

Zusammenfassung.

Die wichtigsten anionogenaktiven Kolloidelektrolyte, die in der Waschmittelindustrie verwendet werden, lassen sich durch Komplexbildung mit p-Toluidinhydrochlorid, Extraktion und Titration mit Natronlauge gegen o-Kresolsulfophthalein quantitativ bestimmen. Die solvatationsfähige Gruppe, sowie der Bau der Hauptvalenzkette erfordern Modifizierungen der Methode.

Alkylarylsulfonate, sekundäre Alkylsulfonate und sekundäre Alkylsulfate werden mit Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel und 0,1-n. Natronlauge bestimmt.

Primäre Alkylsulfate und Fettsäurekondensationsprodukte benötigen Äther zur Extraktion.

Carboxylalkaliseifen lassen sich mit Tetrachlorkohlenstoff als Phasentrenner und 1-n. Lauge quantitativ titrieren.

Die Methode benötigt einen empirisch bestimmten Faktor, der mit dem Molekulargewicht und der Zahl solvatationsfähiger Gruppen zusammenhängt.

Die p-Toluidinmethode eignet sich besonders für Serienanalysen und stellt eine wertvolle Bereicherung der quantitativen Bestimmung waschaktiver Substanzen dar.

Hochdorf, Laboratorium der *Seifenfabrik Hochdorf AG.*

165. Methode zur Bestimmung der Elektronenformel organischer Verbindungen

von O. Klement.

(19. V. 51.)

I. Einleitung.

Schon verschiedentlich wurden Versuche unternommen, die chemischen Strukturformeln so zu vervollkommen, dass sie neben der Natur, Anzahl und Lage der Atome auch die Elektronenverteilung der Moleküle zum Ausdruck bringen.

Besonders eingehend haben sich mit dieser Frage Daudel & Pullman¹⁾ beschäftigt. Durch Vervollständigung eines von Svartholm²⁾ angegebenen Verfahrens gelangen sie zur angeblichen Elek-

¹⁾ Daudel & Pullman, J. phys. 7, 59, 74, 105 (1946); A. Pullman, Ann. chim. [12] 2, 5 (1947).

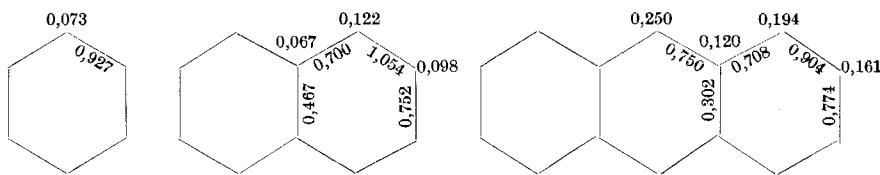
²⁾ N. Svartholm, Arkiv Kem. Min. Geol. 15A, N° 13 (1942).

tronenverteilung organischer Moleküle, deren Werte durch folgende Ausdrücke gegeben sind:

$$Q_k = e \sum_{n=1} \frac{N_{nk}}{p_n} Z_n, \quad Q_{k'} = 2e \sum_{n=0} \frac{M_{nk'}}{p_n} Z_n \quad (1)$$

Q_k = Elektronenladung des k^{ten} Atoms, $Q_{k'}$ = Elektronenladung der k' ^{ten} Bindung, N_{nk} = Anzahl der n -fach angeregten Formeln, die an der Stelle k eine lange Bindung haben, $M_{nk'}$ = Anzahl der n -fach angeregten Formeln, die an der Stelle k' eine kurze Bindung haben, p_n = Anzahl der n -fach angeregten Formeln, Z_n = Gesamtgewicht der p_n Formeln, e = Elementarladung.

Die Zahlen N_{nk} , $M_{nk'}$, p_n werden durch direktes Abzählen der Valenzstriche bzw. der Formeln bestimmt. Zur Ausrechnung des Gewichtes dagegen wird ein Rechenverfahren der Wellenmechanik verwendet. Auf diese Weise erhielten Daudel & Pullman für das Benzol, Naphtalin und Anthracen folgende Zahlenverteilungen:



Mit Hilfe dieser Zahlenverteilungen erhalten die Autoren qualitative Aussagen über die Reaktionsfähigkeit aromatischer Kohlenwasserstoffe. Aus einer der obigen Figuren geht nämlich hervor, dass die reaktionsfähigeren α -Stellen des Naphtalins durch eine höhere Zahl als die β -Stellen charakterisiert sind. Ähnliches gilt auch für Anthracen, wo die reaktionsfähigste meso-Stellung wiederum eine grössere Zahl trägt als die α - und β -Stellung. Darüber hinaus nehmen Daudel & Pullman auch an, dass die meso-Stellung des Anthracens mit ihren 0,250 Elektroneneinheiten aktiver ist als die α -Stellung des Naphtalins mit der Zahl 0,122, und diese wiederum reaktionsfähiger als irgendeine Stelle im Benzol mit der Zahl 0,073.

