

mit Benzol ausgekocht und zuletzt bei 100 °C über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> im Hochvakuum getrocknet. Das erhaltene Phosphoniumsalz (142) ist in Wasser, Alkohol und Chloroform sehr schwer löslich. Fp = 223–224 °C, Ausbeute 87 %.

#### 9.10-Dihydrophenanthren (144)

5 mMol des Phosphoniumsalzes (140) werden in 1 l heißem Wasser gelöst und nach Zusatz von 50 mMol NaOH zum Sieden erhitzt. Hierbei scheiden sich ein kristalliner und ein öliges Niederschlag ab, der beim Abkühlen gleichfalls erstarrt. Man saugt ab, wäscht mit Wasser und trocknet die Kristalle an der Luft. Aus dem Kristallgemisch wird der Kohlenwasserstoff (144) im Wasserbad bei ≈ 100 °C/1 Torr sublimiert und aus Methanol umkristallisiert (Ausbeute 89%). Der Sublimationsrückstand ist reines Triphenylphosphinoxid vom Fp = 153 °C.

#### 9-Benzyliden-9.10-dihydrophenanthren

Aus 10 mMol des Phosphoniumsalzes (140) wird unter Stickstoff nach der Natriumamidmethode (siehe Teil I, Abschnitt D 2) eine Suspension des Ylids in absolutem Benzol hergestellt. (Das Ylid löst sich schlecht; daher wird nicht vom entstandenen Natriumbromid abfiltriert.) Zu der roten Ylidsuspension werden 10 mMol frisch destillierter Benzaldehyd gegeben; anschließend wird bei Raumtemperatur etwa 10 Std. magnetisch gerührt, bis das Reaktionsgemisch farblos geworden ist. Jetzt kann der N<sub>2</sub>-Schutz entfallen. Man saugt vom Natriumbromid ab und dampft das Filtrat zur Trockne ein. Zur Abtrennung des Triphenylphosphinoxids wird zweimal mit je 25 ml Methanol ausgekocht. Die in Methanol fast unlösliche Benzylidenverbindung zeigt roh einen Schmelzpunkt von 152–156 °C und läßt sich durch Umkristallisieren aus n-Hexan reinigen (Fp = 158 °C, Ausbeute 72 %).

Eingegangen am 2. November 1964 [A 443b]

## Die chemische Bindung in der Sicht der modernen theoretischen Chemie

VON PRIV.-DOZ. DR. H. PREUSS

MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR PHYSIK UND ASTROPHYSIK, MÜNCHEN

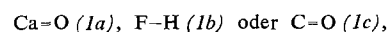
*Ausgehend von den klassischen Vorstellungen werden die halbempirischen Ansätze zur Erfassung der chemischen Bindung kritisch diskutiert; im besonderen werden ihre Grenzen besprochen. Regeln, wie die über die Additivität der Bindungskonstanten und die Oktettregel, werden unter Berücksichtigung neuer chemischer Verbindungen geprüft. Dabei zeigt sich, daß diese Regeln zum Verständnis der chemischen Bindung nicht ausreichen, Diskrepanzen aufweisen und Vieldeutigkeiten enthalten; dies gilt auch für die Hybridisierungsvorstellung, deren Ausgangspunkte diskutiert werden. Im Rahmen der wellenmechanischen Betrachtung lassen sich einige allgemeingültige Aussagen über die chemische Bindung herausstellen. Dabei ergibt sich, daß die Hybridisierungsvorstellung sowie einige andere Regeln zu primitiv sind, um allgemein gültige Aussagen und Voraussagen über Bindungsprobleme zu erlauben, ja daß sie teilweise von falschen Voraussetzungen ausgehen; eine bessere Fundierung des Verständnisses der chemischen Bindung ist nur mit der Wellenmechanik denkbar, und auch möglich.*

### 1. Ausgangspunkte

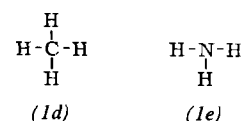
Wenn der Chemiker von der chemischen Bindung spricht, so unterscheidet er etwa die Ionenbindung, die covalente Bindung und die sogenannte semipolare Bindung. Die beiden ersten Bindungstypen werden oft auch durch die Bezeichnungen polare und nichtpolare (homöopolare) Bindung unterschieden.

Bei der Ionenbindung, so meint man, seien Elektronen von einem Bindungspartner zum anderen übergegangen, so daß sich die verschieden geladenen Ionen anziehen. Diese 1917 von Kossel entworfene Vorstellung der elektrostatischen Ionenbindung in Molekülen erklärt einige Eigenschaften einer begrenzten Gruppe von Ionenverbindungen, doch erweist sie sich in vielen Fällen als ungenügend. Dies liegt einmal daran, daß die Bildung von Ionenmolekülen nicht notwendig über eine vorherige Ionisation der sich bindenden Atome zu gehen braucht, zum anderen zerfallen viele Ionenverbindungen

nicht in Ionen. In diesem Bild werden die im Sinn des Valenzstrichschemas zu zeichnenden Valenzstriche mit der Zahl der Elektronen identifiziert, die zum anderen Atom übergehen. So erhält man zum Beispiel



wenn man voraussetzt, daß in den Molekülen die Ionen Ca<sup>2+</sup>, O<sup>2-</sup>, F<sup>-</sup>, C<sup>2+</sup> und das Proton enthalten sind. Schließlich könnte man auch im CH<sub>4</sub> oder NH<sub>3</sub> die Ionen C<sup>4-</sup> und N<sup>3-</sup> annehmen. Man würde dann auf die Strichschemata (1d) und (1e) geführt, die in der Regel



zweidimensional gezeichnet werden, während in Wirklichkeit – wie die Erfahrungen gezeigt haben – ein Tetraeder und eine Pyramide vorliegen (siehe Abb. 1).

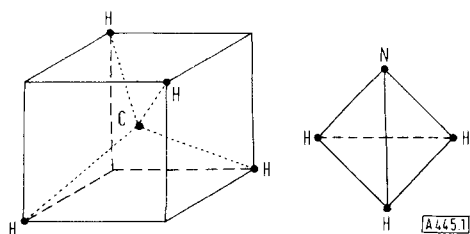
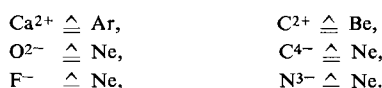


Abb. 1.

Für alle Verbindungen wird nach dieser Vorstellung angenommen, daß sich „Edelgaskonfigurationen“ bilden, die man seinerzeit für besonders stabil und daher für chemisch inaktiv hielt. Nach den obigen Beispielen entsprechen also



Im Fall des  $\text{C}^{2+}$  ist diese Vorstellung insofern erweitert worden, als auch Be in seiner Elektronenkonfiguration zwar keinem Edelgas (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn) entsprechen, aber immerhin edelgasartig sein sollte.

Fast gleichzeitig mit der elektrostatischen Ionenbindungstheorie entwickelte Lewis seine Oktettregel, die im wesentlichen für die Moleküle gelten sollte, deren Atome der ersten und zweiten Periode angehören. Danach sollten die Atome nicht ionisiert in die Bindungen eingehen, sondern die Elektronen der Bindungen sollten beiden bindenden Atomen gehören, derart, daß eine Bindung gesättigt ist, wenn jedes Atom seine Elektronenschale zu einer „Edelgaskonfiguration“ (zwei oder zehn ( $8 + 2$ ) Elektronen) auffüllen kann. Es ist üblich, die Elektronen als Punkte zu zeichnen; so ergeben sich zum Beispiel die Abbildungen 2 und 3.

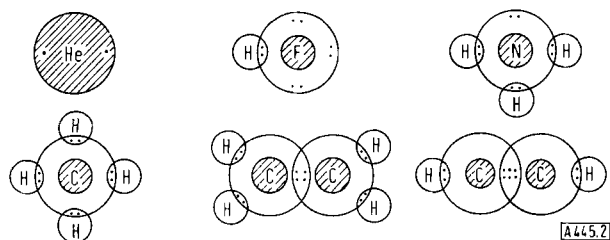


Abb. 2.

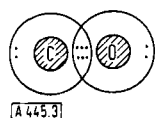


Abb. 3.

Dabei bedeutet der schraffierte Kreis die Konfiguration einer abgeschlossenen Schale mit zwei Elektronen, wie sie beim Helium vorliegt. Dieses Lewische Modell erfaßt auch die Bindungen zwischen gleichen Atomen

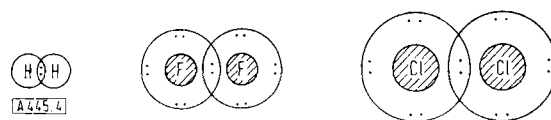


Abb. 4.

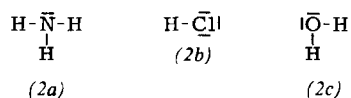
(siehe etwa Abb. 4). Im  $\text{Cl}_2$  bedeuten die inneren Kreise die bereits abgeschlossenen Schalen für zwei (He) und acht Elektronen (Ne).

Die Lewissche Regel setzt schon eine gewisse Kenntnis der Elektronenkonfigurationen der beteiligten Atome voraus, und indem der Aufbau einer Krypton-Schale angenommen wird, läßt sich diese Regel auch auf die Elemente bis zur Kernladung  $Z=36$  ausdehnen. Schließlich können auf ähnliche Weise auch die übrigen Elemente einbezogen werden. In jedem Falle haben die angenommenen stabilen Konfigurationen gewisse „magische“ Elektronenzahlen, z. B. 2 oder 10, die mit den Konfigurationen der Edelgase korreliert werden. Jedem Elektronenpaar zwischen Atomen entspricht im Lewischen Bild eine Bindung, die durch einen Valenzstrich dargestellt wird; es handelt sich also jedesmal um eine Zweielektronenbindung.

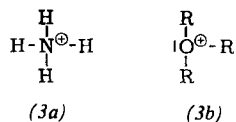
Wir sehen also, daß der Valenzstrich im Kosselschen und Lewischen Bild verschiedene Bedeutung hat; dennoch kommt es oft vor, daß sich nach beiden Vorstellungen das gleiche Valenzstrichschema ergibt, wie die Beispiele (1b), (1d), (1e) und die Abbildungen 2 und 4 zeigen. Aber selbst wenn nach beiden Vorstellungen gleiche Valenzstrichschemata folgen, sind diese in den meisten Fällen chemisch nicht gleichwertig, beispielsweise die C–C-Bindung in  $\text{CH}_3\text{--CHO}$  und  $\text{CCl}_3\text{--CHO}$ .

Nimmt man das Valenzstrichschema genau, so muß man folgern, daß dieselbe Bindung in verschiedenen Molekülen die gleiche Eigenschaft hat. Die chemische Eigenschaft eines Moleküls wäre dann durch die Summe der Eigenschaften der Bindungen des Moleküls bestimmt. Eine solche Additivität liegt bei vielen Verbindungsklassen tatsächlich in guter Näherung vor. Es gibt aber auch Verbindungen, bei denen eine solche Darstellung der Moleküleigenschaften überhaupt nicht möglich ist. Aber selbst bei den Molekülen mit guter Additivität der Bindungseigenschaften ist diese nicht restlos erfüllt. Mit anderen Worten: In jedem Fall liegt eine Wechselwirkung der Bindungen vor, die oft zu völlig neuen Eigenschaften eines Moleküls führt; das chemische Verhalten einer Verbindung ist immer in gewisser Weise individuell. Auch hier gibt also das Valenzstrichschema nur einen ungefähren Anhaltspunkt, der überhaupt nur dann nützlich ist, wenn Additivität im obigen Sinn in erster Näherung erfüllt ist. Das Valenzstrichschema gibt dann an, zwischen welchen Atomen im Molekül die wesentlichste Wechselwirkung vorliegt, die zur chemischen Bindung geführt hat.

