

2. Die Bindungsenergien der Kohlenwasserstoffe

von W. Heitler.

(2. X. 54.)

1. Einleitung.

Bei der Anwendung der Theorie der chemischen Bindung auf mehratomige Molekeln wurde bisher sehr häufig eine Näherung benutzt, bei der die Valenzelektronen jedes Atoms zunächst als entkoppelt betrachtet werden. Dies bedeutet, dass man mehrere Atomzustände für die Bindung in Betracht zieht und als entartet betrachtet. Im Falle des Kohlenstoffs, wo der 5S -Zustand von fundamentaler Wichtigkeit ist, wurde oft ein sogenannter „Valenz-Zustand“ konstruiert, der aus einer Mischung der s^2p^2 - und sp^3 -Konfiguration besteht. Die letztere enthält aber ausser 5S noch sehr hoch angeregte Atomzustände, die für das Bindungsproblem sicher nicht in Betracht kommen. Selbst wenn man eine relativ hohe Anregung dieses Valenzzustandes (der kein wirklicher Atomzustand ist) annimmt (Größenordnung 200 kcal), so muss eine solche Näherung als sehr zweifelhaft betrachtet werden. Dasselbe gilt von der Methode der „lokalisierten Valenzen“. Hier wird angenommen, dass ein bestimmtes Elektron, von C z. B., ein Paar mit einem bestimmten Elektron eines andern Atoms bildet. Auch hier werden eine Reihe von teilweise hochangeregten Atomzuständen als entartet betrachtet.

Der beste Weg, das Bindungsproblem zu behandeln, ist offenbar der folgende: Man ziehe nur einige der tiefliegenden Atomzustände in Betracht, vor allem diejenigen, von denen man erwarten kann, dass sie die Bindung wesentlich beeinflussen. Dabei stelle man ihre richtige Anregungsenergie in Rechnung und berücksichtige die Wechselwirkung der verschiedenen Potentialkurven, die von diesen Atomzuständen ausgehen. Im Falle des Kohlenstoffs z. B. sind dies 5S und die Zustände der s^2p^2 -Konfiguration (vor allem 3P)¹⁾. Der Zweck der vorliegenden Note ist, zu zeigen, dass man die Bindungsenergien sehr gut in noch einfacherer Weise erhalten kann, indem man nämlich nur einen einzigen Atomzustand betrachtet, natürlich denjenigen, der die richtige Anzahl Valenzen hat. Im Falle des C ist das der 5S -Zustand.

Die Berechtigung dieser Methode geht aus folgender Betrachtung hervor: Betrachten wir z. B. die CH_4 -Molekel und die Potential-

¹⁾ Diese Methode wurde mit Erfolg in einer Arbeit von G. Nordheim-Pöschl verwendet (Ann. Physik **26**, 258, 281 (1936)), in der gezeigt wurde, dass man auf diese Weise eine gute Darstellung der Bindungsenergien und Richtungseigenschaften der Valenzen erhält.

kurven, die entstehen, wenn man die 4 H-Atome gleichzeitig in Kontakt mit C bringt, entweder im ^5S - oder im ^3P -Zustand. Da ^3P nur 2 Valenzen hat, ist die Potentialkurve, die von ^3P ausgeht, zunächst (bei grossen Abständen) abstossend. Die von ^5S ausgehende Kurve ist stark anziehend. Nach der bekannten Regel, die Kreuzungen von Potentialkurven verbietet, muss nun die von ^3P ausgehende Abstossungskurve stark anziehend werden und allmählich in die ursprünglich von ^5S ausgehende Kurve übergehen. In der Nähe des Minimums ist die Kurve im wesentlichen die von ^5S (obwohl ^3P noch einen bindungsverstärkenden Einfluss hat). Ebenso ist die Wellenfunktion des C-Atoms (insofern man in einer Molekel von der Eigenfunktion eines Atoms überhaupt reden kann) die von ^5S und nicht die von ^3P . Man erhält also die Kurve in der Nähe des Minimums einigermaßen richtig, indem man lediglich die von ^5S ausgehende Kurve berechnet (und dabei natürlich die Anregung berücksichtigt).