Da diese Ergebnisse mit der Erfahrung im Einklang zu stehen scheinen, kann man sich fragen, ob die „Molekulardiagramme“, wie die Autoren obige Zahlenverteilungen nennen, auch tatsächlich Elektronenformeln sind oder nicht, d. h. ob sie wirklich der Realität nahe liegende Porträte der Elektronenverteilung darstellen oder nicht.

Die Beantwortung dieser Frage kann eigentlich nur im Rahmen einer exakteren mathematischen Behandlung vorgenommen werden, deshalb werden wir auf diese Frage noch zurückkommen. Doch muss so viel bereits hier gesagt werden, dass die Werte obiger Molekulardiagramme nur als reine Zahlen aufzufassen sind ohne bestimmte chemisch-physikalische Bedeutung. Insbesondere sind sie nicht als ein Ausdruck der Elektronendichte zu interpretieren.

II. Energiebestimmung chemischer Moleküle.

In der vorliegenden Arbeit soll nun versucht werden, die Aufstellung der Elektronenverteilungsformel auf Grund quantenmechanischer Methoden zu verwirklichen. Zu diesem Zweck gehen wir von dem bekannten *Heitler-Rumer*'schen Verfahren der Behandlung chemischer Moleküle aus, deren wichtigste Grundzüge auch hier erwähnt seien.

Eine ausführliche Behandlung dieser Theorie findet man in einer zusammenfassenden Darstellung im Handbuch der Radiologie, Bd. VI/2, 2. Aufl. (1934), unter dem Titel „Quantentheorie und homöopolare chemische Bindung“ von *W. Heitler* (im folgenden mit (HR) bezeichnet).

Die Frage der homöopolaren chemischen Bindung wurde bekanntlich zuerst von *Heitler & London* im Rahmen der Wellenmechanik gelöst. Diese Theorie, die zunächst auf die Wasserstoffmolekel angewendet war, wurde später von *Heitler & Rumer* (teilweise unter Mitwirkung von *Weyl*) auch auf mehratomige Moleküle ausgedehnt und so zu einer umfassenden Theorie der chemischen Molekel ausgebaut.

Charakteristisch für diese Methode ist, dass man die Eigenfunktionen der Molekel aus den Eigenfunktionen der freien Atome aufbaut, im Gegensatz zu einer anderen Variante dieses Verfahrens, nämlich der sogenannten HLSP (d. h. *Heitler-London-Slater-Pauling*)-Methode, wo die Molekulareigenfunktion aus Einelektroneigenfunktionen aufgebaut ist.

Es wird ferner angenommen, dass die Bindung zwischen den Atomen durch die Bildung von sog. „Spinpaaren“ realisiert wird. Dadurch entsteht eine Beziehung zwischen gewissen Molekeleigenfunktionen und Valenzstrichbildern der Chemie, die hier als „reine Valenzzustände“ bezeichnet werden. Wesentlich für die Methode ist aber nicht das Valenzstrichbild, sondern ihr analytischer Ausdruck, die sogenannte „Spininvariante“.

Da die Frage der Molekelbildung eine energetische Frage ist, läuft die Methode von *Heitler-Rumer* im wesentlichen auf die Bestimmung der Molekularenergie hinaus. Für die hier vorzunehmende Berechnung der Elektronenverteilung ist aber die Kenntnis der Energie der Molekel unerlässlich, deshalb sollen die wichtigsten Züge der Energiebestimmung erwähnt werden.

Bezüglich der Voraussetzungen und Vernachlässigungen, die bei der Berechnung der Molekularenergie notwendig sind, sei auf (HR) verwiesen. Hier soll nur so viel erwähnt werden, dass alle dort gemachten Voraussetzungen gültig sind, falls die Molekeleigenfunktion aus Eigenfunktionen einvalentiger Atome aufgebaut wird.

Zur Aufstellung der Molekeleigenfunktion geht man also nach (HR) von den vollständigen antisymmetrischen Atomeigenfunktionen aus. Für ein Atom A hat sie folgende Form:

$$u_a(1, \dots, n_a) \text{ sym} \frac{1}{\sqrt{\frac{n}{r}}} \alpha(1, \dots, r) \beta(r+1, \dots, n_a).$$

Hier bedeutet $u_a(1, \dots, n_a)$ die spinlose Eigenfunktion des Atoms A, wobei die Zahlen 1, ..., n_a die Anzahl Elektronen zum Ausdruck bringen. Eine Zahl ist jeweils eine Abkürzung für die drei Koordinaten x, y, z eines Elektrons. Der zweite Teil repräsentiert eine der symmetrischen (= sym) Spinfunktionen. Ein System von n-Elektronen besitzt nämlich $n + 1$ symmetrische Spinfunktionen.

$$\varphi_n = \alpha(1, \dots, n), \dots \varphi_r = \text{sym} \frac{1}{\sqrt{\frac{n}{r}}} \alpha(1, \dots, r) \beta(r+1, \dots, n), \dots \varphi_0 = \beta(1, \dots, n).$$

Hier bezieht sich α auf die Spinkomponenten $+ \frac{1}{2}$ und β auf die Spinkomponenten $- \frac{1}{2}$.