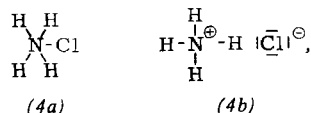
In Weiterführung der Lewisschen Ideen werden die Elektronenpaare eines Atoms, die an einer Bindung nicht teilnehmen (nicht zwei Atomen gemeinsam sind) als „einsame“ Elektronenpaare bezeichnet, die sozusagen in einer „inneren Bindung“ nach außen valenzmäßig abgesättigt scheinen. Man schreibt dann in der Regel ebenfalls einen Strich an das jeweilige Atom, z. B. in (2a) bis



(2c). Aber auch die Strukturen (3a) und (3b) ergeben sich so, denn für die Ionen kann ebenfalls die Oktettregel

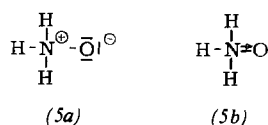


angewendet werden. Es gilt also in diesem Sinne nicht (4a), sondern (4b), was mit der Erfahrung überein-



stimmt. Zwischen dem  $[\text{NH}_4]^{\oplus}$  und dem Chlor-Ion liegt somit eine ausgeprägte Ionenbindung vor, während die vier  $\text{N}^{\oplus}-\text{H}$ -Bindungen vergleichsweise mehr covalent sind.

Hier erhebt sich die Frage, ob man nach der Kosselschen Vorstellung nicht streng auch der Bindung zwischen  $[\text{NH}_4]^{\oplus}$  und  $\text{Cl}^{\ominus}$  (als Ionenbindung) einen Valenzstrich zuordnen sollte. Es hat sich aber im Laufe der Zeit eingebürgert, den Valenzstrich besonders für eine Zweielektronenbindung zu schreiben und nur die Vorzeichen der Ladungen anzugeben, wie dies in (4b) geschehen ist. In Konsequenz wäre dann das Aminoxyd in der Form (5a) aufzuschreiben. In (5a) liegt also eine sogenannte



semipolare Bindung vor. Oft findet man daher auch die Strukturformel (5b), die angibt, daß negative Ladung vom Stickstoff zum Sauerstoff übergegangen ist.

Dieses Vorgehen, eine gewisse Ordnung in die Vielfalt der chemischen Erfahrungen zu bringen, hat seinen Wert noch nicht verloren. In sehr vielen Fällen liegen wirklich chemische Bindungen vor, die von gemeinsamen Elektronen erzeugt werden, doch werden immer mehr chemische Verbindungen hergestellt, die sich nicht, oder nur sehr zwangsweise, in dieses Schema einfügen lassen. Schon das einfachste Molekül  $\text{H}_2^{\oplus}$  fällt darunter, oder etwa das Molekül NO, welches durch eine ungerade Elektronenzahl stabilisiert wird. Überhaupt müssen für Radikale neue „Strukturbilder“ erfunden werden, in denen auch das valenzmäßig nicht abgesättigte Elektron zu berücksichtigen ist. Schließlich sind es die Van der Waalsschen Moleküle, oder die Moleküle mit den Ion-Dipol-Bindungen, die nicht mehr in dieses Schema passen. Auch die Borwasserstoffe und deren Derivate, gewisse Komplexverbindungen, sowie die „Sandwich“-Verbindungen gehören hierher. Die Edelgasverbindungen sollten nach dem oben entwickelten Schema gar

nicht existieren, da ja gerade die Edelgaskonfiguration zu den stabilsten Konfigurationen gehören müßte

Wir wollen daher betonen, daß solche Schemata zwar eine gewisse Ordnung in das Erfahrungsmaterial bringen können, diese Ordnung aber recht formal ist und keine Möglichkeit zu quantitativen Berechnungen liefert. Zu den formalen Überlegungen müssen wir auch fast alle Symmetriebetrachtungen zählen, soweit sie nicht gewisse Atomkonstellationen ausschließen, denn auch sie sind keine alleinige Basis für quantitative Aussagen, wie überhaupt die Stereochemie der Wellenmechanik bedarf, wenn sie nicht allzu spekulativ bleiben soll. Aussagen, warum gerade eine bestimmte Struktur vorliegt, lassen sich auch kaum aus der Spektroskopie gewinnen.

Ebensowenig ist es möglich, aus Symmetriebetrachtungen zu schließen, wann überhaupt ein stabiles Gebilde aus Atomen zu erwarten ist. Die Situation ist hier keineswegs so einfach, wie vielfach angenommen wird. Unter einem stabilen Molekül versteht man nämlich nicht nur ein System von Atomen, welches für eine meßbare Zeit zusammenhält, sondern auch nicht mit seinesgleichen heftig reagiert. Andernfalls spricht man zuweilen von einem molekularen Gebilde. Aber auch hier sind die Grenzen in der Praxis verwischt, denn auch der Übergangszustand bei Reaktionen muß in diesem Zusammenhang betrachtet werden. Wir werden sehen, daß die wellenmechanische Betrachtung eine klare Definition liefern und somit unterscheiden kann. (Abschn. 4).

Für viele Verbindungen lassen sich nach dem allgemeinen Valenzstrichschema (einschließlich der Atomladungen und einsamen Elektronenpaare) mehrere „Strukturen“ schreiben. Diese Vieldeutigkeit, die allein in der Definition der Valenzstrichstruktur begründet ist, wird häufig fälschlich mit energetischen Prinzipien in Zusammenhang gebracht, indem man annimmt, daß eine erwiesenermaßen stabile Verbindung um so stabiler sei, je mehr Valenzstrichstrukturen sich für sie schreiben lassen. In Wirklichkeit wird hierbei eine wellenmechanische Näherungsmethode falsch übernommen, wie wir zeigen werden. (Abschn. 4, Gl. 44).

## 2. Halbempirische Ansätze

Die Fähigkeit der Atome, dieses oder jenes Molekül zu bilden, erklärt sich aus den Eigenschaften der in den jeweiligen Atomen enthaltenen Elektronen. Zwei wichtige Eigenschaften der Elektronensysteme von Atomen sind die erste Ionisierungsenergie  $I_z$  und die Elektronenaffinität  $A_z$  des Atoms Z. Rechnen wir die Energie positiv, die einem System zugeführt wird, so beträgt die Energie, die aufgewendet werden muß, wenn ein Elektron vom Atom Z nach dem Atom Y gebracht wird

$$I_z - A_y \quad (a)$$

Wird das Elektron von Y nach Z überführt, so gilt entsprechend

$$I_y - A_z \quad (b)$$

Nähern sich die beiden Atome, so wird von Bedeutung sein, welche der beiden Energien größer ist, sofern sich

diese Energien nicht als gleich herausstellen sollten, was schon für  $Z = Y$  der Fall ist [siehe Gl. (c)].

$$I_Z A_Y \geq I_Y A_Z \quad (c)$$

Aus Gl. (c) ergibt sich Gl. (d), so daß wir auf diese Weise

$$I_Z + A_Z \geq I_Y + A_Y \quad (d)$$

eine charakteristische atomare Größe  $\chi$

$$\chi = I + A \text{ [kcal/Mol]} \quad (e)$$

gefunden haben, die man Elektronegativität nennt, und die von *Pauling* und *Mulliken* zur Diskussion der Bindungen herangezogen wurde. Tatsächlich konnte *Pauling* damit eine gewisse Ordnung in die Vielfalt der Bindungen bringen. Die bestimmende Größe  $X$  ist die Differenz der Elektronegativitäten

$$X = \chi_A - \chi_B \quad (f)$$

wenn die beiden Atome A und B betrachtet werden. Es zeigte sich, daß die Dissoziationsenergien  $D(A-B)$  von Einfachbindungen näherungsweise der Beziehung (g)

$$D(A-B) \approx \alpha + \beta X^2 \quad (g)$$

genügen, wobei  $\alpha$  und  $\beta$  Konstanten sind. Für  $X = 0$  geht Gl. (g) in Gl. (h) über.

$$D(A-B) \approx \alpha \quad (h)$$

Da  $\alpha$  eine von  $X$  unabhängige Konstante ist, so muß  $\alpha$  für  $A \equiv B$  die Dissoziationsenergie einer gleichatomigen Bindung darstellen. Man hat daher die beiden Mittelwerte (i) und (k) angesetzt, mit denen Gl. (g)

$$\alpha = \frac{1}{2} \{ D(A-A) + D(B-B) \} \quad (i)$$

$$\alpha = \sqrt{D(A-A)D(B-B)} \quad (k)$$

einigermaßen erfüllt ist. Beweist diese Mehrdeutigkeit (die nicht einmal konsistent ist) schon, daß wir in Gl. (g) nur eine mehr oder weniger willkürliche Formulierung mit der Größe  $X$  vor uns haben, so zeigt der Ansatz (l),

$$D(A-B) - \frac{1}{2} \{ D(A-A) + D(B-B) \} = \beta X^2 \quad (l)$$

daß sich bei einigen Beispielen negative Werte für die linke Seite der Gl. (l) ergeben, die mit  $\beta X^2$  nicht erfaßt werden können, da  $\beta$  positiv ist.

Es erhebt sich daher die Frage, inwieweit es berechtigt ist, die Bindungsverhältnisse mit den einfachen Größen  $\chi$  zu beschreiben. Gl. (c) kann überhaupt nur für Einfachbindungen einen gewissen Sinn haben. Der Energievergleich nach Gl. (c) schließt aber noch aus, daß die zweiten Ionisierungsenergien (und zweiten Elektronenaffinitäten) eine Rolle bei der Bindung spielen, denn schließlich wird nicht auf die detaillierte Elektronenstruktur der beteiligten Atome eingegangen.

Wir haben also hier eine sehr weit getriebene Vereinfachung der Bindungsvorstellung vor uns, die für den Anfang zweifellos einen Fortschritt darstellte. Der Wert des Ansatzes nach Gleichung (c) ist besonders darin zu sehen, daß er gegenüber der Oktettregel und dem Valenzstrichschema auf einen stetigen Übergang zwischen Ionenbindung und covalenter Bindung hinweist, indem der Valenzstrich oder das Elektronenpaar gewissermaßen räumlich verstanden werden. Mit dem Valenzstrich werden somit Ionisierungsenergie und Affinität in Zusammenhang gebracht, Größen, deren endgültige Erfassung nur wellenmechanisch möglich ist.