Es mag eingewendet werden, dass der ^5S -Zustand keine Richtungseigenschaften aufweist. Hierzu ist zweierlei zu sagen:

1. Wenn wir uns in erster Linie für die Bindungsenergien interessieren, so sind die Richtungseigenschaften weniger wichtig. Die Energie, die erforderlich ist, um die Valenzwinkel zu ändern, ist klein gegenüber der Bindungsenergie. Die Richtungseigenschaften entstehen durch Zusammenwirkung mehrerer Atomzustände (^5S und s^2p^2 bei C). Es entspricht unsern obigen Betrachtungen, wenn wir den Einfluss von s^2p^2 , daher auch die Richtungseigenschaften, als Korrektur betrachten¹⁾.

2. Auch der ^5S -Zustand hat Richtungseigenschaften, wenn Austausch von 3 und mehr Elektronen berücksichtigt werden²⁾. Indem wir solche Effekte höherer Ordnung vernachlässigen, berücksichtigen wir nur den ersten Schritt eines systematischen Verfahrens. Der zweite Schritt würde höhere Austausche und den Einfluss weiterer Atomzustände enthalten.

2. Berechnung der Bindungsenergien.

Um die Bindungsenergien von Molekeln, wie CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 usw., zu berechnen, benutzen wir die Methode der Valenzstruk-

¹⁾ Die Energie, die erforderlich ist, um die NH_3 -Pyramide flachzudrücken, ist nur 6 kcal, ein kleiner Bruchteil der NH-Bindung. Um eine CH_2 -Gruppe in C_2H_4 um 90° zu drehen, ist eine Energie erforderlich, die man aus der Torsionsfrequenz zu ca. 30—40 kcal schätzen kann. Auch dies ist noch viel kleiner als die Energie der $\text{C}=\text{C}$ -Bindung (zu der man zweimal die Anregung von ^5S addieren muss, siehe 2), und klein gegen die gesamte Bindungsenergie. Obige Zahlen verdanke ich einer freundlichen Mitteilung von G. Herzberg.

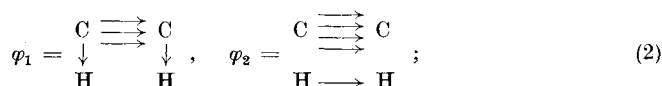
²⁾ Dies wurde kürzlich für OH_2 von K. Artmann (Z. Physik **137**, 137 (1954)) gezeigt. Der Grund ist der, dass ein S-Zustand zwar als Ganzes richtungsunabhängig ist, die einzelnen Elektronen aber trotzdem relativ zueinander vorwiegend in den Richtungen der Valenzwinkel angeordnet sind.

turen, wie sie zuerst von *Rumer*, *Weyl* und dem Verfasser entwickelt wurde¹⁾. Es seien $\varphi_1 \cdots \varphi_n$ ein Satz von linear unabhängigen Spin-Wellenfunktionen, die den verschiedenen Valenzstrukturen entsprechen, bei denen bestimmte Valenzbindungen (Paare) zwischen je 2 Atomen gebildet sind. Wir brauchen nur den Fall zu betrachten, wo alle Valenzen abgesättigt sind. Es ist bequem, diese so zu wählen, dass keine Bindungen sich kreuzen, wenn man die Atome auf einem Kreis angeordnet denkt (auf dem Papier; dies hat nichts mit der wirklichen Anordnung der Atome zu tun). Weitere Valenzstrukturen können dann auf die obige Basis zurückgeführt werden, mit Hilfe von *Rumer's* Regel