Betrachten wir nun ein System aus mehreren Atomen A, B, C, ... Die Eigenfunktionen eines aus ungekoppelten Teilchen zusammengesetzten Systems sind bekanntlich gleich dem Produkt der Eigenfunktionen der einzelnen Teilchen. Dementsprechend wird, falls die Atome sich gegenseitig nicht beeinflussen, das Gesamtsystem durch folgendes Produkt gegeben

$$u_a(1, \dots, n_a) \varphi_{r_a} \cdot u_b(n_a + 1, \dots, n_a + n_b) \varphi_{r_b} \dots \quad (2)$$

Die einzelnen Atomeigenfunktionen sind antisymmetrisch in ihren Elektronen, aber das ganze System nicht. Die der Gleichung (2) entsprechende antisymmetrische und normierte Eigenfunktion hat folgende Gestalt

$$\psi_{r_a r_b \dots} = \sqrt{\frac{n_a! n_b! \dots}{n!}} \sum_Q \eta_Q Q u_a u_b \dots \varphi_{r_a} \varphi_{r_b} \dots \quad (3)$$

Q repräsentiert hier solche Permutationen, die nur Elektronen verschiedener Atome vertauschen. η_Q ist gleich $+1$ oder -1 je nachdem Q eine gerade oder ungerade Permutation ist.

Die Anzahl solcher antisymmetrischen Molekeleigenfunktionen ist $(n_a + 1)(n_b + 1) \dots$; diese Zahl gibt gleichzeitig den Grad der zu lösenden Säkulargleichung an. Man kann aber zeigen, dass diese Gleichung reduziert werden kann, falls man solche Linearkombinationen von Gleichung (3) wählt, die zu einem bestimmten Spindrehmoment s gehören. Die zum Spindrehmoment $s = 0$ (die für die Chemie den wichtigsten Fall darstellt) gehörende und dem Pauli-Prinzip genügende Eigenfunktion hat die Form

$$\psi_{p_{ab} p_{ac} \dots} = \sqrt{\frac{n_a! n_b! \dots}{n!}} \sum_Q \eta_Q Q u_a v_b \dots [AB]^{p_{ab}} [AC]^{p_{ac}} \dots \quad (4)$$

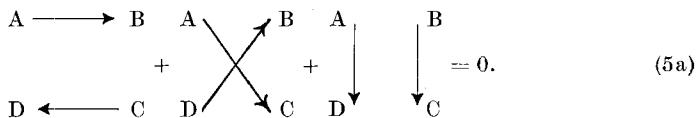
Hier sind die Klammerausdrücke $[AB]^{p_{ab}}$, $[AC]^{p_{ac}}$... aus bestimmten Spinprodukten gebildete Invarianten. Für eine bestimmte Molekel ist diese Eigenfunktion nicht die einzige mögliche.

Für die Chemie besonders wichtig ist nun die Tatsache, dass man jeder Eigenfunktion (4) eine bestimmte Valenzverteilung der betrachteten Molekel zuordnen kann. Bei dieser Zuordnung wird jede Invariante $[AB]^{p_{ab}}$, $[AC]^{p_{ac}}$, ... durch einen oder mehrere zwischen den Atomen A und B, bzw. A und C, ... liegende Valenzstriche repräsentiert. Die Zahl der Valenzstriche zwischen zwei Atomen wird durch den Exponenten p_{ab} , p_{ac} , ... angegeben. Die Eigenfunktionen (4), die auf diese Weise durch chemische Formeln repräsentiert werden können, nennt man „reine Valenzzustände“. So sind z. B. im Fall einer aus sechs einvalentigen Atomen bestehenden zyklischen Kette fünfzehn Eigenfunktionen (4) und ebenso viele reine Valenzzustände möglich.

Zur Aufstellung der Säkulardeterminate ist es nun wichtig, dass die Eigenfunktionen (4) eines gegebenen Systems nicht linear unabhängig sind. Zwischen den Invarianten besteht nämlich die folgende Beziehung:

$$[AB][CD] + [AC][DB] + [AD][BC] = 0 \quad (5)$$

oder, mit Hilfe von gerichteten Valenzstrichen ausgedrückt:



Hier wurde auch die Beziehung $[AB] = -[BA]$ in Betracht gezogen.

Mit Hilfe der Relation (5) ist es nun möglich, aus der Gesamtheit aller Eigenfunktionen (4) eine unabhängige Basis — die man einfach mit ψ_1 , ψ_2 , ... ψ_f bezeichnet —, herauszugreifen. Auf Grund dieser f Eigenfunktionen kann man ferner die Störungsenergie ϵ berechnen, die sich in erster Näherung aus der Säkulargleichung f^{ten} Grades

$$| (H - E)_{ik} | = 0 \quad i, k = 1, \dots, f$$

ergibt. Die Matrixelemente lauten

$$(H - E)_{ik} = \int \psi_1 H \bar{\psi}_k d\tau - \epsilon \int \psi_1 \bar{\psi}_k d\tau.$$

H hat hier die Bedeutung des Störungsgliedes der potentiellen Energie.