Während also nach der Oktettregel beispielsweise das Xenon-Atom (wie alle Edelgasatome) schon eine volle Elektronenschale (Oktett) besitzt, also keinen Bindungspartner benötigt, um diese zu bilden, bleibt nach Einführung der Elektronegativität die Frage, ob nicht vielleicht doch ein Elektronenübergang zu einem anderen Atom energetisch günstig sei. Die Edelgase werden also durch ihre ersten Ionisierungsenergien unterschieden. Ein eventueller Bindungspartner muß eine Elektronenaffinität besitzen, die mit diesen Ionisierungsenergien vergleichbar wird, denn nur dann könnte ein Elektron vom Edelgasatom auch zum anderen Atom übergehen. Eine Entscheidung kann allerdings im Rahmen der halbempirischen Regeln nicht getroffen werden, denn noch kann über die Gleichheit oder Verschiedenheit der vier Elektronenpaare eines Oktetts nichts ausgesagt werden. Andererseits bleibt – neben weiteren Effekten – immer noch das Verhalten der inneren Elektronen bei der Bindung, deren Rolle man fast immer als belanglos ansieht, unberücksichtigt. Die halbempirischen Regeln sind daher als eine sehr primitive Vorstufe der Theorie anzusehen. Tatsächlich stimmen auch in Beispielen die Relationen nach Gl. (g) nur sehr ungefähr. So erhält man z. B. bei den Bindungen P-H, C-S, H-Br und O-F für den Ausdruck (m)

$$\left[ \frac{1}{\beta} \left\{ D(A-B) - \frac{1}{2} (D(A-A) + D(B-B)) \right\} \right]^{1/2} \quad (m)$$

mit  $\beta = 0,00137$  die Werte

$$36,4 \quad 66,3 \quad 96,2 \quad 80,6 \text{ [kcal/Mol]}, \quad (n)$$

die nach Gl. (l) mit  $X$  übereinstimmen sollten. Nach Gl. (e) und (f) ergeben sich

$$85,4 \quad 2,0 \quad 30,8 \quad 126,5 \text{ [kcal/Mol]}. \quad (o)$$

Im allgemeinen ist es üblich, die Elektronegativität  $\chi$  aus Gl. (e) durch 130 zu teilen, damit die Zahlenwerte nicht zu groß werden:

$$\chi' = \frac{1}{130} (I + A) \quad (e')$$

Damit ergeben sich die Werte ( $n'$ ) und ( $o'$ ), da anstelle

$$\begin{array}{cccc} 0,28 & 0,51 & 0,74 & 0,62 & (n') \\ 0,66 & 0,02 & 0,23 & 1,02 & (o') \end{array}$$

von  $\beta$  in Gl. (m) die Konstante  $\beta' = 23,11$  verwendet werden muß.

Für die Wertereihen (n') und (o') scheint keine Übereinstimmung vorzuliegen. Man bedenke aber, daß  $\alpha$  in Gl. (g) eine große Zahl gegenüber der „Korrektur“  $\beta X^2$  ist, denn für die obigen Beispiele ergibt sich die linke Seite von Gl. (l) zu

$$1,8 \quad 6,7 \quad 12,5 \quad 9,1 \text{ [kcal/Mol].}$$

Man erkennt, daß diese Zahlenwerte im Mittel klein gegenüber  $D(A-B)$  sind, so daß der Ansatz (g) nicht ungerechtfertigt scheint. Offenbar sind an den Elektronegativitätswerten, die nach Gl. (e) eingeführt wurden, Korrekturen anzubringen. *Pauling* ging daher folgerichtig so vor, daß er gemäß Gl. (p) eine andere Skala von  $X''$ -Werten berechnete.

$$D(A-B) - \frac{1}{2} \{D(A-A) + D(B-B)\} = \beta' X''^2 \quad (p)$$

$$X'' = \chi'_A - \chi'_B \quad (q)$$

Danach erhält man

$$\begin{array}{llll} \chi''_H = 2,1 & \chi''_C = 2,5 & \chi''_O = 3,5 & \\ \chi''_F = 4,0 & \chi''_P = 2,1 & \chi''_S = 2,5 & \chi''_{Br} = 2,8 \end{array} \quad (r)$$

Diese  $\chi''$ -Werte berechnete man durch Mittelung, indem die Fehler nach Gl. (p) möglichst klein gehalten wurden. Auf diese Weise wurde auch der  $\beta'$ -Wert erhalten, damit ein Vergleich der  $\chi''$ -Werte mit den von *Mulliken* eingeführten Elektronegativitäten  $\chi'$  [siehe Gl. (e')] möglich ist. Dort erhält man

$$\begin{array}{llll} \chi'_H = 2,53 & \chi'_C = 2,23 & \chi'_O = 3,08 & \\ \chi'_F = 4,06 & \chi'_P = 1,87 & \chi'_S = 2,21 & \chi'_{Br} = 2,76 \end{array} \quad (s)$$

Man kann also verschiedene Elektronegativitätsskalen aufstellen! Einmal nach Gl. (e) oder (e'), zum anderen nach Gl. (p), nachdem eine ausreichende Konsistenz durch Mittelwertbildungen erreicht ist. Wie der Vergleich der Reihen (r) und (s) zeigt, stimmen die Werte innerhalb einer gewissen Toleranzspanne weitgehend überein. Über die bereits angegebenen Beispiele hinaus, findet man die gleiche Güte der Übereinstimmung, so etwa beim Vergleich der Reihen (r') und (s').

$$\chi''_{Cl} = 3,0 \quad \chi'_J = 2,5 \quad \chi'_{Li} = 1,0 \quad \chi''_{Rb} = 0,8 \quad (r')$$

$$\chi'_{Cl} = 3,01 \quad \chi'_J = 2,43 \quad \chi'_{Li} = 0,95 \quad \chi'_{Rb} = 0,74 \quad (s')$$

Es ist bemerkenswert, daß die Abweichungen zwischen  $\chi''$  und  $\chi'$  die Genauigkeit der Näherung (g) sehr beeinflussen. Wir möchten hier die Definition der Elektronegativität nach Gl. (e) oder (e') vorziehen, die ihrer Struktur nach eindeutig und konsistent ist. Eine Verbesserung von Gl. (g) könnte gegebenenfalls darin gesucht werden, daß  $X^4$  gemäß Gl. (g') berücksichtigt wird und daß die

$$D(A-B) = \alpha + \beta X^2 + \gamma X^4 \quad (g')$$

Koeffizienten  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  eindeutig festgelegt werden. Gerade die Wahl von  $\alpha$  in Gl. (g) führt mit Gl. (i) bei einigen Bindungen zu negativen Werten für die linke Seite

von Gl. (l), so bei As-H, C-J und Se-H, wo man -12,0, -1,8 und -7,5 [kcal/Mol] erhält.

Alle Formeln zeigen, daß an der Elektronegativität „etwas dran“ ist; doch es gelingt nicht voll befriedigend, die Relationen zu anderen meßbaren Größen herzustellen.  $X$  ist zwar eine zur Beschreibung der Bindungsvorgänge wichtige, aber nicht ausreichende Größe, so daß allen halbempirischen Beziehungen mit der Größe  $X$  eine Unvollständigkeit anhaften muß.

Dies gilt besonders für den mit Hilfe von  $X$  definierten Ionencharakter  $\lambda_{AB}$  einer Bindung [siehe Gl. (u)], der eigentlich nur für die Halogenwasserstoffe zutrifft, bei denen er zuerst studiert wurde. Die Annahme, daß  $\Delta$  in Gl. (t)

$$\Delta = D(A-B) - \frac{1}{2} \{D(A-A) + D(B-B)\} \quad (t)$$

ein Maß für die Polarität der Bindung sein soll, weil  $\Delta = 0$  für  $X = 0$ , scheint wenig begründet, wenn man z. B. den Ausdruck  $\Delta'$  [Gl. (t')] mit  $\Delta$  vergleicht, der ebenfalls vorgeschlagen wurde (siehe Tabelle 1). Erwartungsgemäß besteht zwischen  $\Delta$  und  $\Delta'$  keine Relation.

$$\Delta' = D(A-B) - \left\{ D(A-A)D(B-B) \right\}^{1/2} \quad (t')$$

Tabelle 1. Dissoziationsenergien und Energiewerte  $\Delta$  und  $\Delta'$  für einige Wasserstoffverbindungen AH.

AH	HF	HCl	HBr	HJ	LiH	NaH
$D(A-H)$	147,5	102,7	87,3	71,4	57,7	52,3
$\Delta$	64,0	22,1	12,5	1,6	7,6	-8,7
$\Delta'$	66,5	25,4	18,3	10,2	4,7	8,7

Man wird daher Beziehungen wie (u), die  $|X|$  mit dem Ionencharakter verbinden, Skepsis entgegenbringen, zumal noch

$$\lambda_{AB} = 0,16 |X| + 0,035 |X|^2 \quad (u)$$

andere analytische Beziehungen zwischen  $X$  und  $\lambda_{AB}$  vorgeschlagen wurden [1]. Man kann wellenmechanisch zeigen, daß die Polarität einer Bindung keinen direkten Ausdruck im Dipolmoment zu finden braucht! Aus diesem Grunde sind auch die sogenannten effektiven Ladungen, die man in diesem Zusammenhang einführt, durch Willkür sehr belastet. Die Definition (v), wobei  $\mu_{AB}$  das Dipolmoment der

$$\mu_{AB}/e \cdot R_{AB}^0 = \lambda_{AB} \quad (v)$$

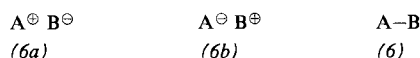
Einfachbindung darstellt, und  $R_{AB}^0$  ihr Bindungsabstand ist ( $e$  = Elektronenladung), kann daher nur solange verwendet werden, solange eine exakte Einfachbindung vorliegt, also ein Elektronenpaar die Bindung bewerkstelligt und somit – von diesem Elektronenpaar abgesehen – jeder Atomrumpf nahezu punktförmig die Ladung  $+e$  besitzt, was nur in wenigen Beispielen ausreichend erfüllt ist. Es wird gut sein,  $\lambda_{AB}$  in Gl. (v) nicht mit jenem in Gl. (u) zu identifizieren, denn  $|X|$  kann nur ein Maß dafür sein, wie die Ladung in der Bindung ungefähr verschoben zu denken ist, wenn keine weiteren Effekte mitspielen, wobei auf die Lage des Schwerpunkts der positiven Ladungen insofern Rücksicht genommen wurde, daß dieser  $R_{AB}^0$  entsprechend den Ladungen aufteilt. Polarisierungseffekte sind ebenfalls vernachlässigt.

Um es nochmals zu sagen: Ein großer  $X$ -Wert darf zwar zur Vermutung führen, daß eine Ladungsverschiebung in der Einfachbindung vorliegt, etwa wie bei

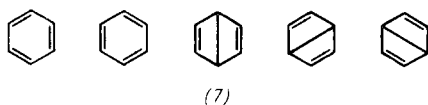
[1] L. *Pauling*: Die Natur der chemischen Bindung. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1962, S. 94.

$H^{(+)} Cl^{(-)}$  oder  $Li^{(+)} H^{(-)}$ , aber irgendwelche quantitativen Aussagen mit den halbempirischen Regeln sind mit größter Vorsicht zu machen und haben bestenfalls orientierenden Charakter!