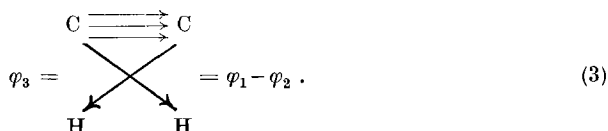
$$\begin{array}{c} \nearrow \quad \nwarrow \\ \searrow \quad \swarrow \end{array} = \begin{array}{c} \uparrow \quad \uparrow \\ \uparrow \quad \uparrow \end{array} - \begin{array}{c} \longrightarrow \quad \longrightarrow \\ \longrightarrow \quad \longrightarrow \end{array} \quad (1)$$

(da die relativen Vorzeichen der Spinfunktionen wesentlich sind, haben wir die Bindungen mit Pfeilen versehen).

Für C_2H_2 z. B. existieren die 2 unabhängigen Strukturen



während die dritte auf φ_1, φ_2 reduziert werden kann:



Für C_2H_4 existieren drei und für C_2H_6 vier unabhängige Strukturen, vorausgesetzt, dass die H-Atome in jeder CH_3 - und CH_2 -Gruppe alle parallelen Spin haben und wie ein Atom mit 3 bzw. 2 Elektronen behandelt werden können. (Der dadurch erzeugte Fehler ist vernachlässigbar.) Wir bezeichnen für den Moment das *Coulomb*-Integral zwischen den Atomen i, k mit $-C_{ik}$, das Austauschintegral mit $-A_{ik}$.

¹⁾ *W. Heitler & G. Rumer*, Z. Physik **68**, 12 (1931); *H. Weyl*, Gött. Nachr. **1930**, 286. Zusammenfassungen: *M. Born*, Ergebnisse der exakt. Naturwiss. **1931**; *W. Heitler*, Hdb. d. Radiologie (*Marx*), 1934, Bd. VI, Teil II, S. 485; *H. Hellmann*, Einführung in die Quantenchemie, Leipzig 1934. In der Näherung, in der die Atomelektronen zuerst entkoppelt sind, wird eine Spezialisierung der obigen Methode benutzt: Jeder Einelektronenzustand eines Atoms, der von einem Valenzelektron besetzt ist, wird wie ein separates „Atom“ mit einem Elektron behandelt. Eine Valenzstruktur verknüpft verschiedene Atombahnen (desselben oder verschiedener Atome) durch Paare. In dieser Form wurde die Methode von *J. C. Slater*, Phys. Rev. **38**, 1109 (1931), und *L. Pauling & G. W. Wheland*, J. chem. Physics **1**, 262 (1933) (und spätere Arbeiten) ausgiebig verwandt. Bei der Methode der „lokalisierten Valenzen“ berechnet man den Erwartungswert der Energie für eine einzige Valenzstruktur, bei der ganz bestimmte Atombahnen durch Bindungen verknüpft sind und die der chemischen Formel entspricht.

Beide sind in der Regel negativ, so dass C_{ik} , A_{ik} positiv sind. Dann ergibt sich die (positive) Dissoziationsenergie in freie Atome aus dem linearen Gleichungssystem

$$E\varphi_\lambda = \sum_{i,k} (C_{ik}\varphi_\lambda - A_{ik}t_{ik}\varphi_\lambda), \lambda = 1, \dots, n. \quad (4)$$

Die Summe ist über alle Atompaaire zu erstrecken. t_{ik} ist der Operator, der ein Elektron von i mit einem Elektron von k vertauscht. t_{ik} wirkt auf die Spinfunktionen φ_λ und erzeugt aus φ_λ eine lineare Kombination von anderen Valenzstrukturen. Das Resultat kann unmittelbar aus dem Valenzbild von φ_λ abgelesen werden: Der Endpunkt (oder Anfangspunkt) jeder Bindung, die von i ausgeht, wird der Reihe nach mit dem Anfangs- (oder End-)punkt jeder Bindung, die von k ausgeht, vertauscht. Eine Bindung $i-k$ wechselt das Vorzeichen. Z. B. wenn t_{CC} auf φ_1 , φ_2 (Gl. (2)) wirkt, erhält man

$$t_{CC}\varphi_1 = -3\varphi_1 + \varphi_3 = -2\varphi_1 - \varphi_2, \quad t_{CC}\varphi_2 = -4\varphi_2. \quad (5a)$$