Berechnet man die verschiedenen Integrale, so erhält man nach Heitler (HR) für ein Matrixelement folgenden Wert:

$$\left[C(\varphi_1 \varphi_k) - \sum_{a,b} (AB)(\varphi_1 t_{ab} \varphi_k) \right] - \epsilon \left[(\varphi_1 \varphi_k) - \sum_{a,b} A_{ab} (\varphi_1 t_{ab} \varphi_k) \right]. \quad (6)$$

C hat hier die Bedeutung des Coulomb'schen Integrals

$$C = \int H |u_a|^2 |u_b|^2 \dots d\tau.$$

Die φ_i sind die in den Eigenfunktionen ψ_1, \dots, ψ_f vorkommenden Invarianten $\varphi_1, \dots, \varphi_f$, während $(\varphi_i \varphi_k)$ die Bedeutung eines Skalarproduktes hat. (AB) ist das sogenannte Austauschintegral

$$(AB) = \int H u_a u_b \dots T_{ab} u_a u_b \dots d\tau,$$

wobei T_{ab} die Transposition eines Elektrons von A mit einem Elektron von B ist. In $(\varphi_i t_{ab} \varphi_k)$ ist t_{ab} die Summe aller Vertauschungen eines von den $1, 2, \dots, n_a$ Valenzelektronen von A mit einem der $1, 2, \dots, n_b$ Valenzelektronen von B also $t_{ab} = \sum_{Tab} T_{ab}$. Die Summation \sum soll über alle Atompaare erstreckt werden. Der Wert von A_{ab} wird schliesslich durch folgendes Integral gegeben

$$A_{ab} = \int u_a u_b \dots T_{ab} u_a u_b \dots d\tau.$$

Zur Bestimmung der Energie ε müssen nun die einzelnen Bestandteile des Matrixelementes (6) berechnet werden.

In dem Austauschintegral (AB) kommen gemäss (HR) ausser den Atomen A und B überhaupt keine anderen vor. Es ist dasselbe Integral, das auftritt, wenn nur die beiden Atome A und B vorhanden sind. Falls nun die Molekeleigenfunktion aus Eigenfunktionen einvalenter Atome aufgebaut ist, werden alle Austauschintegrale jenen, welche bei der Wasserstoffmolekel auftreten, ähnlich sein. Dieselbe Überlegung gilt auch für A_{ab} .

Das Coulomb-Integral C kann zerlegt werden in Bestandteile, die nur von je zwei Atomen abhängen. $C = C_{ab} + C_{ac} + C_{ad} + \dots$. Hier ist C_{ab} z. B. nur von den Atomen A und B abhängig. Somit ist das Coulomb-Integral C_{ab} wiederum ähnlich demjenigen, das bei der Wasserstoffmolekel auftritt.

Falls man jede Klammer einer Invarianten $\varphi = [AB][CD]$ durch einen gerichteten Valenzstrich repräsentiert, kann die Wirkung des Operators t_{ab} auf die Invariante auf Grund folgender Regel berechnet werden (HR): „Je ein Valenzstrich, der von A ausgeht (oder dort endigt), vertauscht seinen Endpunkt (Ausgangspunkt) mit je einem Valenzstrich, der von B ausgeht (oder dort endigt). Dabei bleibt der Richtungssinn, auf A und B bezogen, erhalten. Ein Valenzstrich zwischen A und B vertauscht seine Richtung“, z. B.

$$\begin{array}{l} t_{ab} A \longrightarrow B \quad C \longrightarrow D = A \longleftarrow B \quad C \longrightarrow D \\ t_{ac} A \longrightarrow B \quad C \longrightarrow D = A \underline{\quad} B \longleftarrow C \quad \underline{\quad} D \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} t_{ab} [AB] [CD] = [BA] [CD] \\ t_{ac} [AB] [CD] = [CB] [AD]. \end{array}$$

Zur Berechnung der skalaren Produkte geht man von der Fundamentalgleichung der Invarianten aus. Zwischen je drei Invarianten $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ besteht die schon erwähnte Beziehung

$$\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 = 0.$$

Durch Multiplikation dieser Gleichung mit $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ erhält man drei Ausdrücke, die uns erlauben, die skalaren Produkte $(\varphi_i \varphi_k)$ zu bestimmen, falls die Normierungen bekannt sind.

Hat man auf diese Weise alle Bestandteile der Beziehung (6) bestimmt, so kann die Säkulardeterminante zur Berechnung der Energie aufgestellt werden. Aus der Determinante erhält man schliesslich eine Gleichung f^{ten} Grades mit f reellen Wurzeln $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_f$. Von diesen ist für uns aber nur die niedrigste Wurzel ε_1 von Interesse.

III. Bestimmung der Elektronenverteilung.

Die grundlegende Beziehung der Quantenmechanik zur Bestimmung der Ladungsverteilung im stationären Zustand ist gegeben durch das Produkt

$$\Psi \Psi^* d\tau, \quad (7)$$

wobei Ψ eine nur von den Koordinaten abhängige Funktion und Ψ^* die zu Ψ konjugiert komplexe Funktion ist. Das ergibt die Wahrscheinlichkeit, dass das System im Raumelement $d\tau$ des n -dimensionalen Konfigurationsraumes anzutreffen ist. Da das System irgendwo im Raum mit Bestimmtheit vorhanden ist, muss

$$\int \Psi \Psi^* d\tau = 1$$

gelten. Die Integration ist auf den ganzen Raum auszudehnen.