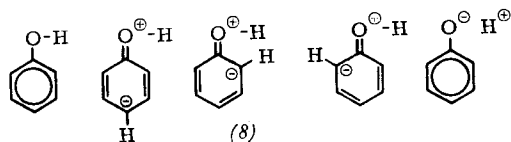
Die Symbole (+) und (−) gehen aber immerhin über die Symbole + und − oder  $\oplus$  und  $\ominus$  hinaus, denn nun können partielle Ladungsübergänge erfaßt werden. Ionenbindung und covalente Bindung (wie auch die semipolare Bindung) werden somit zu Grenzfällen des gleichen Bindungsmechanismus. Diese Vorstellung, die der wellenmechanischen sehr nahe kommt, ist leider im halbempirischen Bild zu vereinfacht wiedergegeben worden. Man spricht hier von Überlagerungen ionischer und unpolarer Strukturen, z. B. (6a), (6b) und



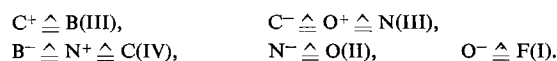
(6). Das Gleiche gilt auch für die Vorstellung der Grenzstrukturen, die davon ausgeht, daß sich für ein Molekül mehrere Valenzstrichstrukturen schreiben lassen, die nur im Grenzfall vorliegen könnten. Das bekannteste Beispiel ist der Benzolring (7). Läßt man auch



ionische Strukturen zu, so kann die Zahl der Strukturen sehr erhöht werden, wie etwa im Phenol (8). Dabei wird



vorausgesetzt, daß die in den Strukturen vorkommenden Atomionen im wesentlichen das gleiche Bindungsverhalten zeigen wie neutrale Atome mit der gleichen Elektronenzahl, wobei die Wertigkeit allein von der Elektronenzahl abhängen soll. Wir können die obigen Annahmen also erweitern und schreiben:



Die Wertigkeit ist in diesem Rahmen eine reine Erfahrungsgröße; allein die Zahl der Elektronen charakterisiert die Eigenschaften der Atome. Erst die Einführung der Elektronegativität unterscheidet dann wenigstens in einer Eigenschaft das am leichtesten gebundene und das eventuell noch aufzunehmende Elektron. Gegebenenfalls tritt die Vorstellung des einsamen Elektronenpaars hinzu.

Die Meinung ist weit verbreitet, daß die Strukturen am stärksten in einem Molekül verwirklicht sind, welche die elektronegativsten Atome als negative Ionen im Vergleich zu ihren benachbarten Atomen enthalten; aber nicht immer ist die Situation eindeutig. Die Zahl der möglichen Strukturen kann nicht über die Stabilität einer Verbindung entscheiden, denn ohne Zweifel führt zwar die Vorstellung der Elektronegativität dazu, den Strukturen gewisse Gewichte in der Gesamtheit zuzuteilen, aber ohne quantitativ werden zu können, beson-

ders was angeregte Zustände betrifft. Mit anderen Worten: Die Resonanzvorstellung kann zu keiner quantitativen Theorie führen, da ihr die Möglichkeit fehlt, etwas über den Realitätsgrad einer Struktur auszusagen. Es ist daher sehr irreführend, gewisse Strukturen für bestimmte Verhaltensweisen des Moleküls verantwortlich zu machen. In der Regel wird daher eine solche Interpretation auch nachträglich gegeben.

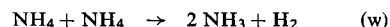
Ein wichtiger, fast nie beachteter Punkt in der Mesomerievorstellung ist die Berücksichtigung der verschiedenen Atomabstände. In diesem Sinn ist die Zuordnung der Resonanzenergie auf eine Struktur, deren Rolle im Gesamtgeschehen nicht übersehen werden kann, erst recht fiktiv.

Beim Aufschreiben der Strukturen wird auf die Sättigung der Valenzen geachtet, indem nur solche Strukturen geschrieben werden, in denen so viele Valenzen von einem Atom ausgehen, wie seiner Wertigkeit entspricht; dies wird auch bei ionischen Strukturen beachtet. Andernfalls liegt ein Radikal vor, wenn in einer Struktur Valenzen unabgesättigt bleiben.

Hier erhebt sich die Frage, ob bei Molekülen, in denen jedes Atom alle Valenzen betätigt, ebenfalls radikalische Strukturen mitberücksichtigt werden sollen. In der Regel meint man, daß diese nur mit sehr geringem Gewicht auftreten, mit der unsicheren (und teilweise falschen) Argumentation, daß diese „Molekülzustände“ energetisch „ungünstig“ seien. Wir werden im Rahmen der Wellenmechanik noch darauf eingehen.

Soweit wie möglich wird also bei den Strukturformeln die Oktettregel beachtet. Die Sättigung von Valenzen ist daher ein Prinzip, welches man so versteht, daß die volle Befriedigung der Wertigkeit in jedem Fall zur stabilsten Verbindung führt, indem weitere Atome nicht mehr gebunden werden, ihre Annäherung also zu keiner weiteren Energieverminderung des Systems führt.

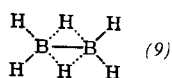
Nach der Vorstellung der Valenzabsättigung kann am  $H_2$ -Molekül kein weiteres H-Atom gebunden werden, und die Summe der Energien von He und H liegt tiefer als die Energie von HeH. So sollte auch die Energie von  $NH_3 + H$  tiefer liegen als von  $NH_4$ , und die Annäherung eines Wasserstoffatoms an ein HF-Molekül sollte zu einer Abstoßung des H-Atoms führen. Im Gegensatz dazu zeigen neuere wellenmechanische Rechnungen, daß  $NH_4$  eine um rund 5 kcal/Mol tiefere Energie besitzt als  $NH_3 + H$ , und daß die vier H-Atome ungefähr im Abstand von 1,0 Å vom Stickstoffatom an den Ecken eines Tetraeders liegen [2]. Dies ist eine Verletzung der Oktettregel, obwohl  $NH_4$  noch kein stabiles Molekül sein dürfte und sicher rasch nach der exothermen Reaktion (w) reagiert.



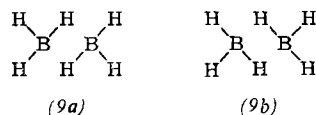
Wer garantiert daher, daß es keine im Sinn der Molekülvorstellung stabilen Systeme gibt, die nach der Oktettregel („Absättigung“) nicht stabil oder metastabil sein dürften? – Wie wird das Radikal  $NH_4$  stabilisiert? Oder besser: Warum liegt  $NH_4$  energetisch tiefer als  $NH_3 + H$ ? Man könnte sich auf den Standpunkt stellen, daß die Oktettregel nur auf Moleküle, aber nicht auf molekulare Gebilde angewendet werden darf. Wie aber

[2] D. M. Biskop, J. chem. Physics 40, 432 (1964).

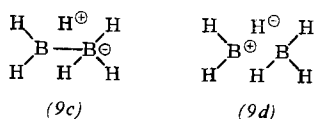
sieht es dann beispielsweise mit dem einfachsten Borwasserstoff, dem Diboran (9), oder etwa den Sandwich-Verbindungen des Cyclopentadienyls (z. B. Ferrocen) aus?



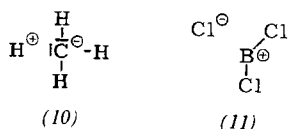
Um die „Wertigkeitsregel“ zu befriedigen, ist man im  $B_2H_6$  gezwungen, die Strukturen (9a) und (9b) anzunehmen, die reichlich künstlich wirken, denn was soll



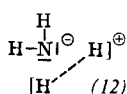
man unter „hin- und herschwingenden“  $\sigma$ -Bindungen verstehen. Auch der Ansatz, daß beide Strukturen, (9a) und (9b), im Diboran verwirklicht sind, löst nicht die Schwierigkeit, da zwei  $BH_3$ -Gebilde vorliegen, die gleichzeitig zwei H-Atome „um die Ecke“ austauschen. Da B und H nahezu die gleiche Elektronegativität besitzen, müssen ionische Strukturen wie etwa (9c) und (9d) so gut wie ausgeschlossen werden.



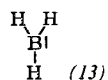
Dagegen werden oft die Formeln (10) und (11) geschrieben, von denen es jeweils vier bzw. drei gibt.



Warum also könnte nicht für  $NH_4$  Formel (12) (es sind sechs Strukturen möglich) geschrieben werden?

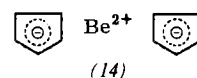


So wäre strukturell ein  $H_2^+$  im  $NH_4$  angedeutet, genau wie ein  $BH_3$  im Diboran etwa nach Formel (9a). Wir sehen, daß die Oktettregel in (12) weitgehend gewahrt ist. In (9a) oder (9b) müßte man noch „innere“ Elektronen hinzunehmen, wenn man Formel (13) schreiben

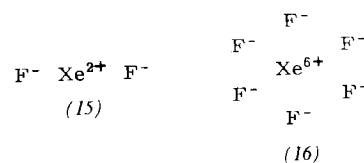


darf. In (11) hat nur  $Cl^-$  eine abgeschlossene Schale, während zwei Elektronen von  $B^+$  an den Bindungen beteiligt sind und die K-Schale den Atomrumpf bildet.

Lassen sich auch solche Überlegungen zur Erhaltung der Oktettregel nicht mehr anstellen, so ist es üblich, zu krasen ionischen Formulierungen überzugehen, wie etwa im  $Be(C_5H_5)_2$  (14) oder im  $XeF_2$  (15). Darf man dann auch



(16) schreiben? Hier sind mit Recht Bedenken anzumelden, zumal im  $Be(C_5H_5)_2$  das Be nicht, wie in Struktur (14) postuliert, in der Mitte zwischen den Ringen liegt [3].



Aus alledem ersehen wir, daß ein solches „Interpretieren“ der Bindungsverhältnisse unbefriedigend ist. Einmal werden zum Verständnis immer mehr Kenntnisse über die Elektronenstrukturen der beteiligten Atome verlangt, zum anderen geraten wir in Vieldeutigkeiten, so daß von einem wirklichen Verständnis nicht mehr die Rede sein kann. Es fehlt uns in diesem Rahmen die Kenntnis über die Wichtigkeit der einzelnen Strukturen im realen Molekül. Was bedeutet es, daß eine bestimmte Struktur eines Moleküls wesentlicher sei als die andere? Läßt sich dies eindeutig aus seinem chemischen und physikalischen Verhalten schließen? Sollte es aber nicht so sein, daß aus theoretischen Überlegungen heraus das Verhalten des Moleküls vorausgesagt und verstanden werden kann?

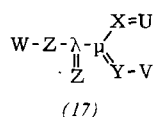
Wir wollen hier die Meinung vertreten, daß sehr viele Verbindungen gut mit der Oktettregel und den Valenzstrichstrukturen erfaßt werden können. Nicht in voller Tiefe, aber so, daß der Chemiker vorerst damit arbeiten kann, wenn nicht alle Erfahrungen zusammenhanglos bleiben sollen. Viele der in den letzten Jahren hergestellten Verbindungen sind aber nicht mehr ohne Zwang unter diese Regeln zu bringen oder fallen ganz aus den bisherigen Vorstellungen der Chemiker heraus. Und es ist klar, daß man bei diesen neuen Verbindungen zu falschen Aussagen geführt werden kann, wenn das alte Schema zu unkritisch übernommen wird.