Ebenso

$$t_{CH}\varphi_1 = -\varphi_1, \quad t_{CH}\varphi_2 = -4\varphi_3 = -4\varphi_1 + 4\varphi_2. \quad (5b)$$

(Hier sind C und H die Atome, die bei φ_1 durch eine Bindung verbunden sind.) Setzt man (5) in (4) ein, so erhält man 2 lineare homogene Gleichungen für φ_1 , φ_2 . Durch diese ist E bestimmt.

In (4) haben wir der Einfachheit halber die Überlappungsintegrale vernachlässigt, doch könnte dies leicht verbessert werden (siehe die Literatur von Fussnote 1, Seite 7). Für unsere halbempirischen Betrachtungen ist das unwesentlich.

Wir bezeichnen die *Coulomb*-Integrale zwischen zwei C-Atomen mit $-c$, zwischen benachbarten C und H mit $-b$ und zwischen benachbarten H-Atomen (in CH_4 , CH_3 , CH_2) mit $-a$. Die entsprechenden Austauschintegrale werden mit $-C$, $-B$, $-A$ bezeichnet. c , C usw. sind positiv.

Das E der Gleichung (4) ist die Dissoziationsenergie in Kohlenstoffatome im ^5S -Zustand. Um die Dissoziationsenergie in normale Atome (^3P) zu erhalten, müssen wir noch E durch $E + \nu V$ ersetzen, wo ν die Zahl der C-Atome in der Molekel und V die Anregungsenergie des ^5S -Zustands ist¹⁾. Für C_2H_2 erhalten wir dann die beiden Gleichungen

$$(E + 2V)\varphi_1 = (c + 2b + 2B + 2C)\varphi_1 + C\varphi_2,$$

$$(E + 2V)\varphi_2 = (c + 2b - 8B + 4C)\varphi_2 + 8B\varphi_1$$

(die C-H-Wechselwirkung kommt zweimal vor, was zu einem Faktor 2 für b und B führt).

¹⁾ Die Notwendigkeit, V bei Fragen der Bindungsenergie in Betracht zu ziehen, wurde von *L. H. Long & R. G. W. Norrish* (Proc. Roy. Soc. **187**, 337 (1946)) betont. Die Autoren vernachlässigen aber die Wechselwirkung zwischen den H-Atomen, was sie zu einem falschen Wert von V führt.

Aus der Determinante dieser Gleichungen folgt E:

$$E_{C_2H_2} = -2V + 2(b+B) + c + 3C - Cf_3(\xi),$$

$$f_3(\xi) = \frac{5}{2\xi} \left[-1 + \sqrt{1 - \frac{4}{25}\xi(\xi-1)} \right], \quad \xi = \frac{C}{2B}. \quad (6_1)$$

(Nur die Wurzel, die der Molekel entspricht, ist aufgeschrieben.)

In ähnlicher Weise können C_2H_4 und C_2H_6 behandelt werden. Das Problem ist schon von *Hellmann* gelöst worden¹⁾. Das Resultat kann in der Form geschrieben werden:

$$E_{C_2H_4} = -2V + 4(b+B) - 2(a+A) + c + 2C - Cf_2(\xi), \quad (6_2)$$

$$E_{C_2H_6} = -2V + 6(b+B) - 6(a+A) + c + C - Cf_1(\xi), \quad \xi = C/2B. \quad (6_3)$$

Wechselwirkungen zwischen Nichtnachbarn sind vernachlässigt (siehe unten), dagegen ist die Wechselwirkung zwischen den H's derselben CH_3 - oder CH_2 -Gruppe (die recht beträchtlich sein wird) berücksichtigt. Endlich erhalten wir für CH_4

$$E_{CH_4} = -V + 4(b+B) - 6(a+A). \quad (6_4)$$

Die Funktionen f_1 , f_2 , f_3 hängen nur von $C/2B$ ab und sind in Fig. 1 aufgetragen.