Mit Hilfe der Beziehung (7) war es möglich, die Elektronendichte des Wasserstoffatoms und der Wasserstoffmolekel in befriedigender Weise zu lösen. Deshalb soll auch hier die Elektronenverteilung organischer Moleküle auf Grund der Gleichung (7) bestimmt werden.

Zu diesem Zweck wählen wir aus der Gesamtheit der Molekelleigenfunktionen (4) eine unabhängige Basis aus, die wir wie oben mit $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_f$ bezeichnen. Eine durch ψ repräsentierte Linear-kombination dieser f Valenzfunktionen gibt uns die Eigenfunktion nullter Näherung der Molekel

$$\psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 + \dots + c_f \psi_f. \quad (8)$$

Zur Bestimmung der Koeffizienten c_i wird man in der Störungsrechnung auf ein System von f homogenen Gleichungen mit c_1, c_2, \dots, c_f als Unbekannten geführt. Ist die Energie bekannt, so wird man die c_i durch Auflösung des homogenen Gleichungssystems berechnen können.

Zur Bestimmung der Elektronenverteilung soll zunächst das Produkt $\psi \psi^*$ auf eine handliche Form gebracht werden. (ψ^* bezeichnet hier die konjugiert komplexe Funktion von ψ .) Die Eigenfunktion nullter Näherung (8) ist aber reell, deshalb soll statt $\psi \psi^*$ einfach

$$\psi \psi = c_1^2 \psi_1^2 + 2 c_1 c_2 \psi_1 \psi_2 + c_2^2 \psi_2^2 + \dots + c_f^2 \psi_f^2 \quad (9)$$

verwendet werden. Da die Eigenfunktionen $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_f$ im allgemeinen nicht orthogonal sind, werden auch die gemischten Produkte von Null verschieden sein.

Zur Bestimmung der verschiedenen $\psi_i \psi_k$ machen wir die gleichen Überlegungen, die bei der Festlegung der Energieausdrücke $\int \psi_i H \psi_k$

in (HR) gemacht worden sind. Zu diesem Zweck gehen wir aus von einer unabhängigen Molekeleigenfunktion

$$\psi_1 = \sqrt{\frac{n_a! n_b! \dots}{n!}} \sum_Q \eta_Q Q u_a u_b \dots [AB]^{p_{ab}} [AC]^{p_{ac}} \dots$$

oder, falls man die in $\psi_1, \psi_2 \dots \psi_f$ vorkommenden Invarianten $[AB]^{p_{ab}}, \dots$ mit $\varphi_1, \varphi_2, \dots \varphi_f$ bezeichnet, von der Funktion

$$\psi_1 = \sqrt{\frac{n_a! n_b! \dots}{n!}} \sum_Q \eta_Q Q u_a u_b \dots Q \varphi_1.$$

Gleichung (9) enthält Produkte vom Typ

$$\psi_1 \psi_k = \frac{r_a! r_b! \dots}{n!} \sum_{Q Q'} \eta_Q \eta_{Q'} (Q u_a u_b \dots Q' u_a u_b \dots) (Q \varphi_1 Q' \varphi_k).$$

Hier kann die zweifache Summation durch eine einfache ersetzt werden; gleichzeitig hebt sich auch der Fakultätenfaktor auf und wir erhalten

$$\psi_1 \psi_k = \sum_Q \eta_Q (u_a u_b \dots Q u_a u_b \dots) (\varphi_1 Q \varphi_k). \quad (10)$$

Von der Gesamtheit aller Permutationen der Gleichung (10) betrachten wir nur die Identität und die mit T_{ab}, T_{ac}, \dots bezeichneten Transpositionen, die je zwei Elektronen der Atome A und B, A und C, ... miteinander vertauschen. Es gibt deren $n_a n_b, n_a n_c, \dots$ (n_a ist die Zahl der Valenzelektronen des Atoms A usw.). Alle höheren Permutationen sollen vernachlässigt werden.

Für den Fall, dass Q gleich der Identität ist, erhalten wir

$$K = u_a^2 u_b^2 u_c^2 \dots \quad (11)$$

Somit wird ein Bestandteil der Gleichung (10) gegeben durch

$$+ K (\varphi_1 \varphi_k),$$

wobei das Plus-Vorzeichen zu setzen ist, weil für die identische Permutation η gleich +1 ist. $(\varphi_1 \varphi_k)$ hat wie bei der Energieberechnung die Bedeutung eines skalaren Produktes.

