2 . Die hier wirksame homöopolare Bindung – „Kovalenz“ – schreibt man seit Kekulé mit einem Strich, z. B. $\text{H}-\text{H}$, $\text{Cl}-\text{Cl}$. Bei verschiedenartigen Elementen kann eine solche „Kovalenz“ einen Übergang bilden zu einer Elektrovalenz, z. B. beim gasförmigen $\text{H}-\text{Cl}$. Der wesentliche Unterschied gegenüber der „Elektrovalenz“ ist die Absättigbarkeit der „Kovalenz“: Eine Molekel H_3 existiert nicht! Moleküle, die durch Kovalenz gebildet werden, verlieren im Kristallgitter ihre Individualität nicht.

Seit van 't Hoff und le Bel die Stereochemie begründeten, hat sich weiter die Hypothese bewährt, daß die Kovalenz gerichtet ist.

Aus dem großen Tatsachenmaterial der organischen Chemie wurde von Lewis (1916) der Schluß gezogen, daß jedem Bindestrich zwei Elektronen zuzuordnen sind, und daß daher bei Verbindungen mit vierbindigem Kohlenstoff dieser von 8 Elektronen (Oktettregel) umgeben ist. Daß die beiden Elektronen eines Bindestrichs die beiden verbundenen Atomkerne gleichzeitig umlaufen, wurde von C. A. Knorr (1923) zuerst ausgesprochen.

Bis 1927 war die abgesättigte, im Raum gerichtete „Kovalenz“ eine durch die gewöhnlichen physikalischen Gesetze scheinbar nicht erklärbare, rätselhafte Kraft. Im Jahre 1927 gaben Heitler und London die Erklärung auf Grund der Wellenmechanik.

Es zeigte sich, daß eine kovalente Bindung schon durch ein einzelnes Elektron bewerkstelligt werden kann. Beim Ion der Wasserstoffmolekel H_2^+ liegt diese Bindung vor, dabei sind ihre Festigkeit und der Potentialverlauf aus den spektroskopischen Daten bekannt.

Die Vorstellung von der Elektronenwolke gibt den Schlüssel zum Verständnis. Nähert man einem H-Atom ein Proton, so taucht es wegen der ins Unendliche verlaufenden Dichte der Elektronenwolke schon bei relativ großer Entfernung in die 1s-Wolke des H-Atoms ein. Durch das Potentialfeld des zweiten Protons wird nun das Elektron zu Bewegungen auch um das zweite Proton gezwungen, um nach einer gewissen Zeit wieder in den Bereich des ersten Protons zu gelangen. So wechselt das Elektron mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit von einem Proton zum anderen und bildet bei großer Entfernung bei jedem Proton eine Wolke von der Form einer 1s-Wolke aus. Die Wahrscheinlichkeit, es z. B. längs der Verbindungslinie

der beiden Protonen zu finden, wird durch die Form der ψ -Funktionen zweier H-Atome in dem betreffenden Abstand bzw. ihrer Quadrate nach Bild 10 bestimmt.

Man sieht, daß bei großem Abstand der beiden Kerne die Wahrscheinlichkeit, das Elektron in der Mitte zwischen beiden zu finden, sehr klein ist und daß $(\psi_1 + \psi_2)^2$ nahe gleich $\psi_1^2 + \psi_2^2$ ist: Das Glied $+ 2 \psi_1 \cdot \psi_2$ ist nämlich an allen Stellen, auch in der Mitte, zu vernachlässigen, da entweder ψ_1 oder ψ_2 oder beide einen sehr kleinen Wert haben. Rücken die Kerne zusammen, so ist das Glied $2 \psi_1 \cdot \psi_2$ nicht mehr zu vernachlässigen und man sieht, daß in der Mitte, wo $\psi_1 = \psi_2$ ist, $(\psi_1 + \psi_2)^2 = 4 \psi_{\text{Mitte}}^2$ ist. Hätten sich in der Mitte die Elektronendichten ψ_{Mitte}^2 der beiden Quadrate $\psi_1^2 + \psi_2^2$ addiert, so wäre nur $2 \psi_{\text{Mitte}}^2$ gefolgt. Dies ist charakteristisch für die wellenmechanische Betrachtungsweise: Die Wahrscheinlichkeitsfunktionen addieren oder subtrahieren sich, ähnlich wie die Amplituden beim Licht, sie sind nur Rechengrößen.

Physikalische Realität hat nur das Quadrat ψ^2 , das gleich der Aufenthaltswahrscheinlichkeit für das Elektron ist.

Die Folge dieser Addition der Wahrscheinlichkeitsfunktionen ist also eine Anhäufung der Elektronendichte zwischen den beiden Protonen, die diese gewissermaßen in sich hineinsaugt, bis die zunehmende Abstoßung der beiden Protonen zu einem Gleichgewichtsabstand führt. Dieser beträgt beim H_2^+ -Ion 1,06 Å. Die beiden ψ -Funktionen müssen noch mit einem sog. Normierungsfaktor multipliziert werden, so daß das Quadrat die Größe I für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons ergibt, wenn über den gesamten Raum integriert wird.

Bindungsenergie

Daß beim Bindevorgang Energie gewonnen wird, läßt sich auch aus dem Modell des Reflexionsoszillators verstehen. Beim H-Atom kann sich das Elektron in einem Raum von bestimmtem Durchmesser L bewegen und hat im einquantigen Zustand eine Energie E_1 proportional $1/L^2$. Durch Heranführen des zweiten Protons wird der Durchmesser L dieses Raumes längs der Verbindungslinie der Kerne vergrößert. Bei einer Vergrößerung, z. B. auf $2L$, würde die Nullpunktsenergie auf $1/4$ absinken, d. h. Bindungsenergie wird frei.

Die aus ψ_1 und ψ_2 zusammengesetzte stehende Welle stellt nun wieder einen Zustand dar, der mit zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin besetzt werden kann. Es ist daher verständlich, daß durch Zuführen eines weiteren Elektrons nochmals Energie in der gleichen Größenordnung gewonnen wird. Wir kommen so zur H_2 -Molekel, und es wird überschlägig verständlich, daß bei der Bildung

von H_2^+ aus $H + p$ insgesamt 61,0 kcal und bei der Bildung von H_2 aus $H_2^+ + e$ weitere 42 kcal gewonnen werden. Aus dem Pauli-Prinzip wird jetzt auch verständlich, daß eine solche Bindung nur durch höchstens 2 Elektronen gebildet werden kann.