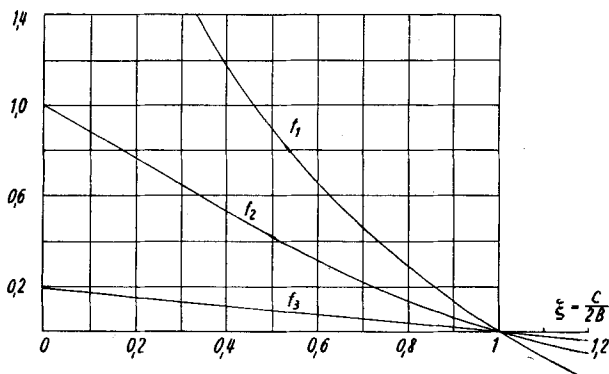


Fig. 1.

Ausser den obigen Energien sind auch noch die Dissoziationsenergien $CH_4 \rightarrow CH_3 + H$, $C_2H_2 \rightarrow C_2H + H$ und $C_2H_6 \rightarrow C_2H_5 + H$ bekannt. Für die erste ergibt sich

$$E_{CH_4} - E_{CH_3} = b + B - 3(a+A). \quad (7)$$

Die Energie von C_2H erhält man, indem man $2B$ und $2b$ durch B und b ersetzt, diejenige von C_2H_5 , indem man B durch $B/5$ ersetzt usw. Also

$$E_{C_2H_2} - E_{C_2H} = b + B - Cf_3(\xi) + Cf_3(2\xi), \quad (8_1)$$

$$E_{C_2H_6} - E_{C_2H_5} = b + B - Cf_1(\xi) + Cf_1(6/5\xi) - 2(a+A). \quad (8_2)$$

¹⁾ *H. Hellmann*, Z. Physik **82**, 192 (1933). *Hellmann* kam zu dem falschen Schluss, dass die Resultate nicht in Übereinstimmung mit der Erfahrung gebracht werden können. Der Fehler liegt einfach darin, dass *Hellmann* die Anregungsenergie V vergessen hat.

Während CH_3 ein C-Atom im ^5S -Zustand erfordert, ist dies für CH_2 und CH nicht der Fall. Zur Behandlung dieser Radikale ist die Zusammenwirkung von ^5S und ^3P wesentlich. Wir werden also Dissoziationsenergien $\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2 + \text{H}$ usw. nicht betrachten.

Im folgenden werden wir annehmen, dass c, C usw. in allen Molekeln den gleichen Wert haben. Dies ist streng richtig nur, wenn die entsprechenden Atomabstände dieselben sind. Der C—H-Abstand ist weitgehend konstant, der C—C-Abstand variiert von 1,21 (C_2H_2) bis 1,57 Å·E (C_2H_6). Da aber die tatsächlichen Abstände sicher in der Nähe der Stelle liegen, wo c und C ihr Minimum haben, dürfte die Variation dieser Grössen klein sein.