Falls Q eine Permutation bedeutet, die ein Elektron des Atoms A mit einem Elektron des Atoms B vertauscht, d. h. falls $Q = T_{ab}$ ist, erhalten wir Ausdrücke der Form

$$\delta_{ab} = u_a u_b \dots T_{ab} u_a u_b \dots \quad (12)$$

Damit haben wir einen zweiten Bestandteil der Gleichung (10), nämlich

$$- \sum_{a,b} \sum_{T_{ab}} \delta_{ab} (\varphi_1 T_{ab} \varphi_k).$$

Wegen $\eta_T = -1$ muss das Minuszeichen gesetzt werden. \sum ist über alle Atompaare zu erstrecken. Bezeichnet man wie bei der Energieberechnung mit t_{ab} die Summe aller Vertauschungen eines von den $1, \dots n_a$ Valenzelektronen von A mit einem der $1, \dots n_b$ Valenzelektronen von B, d. h. setzen wir $t_{ab} = \sum_{T_{ab}} T_{ab}$, dann wird

$$- \sum_{a,b} \delta_{ab} (\varphi_1 t_{ab} \varphi_k).$$

Auf Grund dieser Transformationen nimmt Gleichung (10) folgende Gestalt an:

$$\psi_1 \psi_k = +K(\varphi_1 \varphi_k) - \sum_{a,b} \delta_{ab} (\varphi_1 t_{ab} \varphi_k). \quad (13)$$

Führen wir nun den Ausdruck (13) in die Gleichung (9) ein, so entsteht folgende Summe:

$$\begin{aligned} \psi \psi &= c_1^2 [K(\varphi_1 \varphi_1) - \{\delta_{ab}(\varphi_1 t_{ab} \varphi_1) + \delta_{bc}(\varphi_1 t_{bc} \varphi_1) + \dots + \delta_{lk}(\varphi_1 t_{lk} \varphi_1) + \dots\}] + \\ &+ 2c_1 c_2 [K(\varphi_1 \varphi_2) - \{\delta_{ab}(\varphi_1 t_{ab} \varphi_2) + \delta_{bc}(\varphi_1 t_{bc} \varphi_2) + \dots + \delta_{lk}(\varphi_1 t_{lk} \varphi_2) + \dots\}] + \\ &\dots \\ &+ c_2^2 [K(\varphi_1 \varphi_1) - \{\delta_{ab}(\varphi_2 t_{ab} \varphi_2) + \delta_{bc}(\varphi_2 t_{bc} \varphi_2) + \dots + \delta_{lk}(\varphi_2 t_{lk} \varphi_2) + \dots\}]. \end{aligned}$$

Hier sind die $c_i c_k$ bekannt, die Wirkung des Austauschoperators sowie die Werte der skalaren Produkte können aber nach der im vorigen Abschnitt angegebenen Methode berechnet werden. Bezeichnen wir also die Summe der Koeffizienten von K mit a_0 , die Summe der Koeffizienten von δ_{ab} mit a_1 usw., so wird schliesslich

$$\psi \psi = a_0 K + a_1 \delta_{ab} + a_2 \delta_{bc} + \dots + a_l \delta_{lk} + \dots \quad (14)$$

Die Verteilung des i -ten Elektrons dieses Systems erhält man nun, indem man die Koordinaten des fraglichen Teilchens festhält und über die Koordinaten aller übrigen Teilchen integriert. Die Elektronenverteilung des ganzen Systems bestehend aus n Elektronen wird also durch folgende Relation gegeben:

$$\varrho(r) = \int \psi^2 d\tau_2 d\tau_3 \dots d\tau_n + \int \psi^2 d\tau_1 d\tau_3 \dots d\tau_n + \dots + \int \psi^2 d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_{n-1}, \quad (15)$$

wobei die Koordinaten desjenigen Elektrons, über das nicht integriert wird, jeweils gleich gesetzt sind. Hier ist ψ noch immer eine von den $3n$ Koordinaten abhängige Funktion. Die durch Integration über den mehrdimensionalen Konfigurationsraum erhaltene Dichte-Funktion $\varrho(r)$ dagegen ist nur mehr eine Funktion des gewöhnlichen dreidimensionalen Raumes. Die Integrationsvariablen $d\tau_1, d\tau_2, \dots d\tau_n$ beziehen sich auf das erste, zweite, n -te Elektron.

Besteht das System aus einer Kette von n einvalentigen Atomen, was ein besonders häufig vorkommender Fall ist, dann erhalten wir für $\varrho(r)$ auf Grund der Gleichungen (14) und (15) die Beiträge

$$\begin{aligned} K: & \int u_a^2(1) u_b^2(2) \dots u_n^2(n) d\tau_2 d\tau_3 \dots d\tau_n + \\ & \dots \\ & + \int u_a^2(1) u_b^2(2) \dots u_n^2(n) d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_m. \\ \delta_{ab}: & \int u_a(1) u_b(1) u_a(2) u_b(2) u_c^2(3) \dots u_n^2(n) d\tau_2 d\tau_3 \dots d\tau_n + \quad (16) \\ & \dots \\ & + \int u_a(1) u_b(1) u_a(2) u_b(2) u_c^2(3) \dots u_n^2(n) d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_m. \\ & \dots \\ \delta_{mn}: & \int u_a^2(1) u_b^2(2) \dots u_m(m) u_n(n) u_m(n) u_n(n) d\tau_2 d\tau_3 \dots d\tau_n + \\ & \dots \\ & + \int u_a^2(1) u_b^2(2) \dots u_m(m) u_n(n) u_m(n) u_n(n) d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_m. \end{aligned}$$