Daß Regeln nur auf bestimmte Verbindungsklassen anwendbar sind, ist an sich nichts Neues. Beispielsweise gilt die Additivität der mittleren Dissoziationsenergien nur bei lokalisierten Bindungen, d. h. für Moleküle, die im wesentlichen durch eine Valenzstruktur beschrieben werden können. Eine Additivität von Bindungskonstanten trifft dann noch zu, wenn alle Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Bindungen von gleicher Art sind. Der Gültigkeitsbereich dieser Additivitätsregel läßt sich nicht immer in voller Strenge angeben, zumal die Bedeutung der einzelnen Valenzstrukturen nur wellenmechanisch diskutiert werden kann. Alle Moleküle, die näherungsweise eine Additivität der mittleren Dissoziationsenergien zeigen, gehören zu den Verbindungen, für welche die Oktettregel ungefähr gilt.

Die Additivitätsregel der Dissoziationsenergien erfaßt die Verhältnisse nur äußerst grob, was man an den von

[3] A. Almenningen, O. Bastiansen u. A. Haaland, J. chem. Physics 40, 3434 (1964).

Szabo [4] eingeführten idealen Trennungsenergien  $\tilde{D}_T$  sehen kann; für diese Energien existiert keine Additivitätsregel. Unter der Annahme aber, daß die Störungen auf eine betrachtete Bindung nur von den benachbarten Atomen und Bindungen herrühren, konnten die wirklichen Trennungsenergien  $D_T$  so vorzüglich bestimmt werden, daß eine sehr brauchbare Regel entstand. Die Störungen von den Nachbarn her sind dabei durch Größen  $d$  gegeben, die für ein bestimmtes Atom und eine bestimmte Bindung in allen Molekülen konstant sein sollen. Liegt etwa eine Verbindung der Form (17) vor, so gilt für die Bindung  $\lambda-\mu$  Gleichung (x).



$$D_T(\lambda-\mu) \approx \tilde{D}_T(\lambda-\mu) + d(-X) + d(-Y) + d(-Z) + d(-Z) \quad (x)$$

Diese Regel läßt sich auch auf ungesättigte und aromatische Systeme erweitern und spielt in der Abschätzung von Aktivierungsenergien eine große Rolle. In ihrer Struktur kommt die Regel über die Trennungsenergien theoretischen Vorstellungen nahe, die mit den Methoden der Valenzstrukturen und der Gruppenfunktionen verbunden sind. Sie versagt dort, wo auch von der Theorie her eine Änderung der Bindungsverhältnisse erkannt wird.

### 3. Die Hybridisierung

Kein Begriff wie der der Hybridisierung wird so häufig verwendet und keiner ist letztlich so umstritten.

Das Problem der gewinkelten Valenz, d.h. des gewinkelten Baus eines Moleküls, ist im wesentlichen schon 1931 von Slater und Pauling [5] geklärt worden. Die übliche, elementare Vorstellung enthält viel mehr Theorie, als vermutet wird, und ist nicht ohne Einwände bezüglich ihrer Voraussetzungen und Resultate geblieben [6]. Um die Hybridisierungsvorstellung sinnvoll anzuwenden, sind wellenmechanische Begriffe wie der des Atomzustands ( $\circ$ ) und der Atomfunktionen ( $\varphi_s, \varphi_p$ ) sowie ferner die Einführung des Elektronenspins ( $\uparrow, \downarrow$ ) notwendig. Bildlich macht man sich dies üblicherweise, z.B. für die Atome Be, C, N und O nach Abbildung 5, klar. Dabei bedeutet C\* einen angeregten Zustand. Danach bestimmt der Elektronenaufbau des Zentralatoms entscheidend die gewinkelte Valenz, eine Annahme, die keineswegs in allen Fällen gut erfüllt ist, wie wir gleich sehen werden. Die elementare

[4] Z. G. Szabo, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 61, 1183 (1957). — Die idealen Trennungsenergien  $\tilde{D}_T$  sind einer Bindung zwischen zwei Atomen zuzuordnen, wenn diese Bindung ungestört von benachbarten Atomen und Bindungen ist.

[5] J. C. Slater, Physic. Rev. 37, 481 (1930); 38, 1109 (1930); L. Pauling, J. Amer. chem. Soc. 53, 1367 (1930); Physic. Rev. 37, 1185 (1930); The Nature of the Chemical Bond. New York 1939 und [1].

[6] K. Artmann, Z. Naturforsch. 1, 426 (1946); Z. Physik 137, 137 (1954); 141, 445 (1955); 142, 518 (1955); D. v. Loessl, Dissertation, Universität Hamburg, 1952.

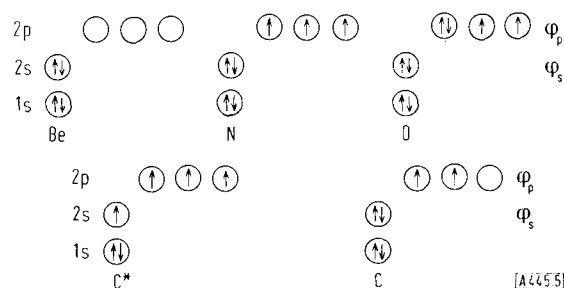


Abb. 5

Fassung der Hybridisierung, die fast ausnahmslos verwendet wird, geht von zwei Voraussetzungen aus:

1. Die Wellenfunktionen  $\psi_1, \psi_2 \dots \psi_M$  der Valenzelektronen des Zentralatoms stehen orthogonal aufeinander.
2. Die Außenatome lagern sich in den Richtungen an, in welchen die Wellenfunktionen  $\psi_1, \psi_2 \dots$  ihre maximalen Werte besitzen, wobei die  $\psi_j$ -Funktionen nach Gl. (y) Linearkombinationen der Atomfunktionen  $\varphi_s$

$$\psi_j = \frac{\varphi_s + \lambda \varphi_{p_j}}{\sqrt{1 + \lambda^2}} \quad (j = 1, 2, 3 \dots M) \quad (y)$$

und  $\varphi_p$  sind; mit  $\lambda$  als Hybridisierungsparameter. Der Ansatz in Gl. (y) ist so gewählt, daß  $\psi_j$  normiert ist:

$$\int \psi_j^* \psi_j d\tau = 1 \quad (y')$$

Die p-Funktionen in Gl. (y) liegen vorerst in beliebiger Raumrichtung; die Zahl der  $\psi_j$ -Funktionen richtet sich nach der Zahl der Valenzelektronen, die hier als die Elektronen der einfach besetzten Atomzustände der freien Atome definiert sind. Die Richtung der  $p_j$ -Funktionen und der Wert von  $\lambda$  wird durch die Forderungen 1. und 2. festgelegt. Unter Berücksichtigung von d- und

$$\psi_j = \frac{\varphi_s + \lambda \varphi_{p_j} + \mu \varphi_{d_j} + \nu \varphi_{f_j}}{\sqrt{1 + \lambda^2 + \mu^2 + \nu^2}} \quad (z)$$

f-Funktionen wird Gl. (y) zu Gl. (z) erweitert. Das Wesentlichste läßt sich aber schon an Gl. (y) studieren. Im angeregten Zustand C\* des Kohlenstoffs sind nach Abbildung 5 vier  $\psi_j$ -Funktionen zu bilden. Nach 1. ist

$$\int \psi_i^* \psi_j d\tau = 0; \quad (i \neq j) \quad (a^*)$$

also die Bedingung (a\*) zu verlangen, die mit Gl. (y)

$$\cos \Theta_{ij} = -1/\lambda^2; \quad (i, j = 1 \dots M; i \neq j) \quad (b^*)$$

zu Gl. (b\*) führt, wenn  $\Theta_{ij}$  der Winkel zwischen den beiden Funktionen  $\varphi_{p_j}$  und  $\varphi_{p_i}$  ist. Um Punkt 2. zu erfüllen, wird nach Gl. (c\*) die Bindungsstärke, welche den winkelabhängigen Teil einer  $\psi_j$ -Funktion in Richtung größter Ausdehnung darstellt, eingeführt, die einen maximalen Wert annehmen soll [\*]:

$$B(\lambda) = \frac{1 + \lambda \sqrt{3}}{\sqrt{1 + \lambda^2}} \quad (c^*)$$

[\*]  $\sqrt{3}$  in Gl. (c\*) rührt von der p-Funktion her.



$$\frac{dB}{d\lambda} \approx 0 \quad (d^*)$$

So folgt mit der Forderung (d\*) aus Gl. (c\*) der Wert (e\*).

$$\lambda = \sqrt{3} \quad (e^*)$$

Mit diesem  $\lambda$ -Wert ergibt sich aus Gl. (f\*), daß die vier Bindungen des C\* gemäß der 2. Voraussetzung nach

$$\cos \Theta_{ij} = -\frac{1}{3}, \quad \text{d. h. } \Theta_{ij} = 109,5^\circ, \quad (f^*)$$

den Ecken eines Tetraeders zeigen. Hier darf man nicht vergessen, daß noch die Anlagerung der vier Bindungspartner an das Kohlenstoffatom gerade in diesen Richtungen maximaler  $\psi_j$ -Funktionen angenommen wird. Diese Annahme ist wichtig, da sie nicht selbstverständlich ist, wie oft behauptet, und es zum andern Systeme gibt, in denen der Kohlenstoff fünf Nachbarn hat. Wir erinnern dabei auch an das  $\text{NH}_4$ -Radikal oder an Verbindungen, in denen Phosphor vierwertig angenommen werden könnte. Nach Abbildung 5 hat N (wie auch P) drei Valenzelektronen in p-Zuständen, und es tritt keine s-Funktion auf. Danach müßte  $\lambda$  in Gl. (y) unendlich groß werden, und es liegt keine Hybridisierung vor [ $\Theta = 90^\circ$  nach Gl. (b\*)]. Beim fünfbindigen Phosphor könnte man u. a. an Zustände gemäß Abbildung 6 denken. Welcher Zustand aber kommt

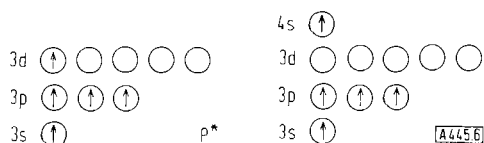


Abb. 6.

nun der Wirklichkeit am nächsten? Hier spielen offenbar energetische Fragen eine Rolle und die Zahl der verschiedenen Atomzustände (z. B. fünf bei d-Zuständen), die wellenmechanischen Betrachtungen entnommen werden muß. Gibt es auch einen fünfbindigen Stickstoff, wie beispielsweise zuweilen für das Azid-Ion



(18) geschrieben wird? Könnte man nicht auch (18a) schreiben?