Die Betrachtung des Bewegungsraumes, der dem Elektron in einer Molekel H_2^+ oder H_2 zur Verfügung steht, als Reflexionsoszillator, läßt nun noch eine weitere wichtige Erscheinung verstehen. Der erste angeregte Zustand mit der Quantenzahl 2 besitzt beim Reflexions-

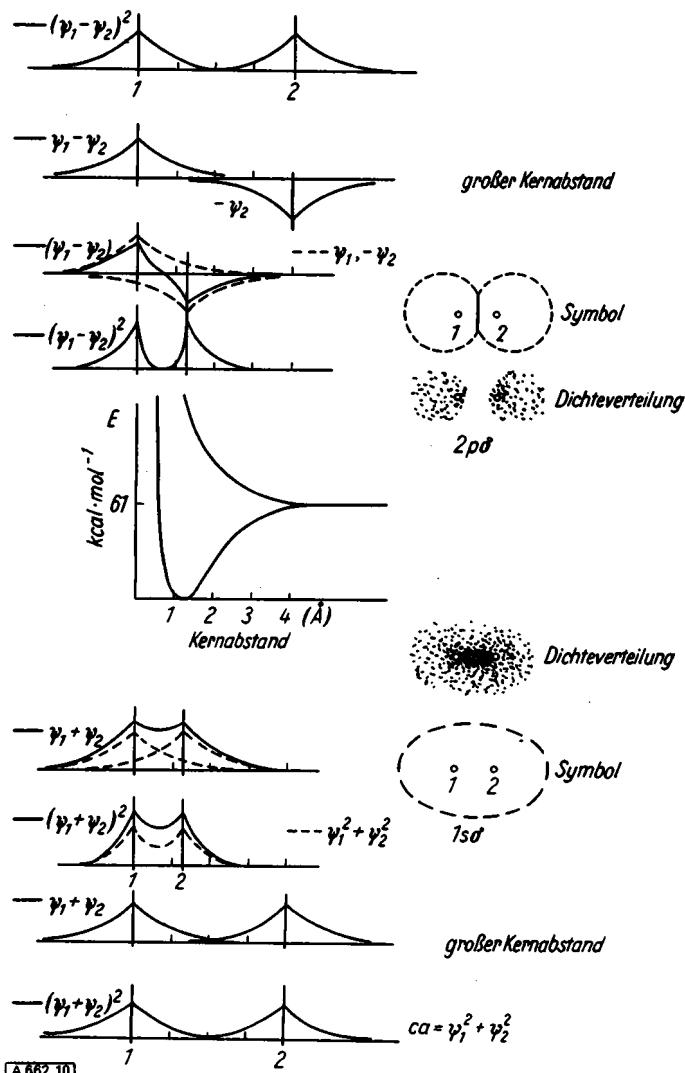


Bild 10

Entstehung einer kovalenten Bindung am Beispiel des Wasserstoffmolekels H_2^+ .

Die Coulomb-Potentialfelder der beiden Protonen 1 und 2 zwingen das Elektron zu Bewegungen, die durch die Wahrscheinlichkeitsfunktionen ψ_1 und ψ_2 beschrieben werden. Die Kurven geben den Verlauf der ψ -Funktion längs der Verbindungslinie der beiden Protonen. Berücksichtigt man die ψ -Funktion im ganzen Raum um die beiden Protonen, so entsteht im bindenden Fall durch die Vergrößerung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons zwischen den Protonen eine anziehende Kraft, die zu der Potentialekurve mit dem Potentialminimum führt. Da bei großer Annäherung die Abstoßung zwischen den Protonen überwiegt, entsteht durch die Verkleinerung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit im lockenden Fall die abstoßende Potentialekurve

oszillator einen Knoten in der Mitte und eine 4fach höhere Energie. Rein formal kommt man beim H_2^{\oplus} zu einem ähnlichen Zustand, wenn man $\psi_1 - \psi_2$ bildet. Das Quadrat ist: $\psi_1^2 + \psi_2^2$, wenn man das Glied $-2\psi_1\psi_2$ bei großen Abständen wieder vernachlässigt. Man sieht aus Bild 10, daß hier die Aufenthaltswahrscheinlichkeit zwischen den beiden Kernen Null wird. Wir haben also hier nicht einen bindenden, sondern einen lockernden Zustand vor uns, der zur Trennung in H und p führt, mit einer Knotenebene zwischen den Kernen, dessen Abstoßungspotentialkurve auf Bild 10 zu sehen ist. Man kann sich vorstellen, daß das Elektron nur selten und sehr rasch durch die Knotenebene hindurch wechselt und daher auf beiden Seiten mit endlicher Wahrscheinlichkeit vorhanden ist. Je nachdem man also die ψ -Funktionen zweier getrennter Atome addiert oder subtrahiert, kommt man zu einem bindenden oder zu einem lockernden Zustand.

Das ist auch vom Standpunkt einer allgemeinen Schwingungslehre zu verstehen. Zwei gekoppelte schwingungsfähige Gebilde können nur 2 verschiedene stehende Schwingungen ausbilden, bei denen einer die Frequenz niedriger, bei dem anderer sie aber höher liegt als bei den ungekoppelten Systemen. Die Aufspaltung der Frequenzen wird umso größer, je stärker die Kopplung ist. Da in der Wellenmechanik die Energie mit der Frequenz durch die Glei-

chung $E = h\nu$ verknüpft ist, folgt, daß durch die Kopplung zweier Elektronenwolken der Zustand in einen niedrigeren (bindend) und einen höheren Energie (lockernd) aufspaltet.

Bringt man das zweite Elektron an das H_2^{\oplus} -Ion heran, so kann eine H_2 -Molekel nur gebildet werden, wenn dieses zweite Elektron in den bindenden Grundzustand mit antiparallelem Spin gelangt.