Falls die einvalentigen Atomeigenfunktionen $u_a(1), u_b(2), \dots, u_n(n)$ normiert sind, entsteht aus Gleichungen (14) und (16) für die Elektronenverteilung die Beziehung

$$\begin{aligned} \varrho(r) = & a_0(u_a^2 + u_b^2 + \dots + u_n^2) + \\ & + a_1(2 u_a u_b \sqrt{\Delta_{ab}} + u_c^2 \Delta_{ab} + u_d^2 \Delta_{ab} + \dots + u_n^2 \Delta_{ab}) + \\ & + a_2(u_a^2 \Delta_{bc} + 2 u_b u_c \sqrt{\Delta_{bc}} + u_d^2 \Delta_{bc} + \dots + u_n^2 \Delta_{bc}) + \\ & \dots \\ & + a_m(u_a^2 \Delta_{mn} + u_b^2 \Delta_{mn} + u_c^2 \Delta_{mn} + \dots + 2 u_m u_n \sqrt{\Delta_{mn}}). \end{aligned} \quad (17)$$

Hier sind $\Delta_{ab}, \Delta_{bc}, \dots, \Delta_{mn}$ Funktionen der Atomabstände von der Form

$$\Delta_{ab} = \int u_a(1) u_b(1) u_a(2) u_b(2) d\tau_1 d\tau_2$$

$$\Delta_{bc} = \int u_b(2) u_c(2) u_b(3) u_c(3) d\tau_2 d\tau_3$$

$$\dots$$

Wir wollen nun alle Koeffizienten der u_i^2 mit ϱ_i und diejenigen von $u_i u_k$ mit ϱ_{ik} bezeichnen. Beachten wir ferner den Normierungsfaktor $N = \int \varrho(r) dr$ und die Zahl der Elektronen n , dann wird die Elektronendichtevertteilung eines Systems bestehend aus n einvalentigen Atomen durch folgende Relation gegeben:

$$\varrho(r) = \frac{n}{N} (\varrho_a u_a^2 + \varrho_b u_b^2 + \dots + \varrho_n u_n^2 + \varrho_{ab} u_a u_b + \varrho_{bc} u_b u_c + \dots + \varrho_{mn} u_m u_n). \quad (18)$$

Der Normierungsfaktor N hat hier den Wert

$$\begin{aligned} N = & n(a_0 + a_1 \Delta_{ab} + a_2 \Delta_{bc} + \dots + a_m \Delta_{mn}) \\ = & \varrho_a + \varrho_b + \dots + \varrho_n + \varrho_{ab} \sqrt{\Delta_{ab}} + \dots + \varrho_{mn} \sqrt{\Delta_{mn}}. \end{aligned}$$

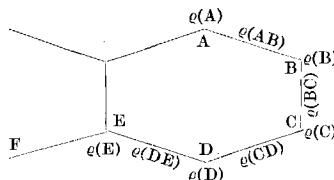
Gleichung (18) repräsentiert die kontinuierliche Elektronenverteilung des Systems. Hierbei ist u_a^2 im wesentlichen nur an der Stelle von Atom A von Null verschieden, während $u_a u_b$ eine Austauschladung, die zwischen den Atomen A und B herrscht, darstellt. Wir können grob eine Elektronenverteilung angeben, indem wir (18) über den Raum integrieren und die dabei von u_a^2 herrührenden Anteile mit $\varrho(A)$ bezeichnen und die Elektronenzahl am Atom A nennen. Der von $u_a u_b$ herrührende Teil $\varrho(AB)$ wird die Austauschladung zwischen A und B sein. Auf diese Weise entstehen zwei Arten von Indices: der Atomindex $\varrho(J)$ und der Bindungsindex $\varrho(JK)$. Aus Gleichung (18) erhält man somit

$$\begin{aligned} \varrho(A) = & \frac{n}{N} (a_0 + a_2 \Delta_{bc} + a_3 \Delta_{cd} + \dots + a_m \Delta_{mn}) = \frac{n}{N} \varrho_a \\ \varrho(B) = & \frac{n}{N} (a_0 + a_3 \Delta_{cd} + a_4 \Delta_{de} + \dots + a_m \Delta_{mn}) = \frac{n}{N} \varrho_b \\ & \dots \\ \varrho(AB) = & \frac{2 n a_1 \Delta_{ab}}{N} = \frac{n}{N} \varrho_{ab} \sqrt{\Delta_{ab}} \\ \varrho(BC) = & \frac{2 n a_2 \Delta_{bc}}{N} = \frac{n}{N} \varrho_{bc} \sqrt{\Delta_{bc}} \\ & \dots \end{aligned} \quad (19)$$

Selbstverständlich ist

$$\varrho(A) + \varrho(B) + \varrho(C) + \dots + \varrho(AB) + \varrho(BC) + \varrho(CD) + \dots = n.$$

Falls man die Elektronenverteilung mit Hilfe der üblichen Strukturformeln darstellen will, so bekommt man schliesslich mit den Beziehungen (19) z. B. folgendes Schema:



IV. Beziehung der Elektronenformeln zu den Molekular-diagrammen.

Im Abschnitt I wurde darauf hingewiesen, dass die Molekular-diagramme keine der Realität entsprechende Elektronenverteilungen sein können. Diese Behauptung soll hier näher begründet werden.