Die Vernachlässigung der Wechselwirkung zwischen Nicht-Nachbarn mag ernster sein. Wenn wir die Wechselwirkung zwischen einem C und einem „fremden“ H (das nicht mit diesem C durch eine Bindung verbunden ist) mit b' , B' bezeichnen und den Mittelwert der Integrale zwischen zwei H-Atomen verschiedener CH_3 oder CH_2 -Gruppen mit a' , A' (die H—H-Abstände variieren stark), so lautet die Verallgemeinerung der Gleichungen (6)

$$E_{\text{C}_2\text{H}_2} = -2V + 2(b + B) + c + 3C + a' + 2(b' - 4B') - C'f_3(\xi'),$$

$$E_{\text{C}_2\text{H}_4} = -2V + 4(b + B) + c + 2C - 2(a + A) + 4a' + 4(b' - 4B') - C'f_2(\xi'), \quad (6')$$

$$E_{\text{C}_2\text{H}_6} = -2V + 6(b + B) + c + C - 6(a + A) + 9a' + 6(b' - 4B') - C'f_1(\xi'),$$

$$C' = C + A' - 2B', \quad \xi' = (C + A' - 2B')/2(B - B').$$

B' kommt mit einem grossen negativen Faktor vor, was eine wahrscheinlich nicht vernachlässigbare Abstossung bedeutet ($b' - 4B'$ ist sicher noch negativ). Wie *Hellmann* schon bemerkte, kann dies der Grund für das Anwachsen des C—C-Abstands von C_2H_2 zu C_2H_6 sein. Betreffend die numerischen Implikationen dieser Abänderungen siehe 3.¹⁾

3. Numerische Resultate.

Um unsere Formeln (6) numerisch auszuwerten, sei zunächst bemerkt, dass einige der auftretenden Grössen bekannt sind. V ist spektroskopisch bestimmt²⁾, $V = 96$ kcal/mol. $A + a$ kann aus der Theorie der Wechselwirkung von 2 H-Atomen entnommen werden und ist auch empirisch bekannt. Für den bekannten H—H-Abstand ist $A + a = 11,5$ kcal. Das Verhältnis $\xi = C/2B$ muss ungefähr in den Grenzen $0,45 \leq \xi \leq 1$ sein. Aus Fig. 1 ist ersichtlich, dass $f_1 < 1$, wenn $\xi < 0,45$. Das würde bedeuten, dass der Austauschanteil der C—C-Wechselwirkung in C_2H_6 (d. h. der Faktor von C) negativ wäre, was den Absättigungseigenschaften der chemischen Valenz widerspricht. Ferner ist leicht zu sehen, dass die C_2 -Molekel stabiler wäre als das C_2H_6 , wenn $\xi > 1$ wäre. Wir brauchen also nur Werte von ξ in dem obigen Intervall zu betrachten. Andererseits zeigt es sich, dass die theoretischen Resultate praktisch unabhängig von ξ sind, wenn ξ ungefähr zwischen 0,6 und 0,9 liegt, vorausgesetzt, dass die übrigen Konstanten entsprechend variiert werden. Somit hängen unsere Resultate im wesentlichen von 3 Parametern ab. Diese bestimmen wir aus den experimentellen Daten für CH_4 , C_2H_2 und C_2H_6 . Vier weitere

¹⁾ Ich bin Frau *I. Hjalmar-Fischer*, die meine Aufmerksamkeit auf diese Punkte lenkte, zu grossem Dank verpflichtet.

²⁾ *A. G. Shenstone*, *Phys. Rev.* **72**, 411 (1947).

Daten können dann theoretisch berechnet und mit dem Experiment verglichen werden. Wir bestimmen zuerst $b + B$ aus CH_4 . Dann wählen wir einen Wert von ξ zwischen 0,6 und 0,9. Aus Fig. 1 folgen die Werte von f_1, f_2, f_3 , und wir können dann c und C aus den Daten für C_2H_2 und C_2H_6 bestimmen. Alle Konstanten und folglich alle Energien sind dann festgelegt.

Was die experimentellen Werte betrifft, so besteht noch eine Zweideutigkeit, die auf der Unkenntnis der Verdampfungswärme von Diamant beruht. Für die letztere Grösse kommen nur die beiden Werte $x = 141$ und $x = 170$ kcal in Betracht¹⁾. Dementsprechend führen wir die Bestimmung der Konstanten und den Vergleich mit dem Experiment für die beiden Fälle getrennt durch.