Wird es mit parallelem Spin eingebaut, so kann es wegen des Pauli-Prinzips nur in einen anderen Zustand, z. B. den abstoßenden gelangen. Insgesamt entsteht aus dem bindenden und dem lockernnden Zustand eine reine Abstoßungskurve, Bild 11. Obgleich die Kräfte zwischen den Elektronen, die durch den Elektronenspin bedingt sind, größtenteils kleiner sind als die Coulomb-Kräfte, können sie doch durch das Pauli-Prinzip die Bahnen der Elektronen so beeinflussen, daß grundlegende Änderungen in den Bindekräften auftreten. Einen Überblick über einige bei der H_2 -Molekel mögliche Potentialkurven gibt Bild 11.

s-Zustände bei der Molekelbildung

Das einzige Atom, bei dem im einquantigen Zustand eine Bindung möglich ist, ist das H-Atom. Beim He ist der einquantige Zustand abgesättigt, es liegt ein Edelgas vor. Bei Li ist das dritte Elektron im 2s-Zustand und es kann hier genau wie beim kugelsymmetrischen 1s-Zustand des H-Atoms eine „Überlappung“ der 2s-Funktionen zweier Li-Atome durch Addition oder Subtraktion stattfinden. Bei der Addition entsteht eine Li_2 -Molekel, bei der nur die beiden Kerne wegen der Li^{\oplus} -Rümpe, die sich mit ihrer Edelgasschale nicht durchdringen können, einen größeren Nullpunktstand (2,67 Å gegenüber 0,74 Å beim

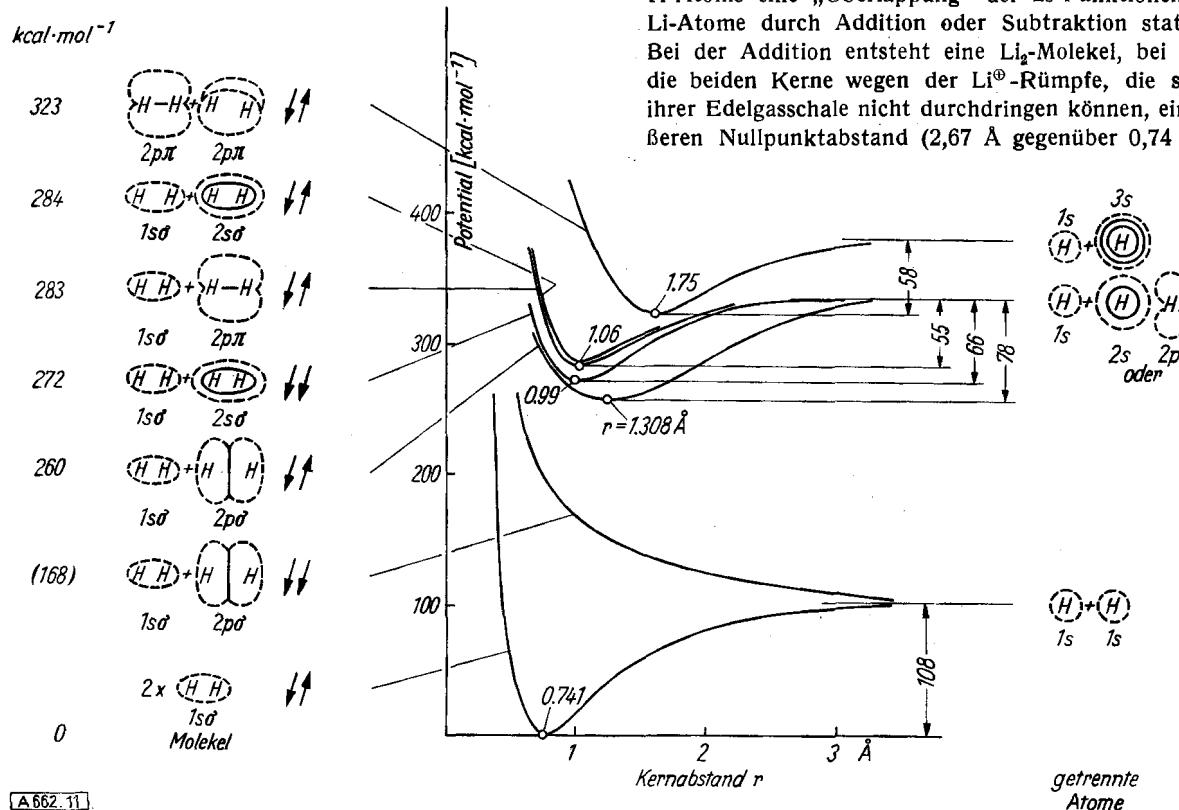


Bild 11

Potentialelektronen der Wasserstoff-Molekel in verschiedenen Zuständen. Die Bindung wird hier durch zwei Elektronen besorgt, deren jedes für sich in verschiedenen bindenden oder lockernnden Zuständen sein kann. Entsprechend den Zuständen 1s, 2s, 3s beim Atom gibt es bei der Molekel 1s σ , 2s σ , 3s σ -Zustände mit rotationsellipsoidähnlichen Knotenflächen, die bindende Wirkung haben. Entsprechend dem Zustand 2p gibt es einen Zustand 2p π , dessen Knotenebene die beiden Protonen enthält, mit schwach bindender Wirkung und einem Zustand 2p σ , bei dem die Knotenebene zwischen den Kernen liegt, mit lockernder Wirkung (die im Unendlichen liegende umhüllende Knotenfläche ist gestrichelt, die anderen sind ausgezogen). Die Gesamtbinding wird noch stark beeinflußt durch die gegenseitige Lage der Elektronenspins. So kommt die große Mannigfaltigkeit der Potentialkurven zustande, von denen das Bild nur eine Auswahl gibt. Man beachte z. B.: wenn das eine Elektron im 1s σ das andere im 2p σ -Zustand ist, bei parallelem Spin eine Abstoßungskurve, bei antiparallelem Spin eine Anziehungskurve mit tiefem Minimum entsteht.

H_2) und eine geringere Trennungsarbeit (26 kcal gegenüber 103 kcal bei H_2) haben. Bei Subtraktion der ψ -Funktionen tritt eine Knotenebene zwischen den beiden Li-Atomen auf und wir haben einen abstoßenden Zustand.

Beim Be-Atom tritt das gleiche ein, wir haben einen bindenden und lockernnden Zustand; jeder kann aber nur zwei Elektronen mit antiparallelem Spin aufnehmen. Von den vier 2quantigen Elektronen der beiden Be-Atome wirken also zwei bindend, zwei lockern, es entsteht eine Molekel von relativ geringer Festigkeit.

p-Zustände bei der Molekelsebildung

Bei den nächst höheren Atomen treten die 2p-Zustände in Erscheinung, die nun ebenfalls wieder bindende und lockernde Zustände durch „Überlappung“ der ψ -Funktionen (Elektronenwolken) bilden können.