Die zum Spinmoment $s = 0$ gehörende Eigenfunktion eines Systems bestehend aus mehreren Atomen wird, wie wir wissen, durch Gleichung (20) repräsentiert.

$$w_{\text{pabpac}} \dots = \left| \frac{n_a! n_b! \dots}{n!} \right| \sum_Q \eta_Q Q^{u_a u_b \dots} [AB]^{pab} [AC]^{pac} \dots \quad (20)$$

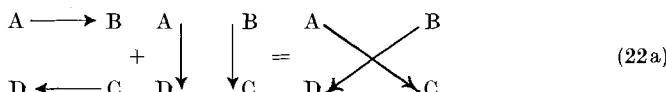
Im allgemeinen wird eine Molek ℓ el eine ganze Reihe — etwa g — solcher Eigenfunktionen besitzen. Zu jedem Zahlensystem, das Gleichung (21) erfüllt, gibt es nämlich eine antisymmetrische Eigenfunktion (20).

$$\begin{aligned} p_{ab} + p_{ac} + p_{ad} + \dots &= n_a \\ p_{ab} + p_{bc} + p_{bd} + \dots &= n_b \\ \dots &\dots \end{aligned} \tag{21}$$

wo n_a , n_b , ... die Anzahl Valenzelektronen der Atome A, B, ... bedeuten.

Jede Funktion vom Typ (20) ist eine Lösung der zugehörigen Differentialgleichung. Es ist aber nun wichtig, dass zur Aufstellung der allgemeinen Lösung nicht alle g Eigenfunktionen kombiniert werden müssen. Diese g Eigenfunktionen sind nämlich auf Grund des Fundamentalsatzes (22) der Invariantentheorie

$$[AB][CD] + [AC][DB] + [AD][BC] = 0 \quad (22)$$



linear abhängig. Mit Hilfe der Identität (22) kann aus der Gesamtheit der g Eigenfunktionen eine unabhängige Basis von f Eigenfunktionen

ausgewählt werden. Die Lösung der *Schrödinger-Gleichung* nullter Näherung wird also

$$\psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 + \dots + c_t \psi_t \quad (23)$$

sein. Gemäss der Definition dieser Funktion muss jede andere unabhängige Basis zum gleichen Resultat führen. Für die hier behandelte Methode trifft das auch tatsächlich zu wegen der Gültigkeit der Beziehung (22).

Betrachten wir nun die *Daudel-Pullman* Methode im Lichte obiger Ausführungen. Die Molekulardiagramme werden nach Gleichung (1) berechnet, und zwar auf Grund derselben unabhängigen Basis wie in dieser Arbeit. Nach (1) sind nun die Werte N_{nk} und M_{nk} einfach durch Abzählen aller Valenzstriche der unabhängigen Basis bestimmt. Dadurch werden aber N_{nk} und M_{nk} Funktionen der zur Rechnung herangezogenen unabhängigen Basis, was aber unzulässig ist.

Von diesem Sachverhalt überzeugt man sich wie folgt: Die Auswahl einer unabhängigen Basis sowie der Übergang von einer Basis zur anderen wird im Falle des Molekulardiagrammes ebenso wie in dieser Arbeit auf Grund der Invariantenbeziehung (22) bewerkstelligt. Es leuchtet aber ohne weiteres ein, dass die Gleichung (22) bzw. (22a) nur analytisch betrachtet eine Gleichung ist, im geometrischen Sinne nicht. Die Abzählung der Valenzstriche in (22a) zwischen zwei Atomen führt nämlich zu verschiedenen Resultaten je nachdem man die linke oder die rechte Seite betrachtet. D. h. unter diesem Gesichtspunkt besteht zwischen den Eigenfunktionen (20) gar keine lineare Abhängigkeit. Daraus folgt aber, dass Gleichung (1) im Gegensatz zu Gleichung (23) nicht alle unabhängigen Eigenfunktionen enthält und dementsprechend auch nicht die Lösung der *Schrödinger-Gleichung* nullter Näherung sein kann. Das ist ein Grund, dass man den Molekulardiagrammen nur einen formellen Wert zuschreiben darf ohne bestimmte chemisch-physikalische Bedeutung.

Zum Schluss sei noch bemerkt, dass die Zahlen a_0, a_1, a_2, \dots aus der Lösung der Säkulargleichung für die Energieberechnung bekannt sind. Damit kann also die Elektronenverteilung ohne weiteres ermittelt werden. Dies wird in einer folgenden Arbeit für einige organische Moleküle geschehen.

Auch hier möchte ich Herrn Professor *W. Heitler* meinen herzlichen Dank für seine Hilfe abstatte. Ich danke ebenfalls der „*Stiftung für Stipendien auf dem Gebiete der Chemie*“, die mir die Ausführung dieser Arbeit ermöglicht hat.

Zusammenfassung.

Es wurde eine Methode zur Berechnung der Elektronenverteilung organischer Moleküle angegeben.

Universitäten Fribourg und Zürich.