Während in (18) Hybridisierungen mit 3d- oder 4s-Funktionen vorliegen könnten, hat in (18a) das mittlere N-Atomion die Elektronenhülle des Kohlenstoffs, so daß dafür nach Gl. (y) vorgegangen werden kann. Wir können in diesem Bild nicht entscheiden, ob (18) oder (18a) der Wirklichkeit näher kommt, denn was die Beteiligung von d-Zuständen in (18) an Energie verlangt, erfordert in (18a) vergleichsweise die Bildung von Atomladungen. Betrachten wir die Moleküle  $\text{BeX}_2$  oder  $\text{BX}_3$  (vgl. dazu Abb. 7), so widerspricht das Ergebnis nach Gl. (d\*), was

zu  $\lambda = \sqrt{3}$  führte, der Beobachtung, denn  $\text{BeX}_2$  ist gestreckt und  $\text{BX}_3$  eben mit dem Valenzwinkel  $120^\circ$ . Man pflegt in diesem Fall  $\lambda = 1$  bzw.  $\lambda = \sqrt{2}$  zu setzen, was



Abb. 7.

nach Gl. (b\*) die Winkel  $\Theta = 180^\circ$  bzw.  $\Theta = 120^\circ$  liefert. Damit ist die Forderung 2., die beim Kohlenstoff so gute Übereinstimmung mit dem Experiment gab, durchbrochen worden. Die eben angegebenen Beispiele (und viele andere) zeigen, daß die gewinkelte Valenz nicht allein aus den Postulaten 1. und 2. folgt. Ein Erfahrungselement, die Forderung  $\lambda = 1$  oder  $\lambda = \sqrt{2}$ , steckt das gewünschte Ergebnis von vornherein hinein. Es war wohl zuerst Artmann [6], der 1946 auf diese Diskrepanz der elementaren Hybridisierungsvorstellung hinwies und eine bessere Interpretation gab, ohne die Hybridisierung zu benutzen. Wir werden darauf im nächsten Abschnitt eingehen.

Die kleineren Werte für  $\lambda$  werden oft damit begründet, daß zur Herstellung der Konfiguration sp (bzw.  $\text{sp}^2$ ) vom Grundzustand des Zentralatoms aus eine Anregungsenergie ( $\epsilon_p - \epsilon_s$ ) notwendig ist, und daher der p-Anteil in Gl. (y) kleiner ausfällt, als er sich nach der Forderung (d\*) ergibt; allerdings ist auch der Übergang nach  $\text{sp}^3$  mit einer Anregungsenergie verbunden. Damit tritt ein energetisches Prinzip auf, was im Gegensatz zur Forderung 2. steht. Zugleich ist damit eine Unsicherheit in die Bestimmung der Valenzwinkel hineingetragen worden, da der Zusammenhang zwischen  $\lambda$  und der Anregungsenergie bekannt sein muß. Abschätzungen in theoretischen Untersuchungen zeigen [7], daß Beziehung (g\*) gilt, wenn  $\epsilon_D$  die Dissoziationsenergie eines Bindungspartners vom Zentralatom bedeutet.

$$\lambda \approx \frac{\epsilon_p - \epsilon_s}{\epsilon_D} \quad (g^*)$$

Offensichtlich hat Gl. (g\*) nichts mit der Beziehung (b\*) zu tun. Das Kriterium der maximalen Überlappung, welches in Gl. (d\*) steckt, reicht also zur Berechnung von Valenzwinkeln nicht aus, worauf schon Van Vleck hinwies [8]. Dabei zeigte sich, ganz im Einklang mit den obigen Überlegungen, daß sich auch im  $\text{CH}_4$  beide Forderungen 1. und 2. nicht gleichzeitig erfüllen lassen, wenn man kleine Änderungen aus der tetraedrischen Gleichgewichtslage der H-Atome diskutiert.

Aus alledem ergibt sich, daß die Hybridisierungsvorstellung in der üblichen elementaren Fassung nicht nur vieldeutig ist, sondern nicht einwandfrei begründet werden kann und zu Widersprüchen führt. Der Wert der Hybridisierungsvorstellung für die chemische Bindung ist daher zumindestens umstritten. In der Regel wird diese erst nach der Erfahrung zur Interpretation herangezogen.

Manches Unbehagen der Chemiker an der theoretischen Chemie mag u. a. darin seine Ursache haben.

[7] K. Artmann, Z. Physik 138, 640 (1954).

[8] J. H. Van Vleck, J. chem. Physics 1, 209 (1933).

#### 4. Wellenmechanische Aspekte [\*]

Hier tritt als bestimmende Größe die Wellenfunktion  $\Psi$  auf, die von allen Elektronenkoordinaten abhängt (einschließlich der zwei möglichen Spinstellungen der Elektronen, die durch Spinkoordinaten beschrieben werden), und deren Quadrat  $\Psi^*\Psi$  proportional der Wahrscheinlichkeit  $W$  ist [Gl. (h\*)], die Elektronen an den Stellen zu finden, die durch die jeweils gewählten Werte der Elektronenkoordinaten gegeben sind.

$$W \sim \Psi^*\Psi. \quad (h^*)$$

Zu jeder Wahrscheinlichkeitsverteilung  $\Psi_k^*\Psi_k$  der Elektronen gehört eine bestimmte Energie  $\varepsilon_k$  ( $k = 0, 1, \dots$ ) des gesamten Systems, welche eine Funktion der Atomlagen im Raum ist. Exakt gilt

$$\varepsilon_k = E_k + \Lambda, \quad (k = 0, 1, 2, \dots) \quad (k^*)$$

wobei  $E_k$  die sogenannte reine Elektronenenergie bedeutet und  $\Lambda$  die Abstoßungsenergie der positiven Atomkerne (Ladung  $Z_\lambda e$ ;  $\lambda = 1 \dots N$ ) darstellt, die sich

$$\Lambda = \sum_{\lambda=1}^{N-1} \sum_{\mu=\lambda+1}^N \frac{e^2 Z_\lambda Z_\mu}{R_{\lambda\mu}} \quad (l^*)$$

danach in der Form (l\*) ergibt, wenn  $N$ -Atome vorliegen und  $R_{\lambda\mu}$  der Abstand der Kerne  $\lambda$  und  $\mu$  ist.

$\Psi_k$  und die dazugehörige Energie  $\varepsilon_k$  (bzw.  $E_k$ ) können im Prinzip beliebig genau aus der Schrödingergleichung ermittelt werden. Im allgemeinen reicht es allerdings aus, Näherungswerte  $\Psi_k$  und  $E_k$  zu kennen, um die Bindungsverhältnisse zu diskutieren. Aus  $\Psi$  und  $\varepsilon$  lassen sich prinzipiell alle Informationen über ein Atom oder Molekül erhalten.

Nach Gl. (k\*) gibt es in der Regel unendlich viele Energiezustände  $\varepsilon_k$  eines Moleküls, die wir uns als Funktion eines Bindungsabstands  $R$  etwa nach Abbildung 8a vorzustellen haben.

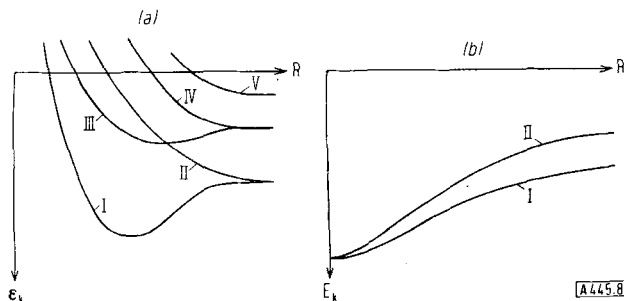


Abb. 8. Gesamtenergie  $\varepsilon_k$  und Elektronenenergie  $E_k$  eines Moleküls als Funktion eines Atomabstands  $R$ . Die Kurven I, II, III, IV und V gelten für verschiedene  $k$ -Werte.

Die Elektronenenergien  $E_k$  (Abb. 8b) bezeichnet man für  $R \rightarrow 0$  als Energie  $E_{UA}^{(k)}$  eines sogenannten vereinigten Atoms, für  $R \rightarrow \infty$  als Energie  $E_{SA}^{(k)}$  der

[\*] Eine Monographie „Quantenchemie für Chemiker. Elementare Einführung in ihre mathematischen und wellenmechanischen Grundlagen“ von H. Preuß erscheint demnächst im Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr.

getrennten Atome. Zum Beispiel ist hinsichtlich der Elektronenenergie das vereinigte Atom des  $H_2$ -Moleküls das He-Atom.  $CH_4$  entspricht dem Ne, wenn alle C–H-Abstände gegen Null gehen; trifft dies nur für einen C–H-Abstand zu, so erhält man das  $NH_3$ -System.

Aus Abbildung 8 sehen wir, daß die Abstoßung zweier Atome für kleine Abstände nicht davon herrührt, daß sich die „Elektronenwolken“ durchdringen und sich dabei die Elektronen abstoßen. Es ist allein der  $\Lambda$ -Term in Gl. (k\*), der zur Abstoßung führt, da immer  $E_{UA} < E_{SA}$  gilt.

Die kinetische Energie  $K$  der Elektronen ergibt sich (Virialsatz!) [9] aus der Schrödingergleichung zu Gl. (m\*).

$$K = -\varepsilon - R \frac{d\varepsilon}{dR} \quad (m^*)$$

Da im Fall einer Bindung ein Gleichgewichtsabstand  $R = R_0$  existiert, für den für  $0 < R < \infty$

$$\varepsilon(R_0) \leq \varepsilon(R) \quad (n^*)$$

und

$$(d\varepsilon/dR)_{R=R_0} = 0, \quad (o^*)$$

gilt (vgl. Abb. 8a für I), ergibt sich aus (m\*)

$$K(R_0) = -\varepsilon(R_0). \quad (p^*)$$

Andererseits verschwindet der zweite Term in (m\*), wenn  $R \rightarrow \infty$ , und man erhält Gl. (q\*).

$$K(R \rightarrow \infty) = -\varepsilon(R \rightarrow \infty) = -E_{SA} \quad (q^*)$$

Der Vergleich von Gl. (p\*) und (q\*) liefert wegen Gl. (n\*) die Beziehung (r\*), die

$$K(R_0) > K(R \rightarrow \infty) \quad (r^*)$$

für jede Bindung gilt und besagt, daß in einer Bindung die kinetische Energie der Elektronen zugenommen hat. Die Gesamtenergie  $\varepsilon$  setzt sich nach Gl. (s\*) exakt aus

$$\varepsilon = K + P \quad (s^*)$$

kinetischer Energie  $K$  der Elektronen und potentieller Energie  $P$  des Gesamtsystems zusammen, so daß ganz allgemein in jeder Bindung die potentielle Energie des Gesamtsystems so stark abgenommen hat, daß sie die Zunahme der kinetischen Energie der Elektronen mehr als kompensiert.

Wichtig für die chemische Bindung ist der Verlauf der Energien  $\varepsilon$  als Funktion der Kernabstände. Energiekurven nach Abbildung 8a können sich schneiden. Man kann nun zeigen, daß für bestimmte Energiezustände ein Überschneidungsverbot existiert [10]. In diesem Fall erhalten wir etwa das Bild der Abbildung 9a, wobei die Energie  $\varepsilon_1$  zu einem angeregten Zustand gehört, da für  $R \rightarrow \infty$   $\varepsilon_1$  größer als die Energie des Grundzustands  $\varepsilon_0$  ist. An der „Schnittstelle“ werden dann die gestrichelten Kurven durch-

[9] Z.B. P. O. Löwdin, *Molecular Spectroscopy* 3, 46 (1959).

[10] Z.B. H. Hellmann: *Einführung in die Quantenchemie*. Deuticke, Wien 1937, S. 285–290.