Stärkere Überlappung führt sowohl zu stärkerer Bindung, als auch zu stärkerer Lockerung, die Energiedifferenz der beiden Zustände wird größer, der beim isolierten Atom einfache Zustand spaltet je nach der Koppelung (Überlappung) beim Annähern der beiden Atome mehr oder weniger auf. Da, wie oben ausgeführt, der 2s-Zustand bei den Atomen der ersten Achter-Periode meist tiefer liegt als der 2p-Zustand, liegt der lockernde, aus den 2s-Zuständen entstehende meist noch unter dem bindenden aus den 2p-Zuständen entstehende. Die p-Zustände koppeln je nach ihrer Richtung verschieden stark. Sind sie mit den Symmetriearchsen gegeneinander gerichtet, so koppeln (überlappen) sie stark und binden bzw. locken auch stark. Sind die Symmetriearchsen parallel gerichtet, so ist die Wirkung nur schwach, außerdem sind die zwei möglichen senkrecht zueinander gerichteten Lagen energetisch gleich. Einen solchen doppelten Zustand nennt man zweifach entartet.

Bild 12 zeigt die Entstehung und die energetische Lage der einzelnen Zustände, wie sie bei der Bildung von symmetrischen zweiatomigen Molekülen aus den Atomen C, N, O, F vorliegen. Füllt man in diese Zustände die von den Atomen her verfügbaren 2s- und 2p-Elektronen (die 1s-Elektronen werden von den hoch geladenen Kernen zu so kleinen Wolken zusammen gezogen, daß sie sich praktisch nicht mehr überlappen), und zieht die lockernden von den bindenden Zuständen ab, so resultiert die Zahl der Bindungen, wie sie der Chemiker gewöhnlich mit Strichen schreibt. Da nach der Hundschen Regel entartete Zustände zunächst mit je einem Elektron mit parallel gerichtetem Spin besetzt werden, wird sofort verständlich, daß z. B. O_2 mit zwei einsamen Elektronen als Diradikal wirkt und eine der wenigen Moleküle mit Paramagnetismus ist.

Die gerichtete Bindung entsteht also dadurch, daß die mit je einem Elektron besetzten Wolken zweier Atome sich überlappen und durch die Addition der beiden ψ -Funktionen eine erhebliche Anhäufung der negativen La-

dung zwischen den beiden Atomen stattfindet. Besonders die Wolken der p-Zustände, die von vornherein eine bevorzugte Richtung aufweisen, sind zu gerichteten Bindungen befähigt. Beim N-Atom weisen die Achsen der p-Funktionen nach den drei Richtungen des Raumes und bei der Überlappung mit den 1s-Wolken von drei H-Atomen entsteht die NH_3 -Molekel, die die Form einer dreiseitigen Pyramide hat. Die Winkel am N-Atom, die man zunächst zu 90° erwarten sollte, sind durch die Abstoßung der Wasserstoff-Kerne gespreizt. Beim O-Atom ist eine p-Funktion mit zwei Elektronen abgesättigt, es kann daher nur zwei H-Atome binden und die Wasser-Molekel bilden. Daß diese gewinkelt ist, wird so verständlich.

Die bisherigen Überlegungen waren möglich, ausgehend von der Vorstellung, daß die 1s- und 2s-Zustände zu kugelsymmetrischen Elektronenwolken führen, daß die Rotationssymmetriearchsen der 2p-Zustände in den drei Richtungen des Raumes senkrecht aufeinander stehen und daß die einzelnen Atome der ersten beiden Reihen des Periodensystems dadurch entstehen, daß mit steigender Kernladung eine steigende Anzahl von Elektronen gebunden wird, wobei in jedem Zustand maximal zwei Elektronen untergebracht werden können. Daß zuerst die s-Zustände mit je zwei und dann erst die äquivalenten p_x , p_y , p_z -Zustände zunächst mit je einem Elektron aufgefüllt werden, liegt, wie oben ausgeführt, an dem energetischen Unterschied dieser Zustände. Unter diesem Gesichtspunkt müßte z. B. Kohlenstoff zweibündig und Be nullbindig sein (Bild 9).

Bei diesen Atomen ist aber der energetische Unterschied zwischen s- und p-Zustand nicht groß. Ein Elektron kann daher aus dem 2s-Zustand in den 2p-Zustand durch Anregung gehoben werden, z. B. durch Energien, wie sie bei der Bindung von Atomen gewonnen werden.

Überlagerung verschiedener Zustände (Bastardisierung)

Wenn z. B. beim Kohlenstoff ein Elektron aus einem 2s- in einen 2p-Zustand gehoben wird, ist es möglich, daß sich Schwingungszustände ausbilden, die durch Überlagerung (Linearkombination) von Zuständen verschiedener Art, z. B. s und p, entstehen, wobei aus zwei Zuständen wieder zwei neue gebildet werden. Betrachtet man die ψ -Funktionen eines 2s- und eines 2p-Zustandes längs eines Durchmessers, so gibt Addition ($s + p$) und Subtraktion ($s - p$) zwei Funktionen, die, vom Kern aus gerechnet, symmetrisch und einander entgegengesetzt gleich sind. Die durch Quadrieren entstehenden Elektronenwolken erstrecken sich also für jeden Zustand bevorzugt nach zwei entgegengesetzten Richtungen, und geben, falls sie nur von je einem Elektron gebildet werden, die Möglichkeit zur Überlappung und damit zur Bindung mit der (einfach besetzten) Elektronenwolke eines anderen Atoms, Bild 13.

Beim Beryllium-Atom mit seinen 2 Elektronen im 2s-Zustand ist die Möglichkeit zu einer solchen Linearkombination von s- und p-Zustand gegeben. Die Molekel $H_3C-Be-CH_3$ ist auf diese Weise gebildet und hat, wie erwartet, eine gestreckte Form. Analog sind auch $Cl-Hg-Cl$ und $Cl-Hg-Hg-Cl$ stabförmig gebaut. Die zwei Bindungen des Quecksilbers sind Überlagerungen des 6s- und 6p-Zustandes.

Stehen 3 Elektronen im 2quantigen Zustand zur Verfügung, wie beim Bor, so ist eine Überlagerung von einem s- und zwei p-Zuständen möglich (sp^2 -Valenz). Hier führt die Überlagerung zu Bindungsrichtungen, die nach den 3 Ecken eines gleichseitigen Dreiecks zeigen. Tatsächlich liegt bei Verbindungen wie BF_3 , $B(OH)_3$ und $B(CH_3)_3$ das Bor-Atom im Mittelpunkt eines gleichseitigen Dreiecks.