Die Resultate sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die Klammern bei einigen der theoretischen Werte bedeuten, dass diese durch Wahl der Konstanten an das Experiment adjustiert sind. Für ξ ist der Wert 0,7 angenommen.

Tabelle 1.

Dissoziationsenergien der Kohlenwasserstoffe in kcal/mol. Die beiden ersten Kolonnen beziehen sich auf eine Verdampfungsenergie des Diamanten von $x = 141$ kcal, für die beiden letzten Kolonnen ist $x = 170$ kcal.

Energie	theoret.	exp.	theoret.	exp.
CH_4	(366)	366	(395)	395
C_2H_2	(333)	333	(391)	391
C_2H_4	486	483	546	541
C_2H_6	(612)	612	(670)	670
$\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}$	98	102	105	102
$\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H} + \text{H}$	122	121	128	121
$\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}$	92	98	97	98

Die Werte der Konstanten sind: Für $x = 141$ kcal: $C = 76$, $c = 35$, $B = 54$, $b = 79$ kcal. Für $x = 170$ kcal: $C = 88$, $c = 44$, $B = 63$, $b = 77$ kcal. Dies sind alles sehr vernünftige Werte.

Tab. 1 zeigt, dass nicht nur die Konstanten geeignet gewählt werden können, um völlige Anpassung an die Experimente zu erzielen, sondern dass auch weitere Energien berechnet werden können und diese dann ausgezeichnet mit der Erfahrung übereinstimmen. So gestattet die Theorie z. B. die Werte der C–C-, C=C-, C≡C-Bindungen zu verstehen, wie aus den ersten 4 Zeilen von Tab. 1 folgt. Ferner sind auch die verschiedenen Werte der Abtrennungsenergien eines H-Atoms gut durch die Theorie wiedergegeben. Die Übereinstimmung mit der Erfahrung ist tatsächlich viel besser, als man von der beschriebenen Störungstheorie erwarten konnte. Dies ist nur so zu verstehen, dass der Hauptteil der höheren Näherungen (in jedem Sinne)

¹⁾ Für diese Information bin ich Herrn G. Herzberg zu grossem Dank verpflichtet.

in den halbempirischen Werten der Konstanten b , B usw. einverleibt sind. So enthalten die *Coulomb*-Integrale c , b sicherlich auch die Polarisationskräfte. Eine tatsächliche Auswertung der Integrale mit Hilfe der Wellenfunktionen dürfte wohl zu einigermaßen verschiedenen Zahlwerten führen.

Wenn die Wechselwirkung zwischen Nicht-Nachbarn berücksichtigt wird, müssen die Formeln (6') benutzt werden. a' , A' sind recht klein und können vernachlässigt werden. Wenn wir irgendwelche vernünftige Werte für b' , B' (d. h. Werte viel kleiner als b , B) annehmen, können wir die obigen Betrachtungen in derselben Weise durchführen. Das Resultat hängt in erster Linie von dem Wert von $4B' - b'$ ab. Wenn diese Grösse nicht viel grösser als etwa 10 kcal ist (was ein vernünftiger Wert ist), so ist die Übereinstimmung mit der Erfahrung ungefähr so gut wie in Tab. 1 (oder noch besser).

Es zeigt sich also, dass die Bindungsenergien der einfachen Kohlenwasserstoffe, und sicher auch der längeren Ketten, gut verstanden werden können auf Grund der einfachen Annahme, dass es der 5S -Zustand von Kohlenstoff ist, der in erster Linie zur Bindung beiträgt.