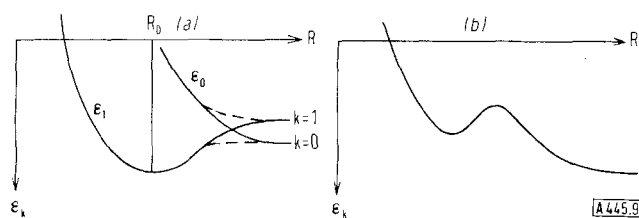


Abb. 9. (a): Verlauf der Gesamtenergie für einen bindenden und einen nicht bindenden Zustand; es gilt ein Überschneidungsverbot. (b): Verlauf der Energiekurve für metastabile Systeme (z. B.  $\text{XeF}$ ,  $\text{He}_2^+$ ).

laufen. Würde man also nur den Grundzustand, ohne Berücksichtigung von  $\epsilon_1$ , betrachten, so erhielte man keine Bindung, da  $\epsilon_0 = f(R)$  kein Minimum durchläuft.

Ähnliche Verhältnisse liegen z.B. im  $\text{CH}_4$  vor, wenn  $R$  die C-H-Abstände bedeutet, die alle gleichgesetzt werden.  $\epsilon_1$  entspricht für  $R \rightarrow \infty$  der Energie des Systems  $\text{C}^* + 4\text{H}$ , während  $\epsilon_0$  etwa die Energie des Systems  $\text{C} + 4\text{H}$  ist. Auch in den Xenonfluoriden dürften die Bindungsverhältnisse so sein;  $\epsilon_1$  entspricht  $\text{Xe}^\oplus - \text{F}^\ominus$  und  $\epsilon_0$  entspricht  $\text{Xe}-\text{F}$ . Liegt die  $\epsilon_1$ -Kurve höher, schneidet aber noch  $\epsilon_0$ , so können metastabile Zustände auftreten, indem sich eine tiefste Energiekurve nach Abbildung 9b ergibt. Dies ist im  $\text{He}_2^{2+}$  oder in den metastabilen Systemen der Edelgase Ne und Ar mit Fluor oder Sauerstoff der Fall.

Die Kenntnis der Potentialkurven (Potentialhyperflächen, wenn mehr als zwei Atome betrachtet werden) erlaubt, die Schwingungs- und Rotationszustände der Systeme wellenmechanisch zu berechnen. Auch chemische Reaktionen sind damit zugänglich geworden, da diese als Bewegungen eines Systems auf den Energiehyperflächen angesehen werden können. Reaktionskinetik und Spektroskopie basieren also auf der Kenntnis von  $\epsilon$  als Funktion der Atomkernabstände! Aus den Energieverläufen läßt sich auch der Unterschied zwischen Molekül und molekularem Gebilde herauslesen. Im Molekül  $\text{M}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  könnte daran gedacht werden, die Energie näherungsweise als Summe der Potentialkurven des Metalls zu den einzelnen Ringen aufzufassen, wobei die  $\epsilon$ -Werte der rechten Seite von Gl. (t\*) gemäß

$$\epsilon(\text{H}_5\text{C}_5-\text{M}-\text{C}_5\text{H}_5) \approx \epsilon(\text{H}_5\text{C}_5-\text{M}) + \epsilon(\text{M}-\text{C}_5\text{H}_5) \quad (\text{t}^*)$$

Abbildung 8a verlaufen und die linke Seite eine Form nach Abbildung 10a aufweist, wenn sich das Metall bewegen kann. Wir sehen, daß unter Umständen die asymmetrische Lage des Metalls verständlich wird, wenn der „Potentialberg“ in der Mitte (Abb. 10a) hoch genug ist und die Schwingungen des Moleküls bevorzugt in einer Schwingung des Metalls bestehen. Dies kann nur dann der Fall sein, wenn die Masse des Metalls vergleichs-

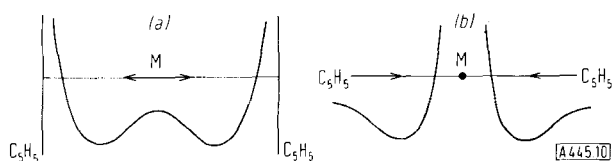


Abb. 10. Verlauf der Energiekurve für eine Dicyclopentadienyl-Metall-Verbindung  $\text{M}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ . (a): Bewegung des Metallatoms; (b): Bewegung der Cyclopentadienyl-Ringe.

weise klein gegenüber der der beiden Fünfringe ist (z.B. in (14)). Ist das Metallatom schwer, so werden im wesentlichen die Ringe Schwingungen ausführen, so daß die Potentialkurve (b) der Abbildung 10 resultiert und daher auch kein asymmetrisches Molekül zu erwarten ist, wenn die beiden Ringe gleich gebaut sind.

Die Bedeutung der Potentialflächen für die Chemie ist in den letzten Jahren immer mehr erkannt worden. Selbst die Verflüssigung und die Erstarrung hängen mit den molekularen Wechselwirkungsenergien zusammen, indem Lage und Tiefe der Minima die jeweiligen Temperaturen mitbestimmen. Das schwache Minimum in der Potentialkurve von  $\text{He} \dots \text{He}$  beispielsweise ist Ursache für die Bildung von Kondensationskeimen bei sehr tiefen Temperaturen.

Bei Betrachtungen mit Hilfe der Energieflächen, die vergleichsweise einfach sind und schon sehr weit reichen, bleibt kein Platz für die Hybridisierungsvorstellung, wenn man davon absieht, daß mehrere Energiekurven betrachtet werden, die zu verschiedenen Zuständen des Zentralatoms gehören. (Führt man die  $\Psi$ -Funktionen ein, so läßt sich etwas mehr über Hybridisierungen sagen!)

In den rein theoretischen Verfahren wird in der Regel die Näherungsfunktion  $\tilde{\Psi}$  für  $\Psi$  als Linearkombination [Gl. (u\*)] von Funktionen  $\Phi_j$  angesetzt, wobei die Sum-

$$\tilde{\Psi} = \sum_{j=1}^M C_j \Phi_j \quad (\text{u}^*)$$

me die exakte  $\Psi$ -Funktion darstellen kann, wenn die Zahl der  $\Phi_j$ -Funktionen immer größer wird ( $M \rightarrow \infty$ ). Die Koeffizienten  $C_j$  werden durch die Forderung bestimmt, daß  $\tilde{\Psi}$  (bei festem  $M$ ) möglichst gut mit  $\psi$  übereinstimmen soll. (Ein solches Vorgehen ist möglich, obwohl  $\Psi$  selbst nicht bekannt ist!) Dann gilt auch, daß  $\tilde{\epsilon}$  eine Näherung für  $\epsilon$  ist ( $\tilde{\epsilon}_k \approx \epsilon_k$ ).

Die Funktionen  $\Phi_j$  werden in den meisten Verfahren als Determinanten angesetzt, die von Einelektronenfunktionen  $\chi_i$  ( $i = 1, 2, \dots$ ) abhängen.

$$\Phi = \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \dots & \chi_n(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \dots & \chi_n(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(n) & \chi_2(n) & \dots & \chi_n(n) \end{vmatrix} \quad (\text{v}^*)$$

Wir haben in Gl. (v\*) angenommen, daß das zu betrachtende System  $n$  Elektronen enthält.  $\alpha$  und  $\beta$  stellen die beiden Spinfunktionen für die zwei möglichen Stellungen des Spins (Eigendrehimpuls des Elektrons) dar, was wir bildlich durch  $\uparrow(\alpha)$  und  $\downarrow(\beta)$  andeuten. Darstellung (v\*) erfüllt eine an  $\Psi$  zu stellende Forderung, daß die Wellenfunktionen nur ihr Vorzeichen ändern sollen, wenn die Koordinaten von zwei Elektronen vertauscht werden (Pauli-Prinzip).

Von den gewählten  $\chi$ -Funktionen wird verlangt, daß sie ein vollständiges Funktionensystem darstellen und daß die mit ihnen gebildeten Integrale, die im Rahmen der Theorie auftreten können, endliche Werte besitzen.

Betrachten wir zum Beispiel wieder das  $\text{BeX}_2$ , so können wir dieses Molekül als ein Vierelektronen-

system bezeichnen, in dem für jede Bindung zwei Elektronen vorliegen, die sich im Felde der übrigen (Atomrümpfe) befinden. Nach Abbildung 5 können die beiden Elektronen (Valenzelektronen) des Be einen 2s- und 2p-Zustand ( $\varphi_s, \varphi_p$ ) besetzen, nach Gl. (y) sind somit zwei Funktionen  $\psi_1$  und  $\psi_2$  zu bilden. Die Elektronen der beiden Atome X sollen die Funktionen  $\varphi_x$  und  $\varphi_x$  besetzen. Dann ergibt sich eine Näherung für die Wellenfunktion des  $\text{BeX}_2$  nach Gl. (w\*), worauf wir hier nicht näher

$$\tilde{\Psi} = |\psi_1 \alpha, \psi_2 \alpha, \varphi_x \beta, \varphi_x \beta| + |\psi_1 \beta, \psi_2 \beta, \varphi_x \alpha, \varphi_x \alpha| \quad (w^*)$$

$$|\psi_1 \beta, \psi_2 \alpha, \varphi_x \alpha, \varphi_x \beta| - |\psi_1 \alpha, \psi_2 \beta, \varphi_x \beta, \varphi_x \alpha|,$$

eingehen können. Nach Gl. (y) ist  $\lambda$  noch frei, was so bestimmt wird, daß  $\tilde{\Psi}$  die exakte  $\Psi$ -Funktion möglichst gut annähert (Energievariation). Ebenso sind die Richtungen von  $\varphi_{p1}$  und  $\varphi_{p2}$  noch frei, die man allerdings vorerst, um die Rechnungen zu vereinfachen, schon so annehmen kann, als ob das Molekül linear wäre. Aus den Rechnungen erhält man  $\lambda = 0,61$ , und es zeigt sich darüber hinaus nach Gl. (x\*), daß  $\psi_1$  und  $\psi_2$  nicht wie in der Hybridisierungsvorstellung nach Punkt 1. und Formel (a\*) orthogonal aufeinander sind. Gleichung

$$\int \psi_1^* \psi_2 d\tau = 0,40 \quad (x^*)$$

(x\*) bedeutet, daß bei Berücksichtigung aller Bindungselektronen die Forderungen 1. und 2. nicht erhoben werden können. Entsprechende Erfahrungen macht man auch bei den Verbindungen  $\text{BX}_3$  und  $\text{CH}_4$ . Allgemeiner läßt sich feststellen, daß die Orthogonalitätsforderung 1. in fast allen Fällen einen Verstoß gegen die wellenmechanische Behandlung des Moleküls bedeutet. Es gibt daher keinen Grund, die Forderungen (a\*) an die Funktionen (y) zu stellen. Bei einer wellenmechanischen Diskussion des Valenzwinkels zeigt sich, daß z.B. beim  $\text{BeX}_2$  ein gewinkeltes Molekül resultiert, wenn nur die  $\lambda$ -Werte zugelassen werden, die mit Gl. (a\*) im Einklang stehen [6, 7].

Denkt man sich vereinfachend die Atomabstände vergrößert, so daß man in guter Näherung, bezüglich der Valenzwinkel, das Zentralatom allein behandeln kann, so wird dieses nur noch wenig von den Außenatomen gestört (Modell des aufgelockerten Moleküls). Für das C\*-Atom ist z. B. nach Abbildung 5 etwa Gl. (y\*) zu

$$\tilde{\Psi} = |\varphi_s \alpha, \varphi_{p_x} \alpha, \varphi_{p_y} \alpha, \varphi_{p_z} \alpha| \quad (y^*)$$

schreiben, wenn  $p_x, p_y$  und  $p_z$  die Indices für die p-Funktionen in x-, y- und z-Richtung bedeuten.