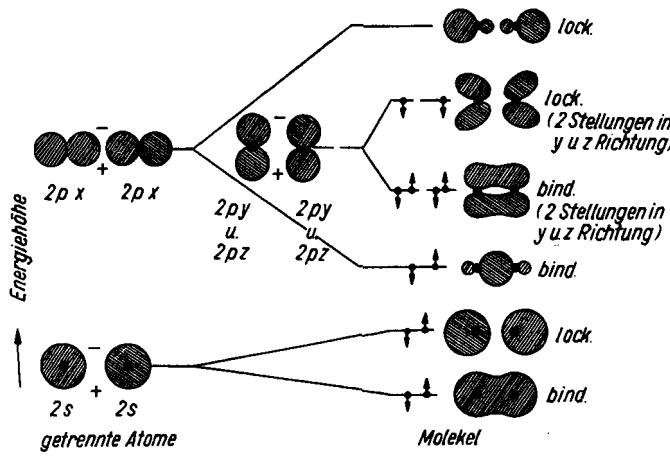
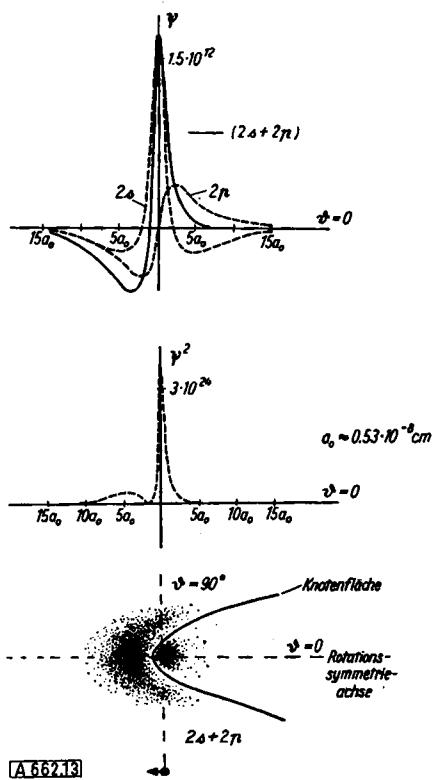


Bild 12

Darstellung der durch Koppelung der 2s- und 2p-Elektronenzustände zweier gleicher Atome entstehenden bindenden und lockernden Zustände mit Angabe der ungefähren gegenseitigen Energiedifferenz. Aus je 2 p_x - und p_y -Zuständen entstehende Zustände liegen nur verschieden im Raum und haben gleiche Energiedifferenz (sind entartet) und werden zunächst nur mit je einem Elektron besetzt (Hundsche Regel). Als Beispiel ist die Besetzung bei der O_2 -Molekel durch Pfeile angegeben. Hier wird verständlich, daß die Summe der bindenden und lockernden Elektronenpaare = +2 ist und 2 Elektronen nicht gepaart sind, wodurch der Paramagnetismus des O_2 und seine Reaktionsfähigkeit erklärt wird

Die Überlagerung mehrerer Zustände führt also zu gerichteten Elektronenwolken verschiedener Form



A 662.13

Bild 13

Entstehung eines bastardisierten, aus s+p-Zustand gebildeten q-Zustandes und Darstellung der auf diese Weise entstehenden Elektronenwolke. Diese erstreckt sich bevorzugt nach einer Richtung und kann durch einen Pfeil symbolisiert werden. Sie ist, wenn sie nur mit einem Elektron besetzt ist, durch Überlappung mit der ebenfalls einfach besetzten Wolke eines anderen Atoms zu einer gerichteten Bindung befähigt. Aus s+p entsteht die gleiche q-Valenz in entgegengesetzter Richtung. Der Maßstab der ψ -Funktion gegen den Abstand vom Kern gilt für ein H-Atom. Bei anderen Atomen ändert er sich entsprechend der höheren effektiven Kernladungszahl

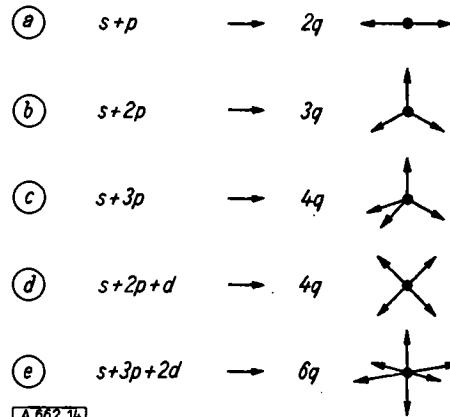
(s. Bild 14). Sind diese nur mit je einem Elektron besetzt, so wirken sie als gerichtete Valenzen. Neben einfacheren Verbindungen werden so die Existenz und der geometrische Aufbau von Durchdringungskomplexen wie $K_4[Fe(CN)_6]$ und $Ni(CO)_4$, die oktaedrisch bzw. tetraedrisch gebaut sind, verständlich.

Bindungsarten beim Kohlenstoff¹

Beim Kohlenstoff mit seinen 4 Elektronen ist eine Bastardisierung eines 2s-Zustandes mit einem, zwei oder drei 2p-Zuständen möglich. Hierdurch entstehen die Dreifach-, Zweifach- und Einfach-Bindungen des Kohlenstoffes: Bei einer sp-Bastardisierung zeigen die entstehenden zwei Valenzrichtungen nach entgegengesetzten Richtungen in einer Linie (s. Bild 14). Es können sich also 2 C-Atome durch Überlappung je einer sp-Funktion mit einer sog. σ -Bindung vereinigen, die einer Drehung um ihre Achse keinen Widerstand entgegensetzt. Es bleiben nun noch übrig die beiden entgegengesetzten gerichteten sp-Valen-

zen und die beiden p_y - und p_z -Funktionen, die mit je einem Elektron besetzt sind (Bild 15a). Addieren sich nun die p_y - und p_z -Funktionen der beiden durch die „ σ -Bindung“ vereinigten C-Atome, so treten durch die seitliche Überlappung der p-Funktionen zwei weitere, wenn auch schwächere sog. π -Bindungen hinzu und bilden die Dreifachbindung der Molekel $xC \equiv Cx$, die aus ihrem Spektrum im Kohlebogen gut bekannt ist. Sie hat zwei nicht gepaarte Elektronen (x) in sp-Funktionen; sie ist daher ein Diradikal und paramagnetisch. Diese zwei Elektronen können sich mit denen zweier H-Atome paaren und so die Molekel Acetylen $H-C \equiv C-H$ bilden, die nun diamagnetisch ist, Bild 15a.

Bei einer Bastardisierung von einer s- und zwei p-Funktionen (sp^2) entsteht ein trigonales C-Atom, bei dem die



A 662.14

Bild 14

Durch Überlagerung von s-, p- und d-Funktionen in verschiedener Anzahl entstehende q-Valenzen. Die unter b gezeichnete Überlagerung s + 2p führt zu 3q-Valenzen, die in einer Ebene liegen, die unter c (s + 3p) zu 4q-Valenzen, die nach den Ecken eines Tetraeders zeigen. Bei der Überlagerung von s + 3p + 2d zeigen die 6q-Valenzen nach den Ecken eines Oktaeders. Diese Form spielt bei vielen Komplexverbindungen eine Rolle

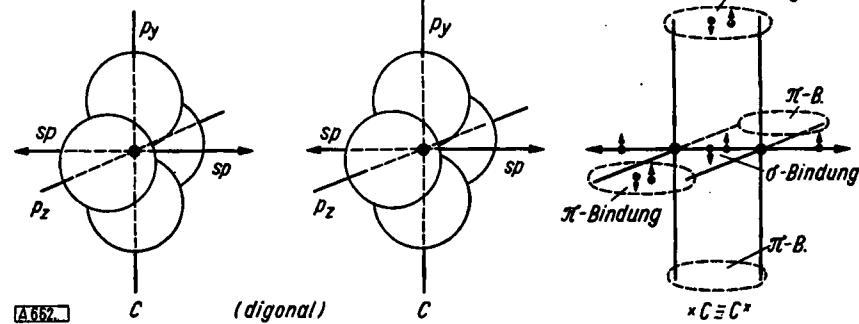


Bild 15a. Bildung des C_2 -Radikals und der Acetylen-Molekel durch die Überlappung je einer sp- und je zweier p-Funktionen von zwei C-Atomen

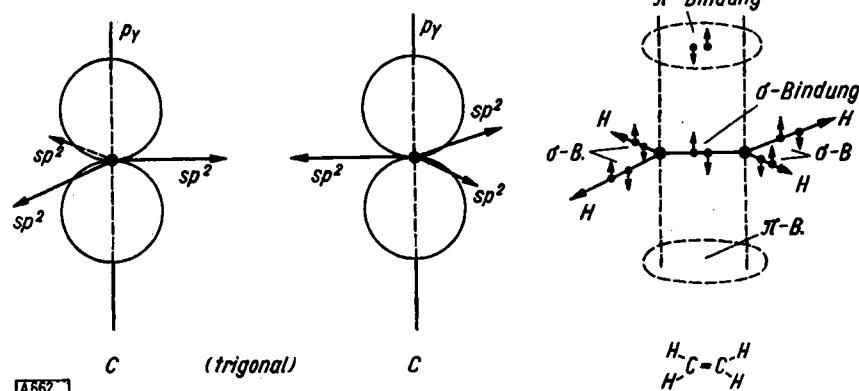


Bild 15b. Bildung der Äthylen-Molekel aus zwei C-Atomen durch Überlappung je einer sp^2 - und einer p-Funktion

Elektronen in den drei sp^2 -Funktionen und ein Elektron in der noch übrigen p_y -Funktion untergebracht sind. Werden die drei sp^2 -Valenzen durch H-Atome abgesättigt, so entsteht das CH_3^+ -Radikal mit einem ungebundenen Elektron in einem p-Zustand. Binden sich zwei trigonale C-Atome mittels je einer sp^2 -Valenz durch eine σ -Bindung, während die übrigen $4sp^2$ -

Valenzen durch H-Atome abgesättigt werden, so entsteht die Äthylen-Molekül, Bild 15b, bei der sich wieder die noch freien p-Funktionen der beiden C-Atome überlappen und eine zusätzliche schwächere „ π -Bindung“ bilden. Diese beiden ungleichen Bindungen bilden die sog. Doppelbindung, deren charakteristische Eigenschaft, daß die beiden $-C=C-$ -Reste,

deren sämtliche 6 Atome in einer Ebene liegen, nicht ohne erheblichen Energieaufwand gegeneinander verdreht werden können,

verständlich wird, wenn man bedenkt, daß bei einer solchen Drehung die Dichte der Elektronenwolke, die oberhalb und unterhalb der Kernebene durch die beiden π -Elektronen gebildet wird, verringert werden würde. Die Erstreckung des Bewegungsraumes der beiden π -Elek-

tronen in der Richtung der Verbindungslinie der C-Atome ist gegenüber den einzelnen Atomen vergrößert, daher muß nach dem, was wir oben für den Reflexionsoszillator kennen gelernt haben, die Energie des Systems absinken; bei der π -Bindung wird also zusätzlich Energie frei (Resonanzenergie).

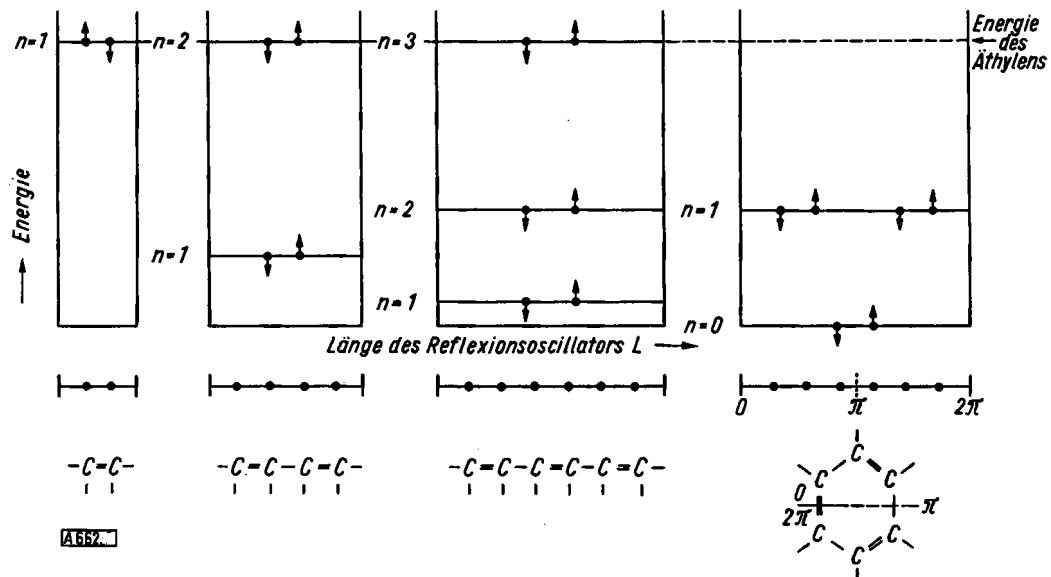
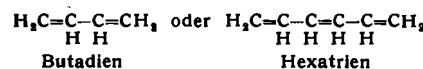