Fragt man nun nach der maximalen Elektronen-Aufenthaltswahrscheinlichkeit  $W$  [vgl. Gl. (h\*)] auf einer Kugelschale um das C-Atom, so erhält man das bemerkenswerte Resultat, daß sich die vier Elektronen am wahrscheinlichsten an den Ecken eines Tetraeders aufhalten, so daß sich in diesen Richtungen bindende Atome am besten anlagern können [6, 7]. Dieses Ergebnis folgt allein aus der Annahme, daß vier Valenzelektronen in der Konfiguration  $\text{sp}^3$  vorliegen und ist nicht auf das C-Atom beschränkt. Rechnungen für die Konfigura-

tionen  $\text{sp}^2$  und  $\text{sp}$  liefern nach dem Verfahren ebenfalls die richtigen Winkel. Für die  $\text{sp}^2\text{d}$ -Konfiguration ergeben sich maximale Aufenthaltswahrscheinlichkeiten für die vier Elektronen an den Ecken eines Quadrats, im Einklang mit experimentellen Ergebnissen z. B. an  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ .

Es muß betont werden, daß die Schreibweise nach Gl. (y\*) allein aus dem Pauli-Prinzip folgt und keine elektrostatischen Effekte zwischen den Elektronen im Spiel sind; auch der Begriff der Hybridisierung ist nicht benutzt worden. Das wellenmechanische Verfahren ist daher schon der elementaren Hybridisierungsvorstellung überlegen, zumal es eindeutig die Bindungsrichtungen zu bestimmen gestattet. Sind mehrere Konfigurationen zu diskutieren, so ist von diesen Rechnungen ausgehend die zu jeder Konfiguration gehörende Potentialkurve zu berechnen und auf Überschneidungsverbote zu achten. Die übliche Hybridisierungsvorstellung ist schon deswegen nicht ausreichend, da sie ohne Gesamtwellenfunktion auskommt.

Man kann das nach Gl. (v\*) angegebene Verfahren noch weiter treiben und von einer verbesserten Näherung  $\tilde{\Psi}$  ausgehen. Die  $\Psi$ -Funktion von He beispielsweise ist sehr genau bekannt. Danach ist die Elektronenverteilung (schematisch) auf einer Kugelschale um das Heliumatom nach Abbildung 11 für den Fall (a) am wahrscheinlichsten. Aus gleichen Gründen wird im Xe-Atom

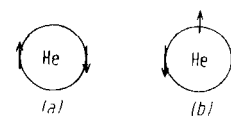


Abb. 11.

die wahrscheinlichste Elektronenverteilung die nach Abbildung 12 sein, wenn wir die Konfiguration  $p^6$  des

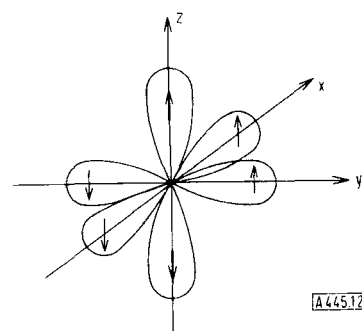


Abb. 12. Wahrscheinlichste Elektronenverteilung im Xenonatom ( $p^6$ -Zustand); sehr schematisiert.

Grundzustands betrachten. Nähert sich nun ein anderes Atom, dessen Elektronenaffinität mit der Ionisierungsenergie von Xe vergleichbar ist (z. B. F oder O), so kann dieses ein p-Elektron zu sich herüberziehen, so daß eine Bindung entsteht und das gesamte Gebilde ein Radikal wird. In diesem Sinn können  $\text{XeF}_2$ ,  $\text{XeF}_4$  und  $\text{XeF}_6$  entstehen, die danach linear, quadratisch und oktaedrisch gebaut sein sollten.

Diese sehr vereinfachenden Betrachtungen an den Xenonfluoriden zeigen, daß für grobe Überlegungen die Elektro-negativität nach Gl. (e) herangezogen werden kann. Im einzelnen aber geben erst die wellenmechanischen

Rechnungen mit  $\Psi$  und  $\epsilon$  die Verhältnisse richtig wieder. In den Abbildungen 11 und 12 sind schon eine Reihe wellenmechanischer Aspekte berücksichtigt worden.

Wie wir oben bemerkten, wird ein  $\tilde{\Psi}$  gesucht, welches  $\Psi$  nahekommt. Dabei enthalten die Ansätze nach Gl. (u\*), wenn  $M$  klein ist, eine gewisse Willkür in der Auswahl des  $\Phi_j$ . Zuweilen werden im Rahmen der Methode der Valenzstrukturen die  $\Phi_j$  mit Valenzstrukturen identifiziert. Ein solches Vorgehen ist aber unsicher, weil man nicht immer weiß, welche Rolle die Strukturen spielen, die weggelassen worden sind. Erst wenn eine große Zahl von  $\Phi_j$ -Funktionen (wenn möglich alle!) berücksichtigt werden, kann den erhaltenen  $C_j$ -Werten eine gewisse Bedeutung beigemessen werden. Man darf nicht vergessen, daß die  $\Phi_j$ -Funktionen im Molekül nicht vorkommen, da sie keine stationären Zustände des Systems beschreiben. Die  $\Phi_j$  haben also in dieser Interpretation fiktiven Charakter, so daß auch den Resonanzenergien, die in diesem Zusammenhang oft berechnet werden, keine absolute Bedeutung zukommt, da sie von den ausgewählten  $\Phi_j$ -Funktionen abhängen. Da es nur auf  $\tilde{\Psi}$  ankommt, können ganz verschiedene  $\Phi_j$ -Systeme verwendet werden, soweit sie nur für  $M \rightarrow \infty$  die exakten  $\Psi$ -Funktionen darstellen. Mit anderen Worten: Bilder über chemische Bindungen sind nur dann zulässig, wenn eine ausreichende wellenmechanische Basis

vorhanden ist. Wir denken dabei etwa an die zuweilen gemachte Bemerkung, daß Antiparallelstellung der Elektronenspins zur Bindung führe. In Wirklichkeit ist dies nicht der Grund für eine chemische Bindung, sondern die Antiparallelstellung der Spins ist ein Kennzeichen für einen besonderen Typ von Bindung.

Schließlich läßt sich aus  $\tilde{\Psi}$  mit Hilfe der Integrale ( $z^*$ ) für das System mit  $n$  Elektronen der Schwerpunkt in der  $x$ -,

$$\int \Psi^* \begin{pmatrix} x_1 + x_2 + \dots + x_n \\ y_1 + y_2 + \dots + y_n \\ z_1 + z_2 + \dots + z_n \end{pmatrix} \Psi d\tau \quad (z^*)$$

$y$ - und  $z$ -Achse bestimmen, was Schlüsse auf Dipolmomente ermöglicht. Dabei ist zu beachten, daß dieser Schwerpunkt mit dem der positiven Kernladungen in Beziehung gebracht werden muß. Die Abhängigkeit des Dipolmoments von  $\Psi$  ist daher nicht von einfacher mathematischer Form. Zwischen der Elektronegativitätsdifferenz der Bindungspartner und dem Dipolmoment gibt es daher keinen echten Zusammenhang. Ein Beispiel dafür ist das Kohlenmonoxyd, wo man sehr geneigt ist, der Struktur  $C \equiv O^\oplus$  eine wesentliche Bedeutung zu geben, zumal das CO dem  $N_2$  sehr ähnelt. Andererseits hat das CO ein sehr kleines Dipolmoment.

Eingegangen am 4. Januar 1965 [A 445]

## ZUSCHRIFTEN

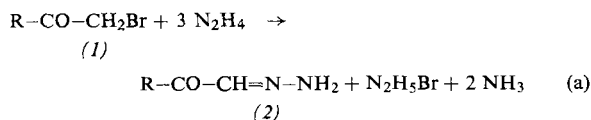
### Synthese von Diazomethylketonen ohne Anwendung von Diazomethan

Von Prof. Dr. S. Hauptmann, Chem.-Ing. M. Kluge, cand. chem. K.-D. Seidig und cand. chem. H. Wilde

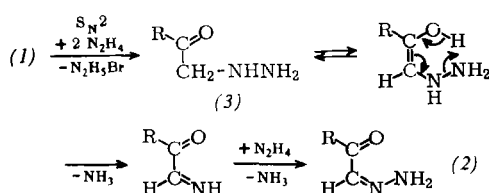
Institut für Organische Chemie der Universität Leipzig

Diazoketone vom Typ des Benzoyl-diazomethans wurden bislang aus Säurechloriden und Diazomethan erhalten [1].

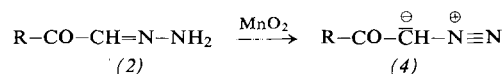
Wir fanden, daß Phenacylbromid (1) ( $R = C_6H_5$ ) mit Hydrazin in alkoholischer Lösung bei 60°C nach Gleichung (a) in



60-proz. Ausbeute zu 2-Phenyl-glyoxalmonohydrazon (2) ( $R = C_6H_5$ ) reagiert. Die Isolierung des schon von Busch und Foerst [2] dargestellten Phenacylhydrazins (3) ( $R = C_6H_5$ ) aus dem Reaktionsgemisch gelingt, wenn man unterhalb 5°C arbeitet. Dies deutet auf einen Mechanismus gemäß Schema 1. Ähnlich wie bei der Osazonbildung wird hier die oxydierende Wirkung des Hydrazins nur vorgetäuscht.



2-Phenyl-glyoxalmonohydrazon (2) ( $R = C_6H_5$ ) wird durch Mangandioxydhydrat [3] in Chloroform bei ca. 20°C in 80-proz. Ausbeute zu Benzoyl-diazomethan (4) ( $R = C_6H_5$ ) dehydriert. Neben zwanzig bereits bekannten Diazoketonen wurden auf diesem Weg die in Tabelle 1 angeführten bisher



unbekannten Diazomethylketone hergestellt.<sup>†</sup> Die Ausbeuten an Hydrazonen (2) liegen zwischen 50 und 70%, die Ausbeuten bei der Dehydrierung zwischen 80 und 85%.

Tabelle 1. Bisher unbekannte Diazomethylketone (4).

R	Fp [°C]	R	Fp [°C]
p-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	46–46,5	p-CH <sub>3</sub> S-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	101
p-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	67–68	p-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	118–119
p-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	82,5–83,5	p-NC-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	142–144
p-Cyclohexyl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	107–108	3-Br-4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	133,5
p-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	72,5		

Analog sind Diazoketone  $RCOC(C_6H_5)N_2$  (Azibenzil-Typ) aus Desylhalogeniden  $RCOCH(C_6H_5)X$  zugänglich, wobei allerdings die Ausbeuten an Monohydrazonen nur 30 bis 40% betragen; die in Tabelle 2 angegebenen Verbindungen wurden neu hergestellt:

Tabelle 2. Neu hergestellte Diazoketone  $R-CO-\overset{\ominus}{C}(C_6H_5)-\overset{\oplus}{N} \equiv N$ .

R	Fp [°C]
p-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	80
p-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	95
p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	87–88
p-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	93–94