Bild 17

Entstehung der Resonanzenergie (Mesomerieenergie) bei der Konjugation von Doppelbindungen.
Durch Verlängerung des Abstandes der reflektierenden Potentialwände bei der Aneinanderreihung mehrerer Äthylen-Gruppen sinkt die Energie der stationären Zustände ab (siehe Formel auf Bild 4). Beim Ringschluß (Benzol) lautet die Bedingung für den stationären Zustand nicht $n \frac{\lambda}{2} = L$, sondern $n \lambda = L$, daher die Formel für die

Energie $E = \frac{h}{2nL^2} n^2$. Hier handelt es sich um einen Umlauf der Elektronen. n kann den Wert Null annehmen. Beim Wert $n = 1$ handelt es sich um einen Drehimpuls, der im und gegen den Uhrzeigersinn laufen kann. Daher ist dieser Energiezustand zweifach entartet und kann 4 Elektronen aufnehmen. Die Energie Null bedeutet bei Benzol und den Polyenen nur, daß in der einen betrachteten Dimension dieser Wert erreicht wird, in den beiden anderen Dimensionen bleibt der Energienabstand endlich, da in Wirklichkeit nicht eine lineare Bewegung, sondern eine solche in einem Kasten vorliegt

Verknüpft man nun mehrere Doppelbindungen miteinander, z. B. im



so verlängert sich der Aufenthaltsraum noch weiter, so daß für den tiefsten Zustand die Energie nochmals absinkt. Alle vier Elektronen des Butadiens können sich längs der Kette nahezu ohne Energieaufwand frei bewegen, da auch da, wo die Formel eine einfache C-C-Bindung annimmt, die p-Funktionen sich noch — wenn auch schwächer — überlappen. Nur zwei Elektronen können sich aber mit antiparallelem Spin im untersten Zustand befinden, die restlichen zwei müssen in den ersten angeregten Zustand gehoben werden, der etwa ebenso hoch liegt wie bei dem halb so langen Äthylen. Der Energiegewinn beim Butadien, die sog. Resonanzenergie (Mesomerieenergie) ist also in der Hauptsache auf die Bindung der ersten beiden Elektronen zurückzuführen (Bild 17). Das wiederholt sich beim Hexatrien, Bild 16, bei dem die ersten vier Elektronen in den beiden unteren Zuständen die Resonanzenergie ergeben.

Schließt man das Hexatrien zu einem Ring, so erhält man den Benzol-Ring, Bild 16, bei dem jedes trigonale C-Atom ein π -Elektron mitbringt, dessen Raum für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit sich mit seinen beiden Nachbarn überdeckt. Das bedeutet, daß die π -Elektronen längs des ganzen Rings beweglich sind. Es fehlen jetzt die

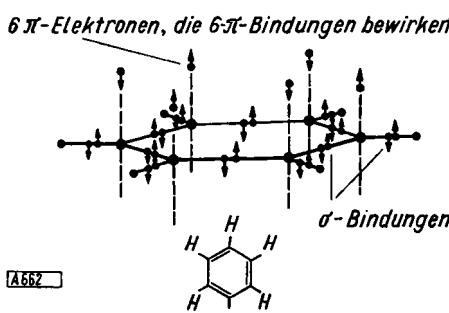
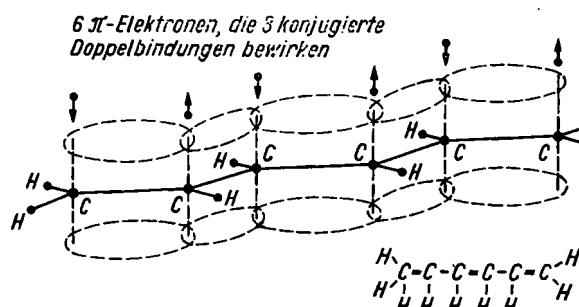


Bild 16

Hexatrien und Benzol in perspektivischer Darstellung. Beim Hexatrien bedeuten die ausgezogenen Linien σ -Bindungen, die jeweils von 2 Elektronen mit antiparallelem Spin gebildet werden. Alle Wasserstoff- und Kohlenstoff-Atome liegen in einer Ebene. Senkrecht zu dieser Ebene sind gestrichelt die Achsen der p-Funktionen angegeben. Jede dieser p-Funktionen enthält 1 π -Elektron. Diese sind nahezu frei beweglich längs der Kohlenstoff-Kette oberhalb und unterhalb der durch die Atomkerne gebildeten Ebene, die eine Knotenebene ist. Für das Benzol gilt das gleiche. Hier erstreckt sich die π -Elektronenwolke ringförmig oberhalb und unterhalb der durch die Atomkerne gebildeten Knotenebene. Die σ -Bindungen sind durch kräftige Striche mit den 2 antiparallelen Elektronen dargestellt

Wände des Reflexionsoszillators, die stehenden Wellen müssen in sich selbst zurücklaufen, die Bedingung muß daher lauten $n\lambda = L = 2\pi r$, wenn man den Benzol-Ring in erster Näherung als einen Kreis mit dem Radius r auffaßt. Hierdurch sinkt das Energieniveau der möglichen Zustände nochmals erheblich ab. Dies ist die Ursache für die besondere Stabilität des Benzols und anderer aromatischer Systeme. Bei allen diesen Überlegungen ist vorausgesetzt, daß die σ -Bindungen von den π -Bindungen nicht beeinflußt werden und daß die σ -Bindungen nicht oder nur in geringem Maß sich gegenseitig beeinflussen. Diese weitgehende Unabhängigkeit der σ -Bindungen von den gleichartigen Nachbarn besteht im Gegensatz zu den π -Bindungen tatsächlich, wie das Experiment zeigt.

Bei der Bastardisierung von einem s- und drei p-Zuständen zeigen die entstehenden vier sp^3 -Valenzen nach den Ecken eines Tetraeders. Dies ist die Konfiguration des normalen vierbindigen C-Atoms, wie es in gesättigten Kohlenwasserstoffen, wie H_4C , H_3C-CH_3 usw. und besonders auch im Diamant vorliegt.

Im Diamant konnte durch Messung der Elektronendichte mittels Röntgenstrahlenstreuung auch experimentell nachgewiesen werden, daß die Tetraederbindungen aus brückenartigen Elektronenwolken bestehen, die im Wahrscheinlichkeitsraum zwei Elektronen enthalten.

So ist der Bindestrich des Chemikers für eine normale Kovalenz sowohl theoretisch als auch experimentell als aus zwei Elektronen gebildet erwiesen worden, wobei keine neuen geheimnisvollen Kräfte im Spiel sind, sondern nur die bekannte Coulombsche Anziehung zwischen positiven Kernen und negativen Elektronen.

Die Eigenschaft der Kerne und Elektronen, die insbesondere die Absättigbarkeit der kovalenten Bindung hervorruft, wird durch das Pauli-Prinzip bedingt, das im atomaren Geschehen eine entscheidende Rolle spielt, das aber bis heute nicht „erklärt“ werden kann.

Für weiteres Eindringen in das Gebiet der Wellenmechanik und ihrer Bedeutung für die Erklärung des Aufbaus der Elemente und der chemischen Bindung sei auf folgende Literatur hingewiesen, die keinen größeren mathematischen Apparat voraussetzt.

H. Hartmann: Die chemische Bindung, Springer, Berlin 1955.

F. Seel: Die moderne Theorie der chemischen Bindung, Chem. Labor Betrieb 5 227, 294, 351, 426, 479 [1954].

Ferner *A. Hildesheimer:* Die Welt der ungewohnten Dimensionen, A. W. Sijthoff, Leiden/Holland 1953.

E. Zimmer: Umsturz im Weltbild der Physik, 10. Aufl., C. Hanser Verlag, München 1954.

H. A. Staab: Einführung in die Elektronentheorie der Organischen Chemie, Verlag Chemie Weinheim, im Druck.

Eingeg. am 20. Juli 1955 [A 662]

Zuschriften

Synthesen in der Homochinolin-Reihe

Von Prof. Dr. A. BERTHO*

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

γ -Ketosäuren, wie Lävulinsäure und β -Benzoylpropionsäure, vereinigen sich unter Wirkung von H^+ -Ionen in der Hitze mit prim. aromatischen Aminen, sofern deren eine α -Stellung unbesetzt ist, in mäßiger Ausbeute (3,5 bzw. 12% auf Säure ber.) zu 5-substituierten Δ^4 -Homocarboxylylen (Ia, Ib). Als Protone-Spender eignen sich besonders die Chlorhydrate der Basen, weiterhin Ammonchlorid und Dowex 50 in der H^+ -Form. Bemerkenswerterweise reagiert auch das Δ^4 - γ -Lacton aus Lävulinsäure, α -Angelicalacton, in gleichem Sinne in einer H^+ -Ionenkatalyse. Es tritt demnach nicht analog zur Reaktionsweise der entspr. Oxsäurelactone^{1,2)} ein Übergang in die 1-Aryl-2-methyl- (bzw. 2-phenyl-)pyrrolon(5)-Reihe ein. Der Ringschluß wird auch er-

zielt, wenn die Anilide der Säuren kurzfristig mit Ammonchlorid erhitzt werden, wie am β -Benzoyl-propionsäureanilid gezeigt wurde. Katalytische Hydrierung von Ia und Ib mit Platinoxyd-Wasserstoff liefert die 5-substituierten Homohydrocarbostyrile IIa und IIb, Reduktion mit Lithiummalanat verwandelt Ia in 1-Aza-5-methyl-6,7-benzo- Δ^4 -cycloheptadien IIIa; Ib reagiert komplizierter.

Cyclopentanon-2-essigsäure ist obiger Reaktion verhältnismäßig besonders gut zugänglich. Unter Verwendung von Anilin und dessen Chlorhydrat entsteht aus ihr in 16 bis 20 proz. Ausbeute 4,5-Cyclopenteno- Δ^4 -homocarboxylyl Ic, dessen Reduktion mit Lithiummalanat zu 1-Aza-4,5-cyclopenteno-6,7-benzo- Δ^4 -cycloheptadien (4,5-Benzo-[Δ^{1-2}]-hexahydro-6-aza-azulen) IIc führt, das bei der katalytischen Hydrierung mit Platinoxyd-Wasserstoff in 1-Aza-4,5-cyclopentano-6,7-benzo-cyclohepten (4,5-Benzo-octahydro-6-aza-azulen) IV übergeht. Als Nebenprodukt entsteht dabei die perhydrierte Verbindung mit hydriertem Benzolkern. IV ist auch erhältlich, wenn Ic zu 4,5-Cyclopentano-homohydrocarbostyril IIc hydriert und dieses anschließend mit Lithiumalanat reduziert wird.

Cyclopentanon-2-essigsäure bildet beim Erhitzen mit Acetanhydrid kein Lacton sondern das gemischte Anhydrid. Bei ihrem (bisher nicht bekannten) Lacton mit bicyclischer Doppelbindung zwischen den beiden Fünfringen bestünde nach dem eingangs geschilderten Verhalten des α -Angelicalactons nur geringe Wahrscheinlichkeit, daß es sich mit aromatischen prim. Aminen und Aminchlorhydrat zu den N-Arylpypyrrolen umsetzte. Deren Dihydroderivate, bicyclische N-Arylpypyridone, sind von uns über das Lacton der Cyclopentanol-2-essigsäure gewonnen worden³⁾. Sie sind isomer mit den Verbindungen entspr. IIc. So schmilzt IIc bei 122 °C, das isomere 1-Phenyl-4,5-cyclopentanopyrrolidon (2) V bei 98 °C⁴⁾.

Im Benzolkern Alkyl-substituierte Homologe von Ic wurden ebenfalls gewonnen. Charakteristisch für Verbindungen, die entspr. Ic und IIc gebaut sind – und nur für diese beiden Typen – ist die ungewöhnlich intensive blauviolett-rote Färbung mit konz. Schwefelsäure, die noch Spuren zu erkennen gestattet. Diese Halochromie-Erscheinung ist demnach nicht von der Anwesenheit einer Carbonyl-Gruppe abhängig, sondern dürfte mit der nicht planen Anordnung der Ringe in Zusammenhang stehen.

Ausführlich wird an anderer Stelle berichtet werden.

Dem Fonds der Chemie danke ich bestens für die Zuwendung von Mitteln.

Eingeg. am 20. Juli 1955 [Z 224]

*) Cyclisierungsreaktionen, 1. (vorläufige) Mitteilung.

¹⁾ B. Emmert u. E. Meyer, Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 211 [1921].

²⁾ A. Pernot u. A. Willemart, Bull. Soc. chim. France 1953, 324.