4. Additivität der Bindungsenergien, Lokalisierung der Bindungen.

Wenn f_1 , f_2 , f_3 verschwinden würden, dann wäre die Bindungsenergie additiv aus Beiträgen von Paaren von Atomen zusammengesetzt. Hierbei ist auch eine keineswegs vernachlässigbare Abstossung der H-Atome in CH_4 , CH_3 usw. eingeschlossen (evtl. auch eine solche zwischen C und fremden H-Atomen). Ferner muss „Bindungsenergie“ als Dissoziationsenergie in angeregte (5S) C-Atome verstanden werden. $f_1 \dots f_3$ verschwinden aber nur für $\xi = 1$, was ein unwahrscheinlicher Wert ist. Es folgt, dass die Bindungsenergien nicht (und nicht einmal in obigem Sinn) additiv sind.

In vielen Veröffentlichungen werden numerische Werte für „Bindungsenergien“ der C-C-, C-H- usw. Bindung angegeben, unter der Annahme 1. dass diese additiv sind, 2. die Abstossung der H-Atome in CH_4 , $CH_3 \dots$ und jede Wechselwirkung von Nicht-Nachbarn vernachlässigt wird, und 3. dass Bindungsenergie als Dissoziationsenergie in normale C-Atome verstanden wird. Die so definierten Grössen haben offensichtlich keinerlei physikalische Bedeutung, und die empirisch gefundene näherungsweise Additivität dieser Grössen für die einfachen Kohlenwasserstoffe muss zufällig sein. Dies ist auch durch die Tatsache bestätigt, dass die Abtrennungsenergie eines H-Atoms verschieden ist für verschiedene Molekeln und nicht einmal für CH_4 mit einem Viertel der Gesamtdissoziationsenergie zusammenfällt. Für lange Ketten ist natürlich zu erwarten, dass die Gesamtenergie proportional zur Kettenlänge ist, und hier ist Additivität fast selbstverständlich.

Trotzdem enthält unsere Theorie wenigstens näherungsweise gewisse Additivitätseigenschaften. Angenommen, wir substituieren an Stelle eines H-Atoms ein anderes Atom in verschiedenen Molekeln,

dann ändert sich der Wert von je einem der Integrale B und b beträchtlich, z. B. um einen Faktor $2/3$ (um ein Zahlenbeispiel vor Augen zu haben). Dementsprechend ändert sich die Bindungsenergie um einen ziemlichen Betrag, etwa 35 kcal. Additivität würde bedeuten, dass diese Substitutionsenergie in allen Molekeln die gleiche ist. Die Rechnung ist sehr einfach. Tatsächlich stellt sich heraus, dass die Substitutionsenergien für verschiedene Molekeln sich nur sehr wenig unterscheiden; die Differenzen sind höchstens etwa 2 kcal. Obwohl also unsere Theorie wesentlich nicht additiv ist, so ist doch die Abweichung klein, jedenfalls da, wo die Erfahrung die Additivität bestätigt hat (ungefähr so klein, wie es auch der Erfahrung entspricht).

Eng verknüpft mit der Additivität ist die Frage nach der Lokalisierung der Bindungen. Strenge Lokalisierung herrscht nur, wenn nur eine einzige Valenzstruktur existiert. Dies ist für CH_4 , aber für keines der andern betrachteten Molekeln der Fall. Die Spin-Wellenfunktion ist im allgemeinen eine Superposition aller unabhängigen Valenzstrukturen

$$\psi = \sum_{\lambda} c_{\lambda} \varphi_{\lambda}. \quad (9)$$

Die Koeffizienten c_{λ} können leicht aus der in 2. gefundenen Lösung berechnet werden¹⁾. (9) reduziert sich auf ein einziges Glied (nämlich φ_1) wiederum nur dann, wenn $f_1 = f_2 = f_3 = 0$, und dabei ist φ_1 gerade die Valenz-Struktur, die der chemischen Formel entspricht. Im allgemeinen, und gerade für unsere Lösung, sind alle $c_{\lambda} \neq 0$. Bei der Interpretation der c_{λ} ist aber grosse Vorsicht nötig. Die φ_{λ} sind nicht orthogonal zueinander, und folglich schliessen sich auch die verschiedenen Valenzstrukturen nicht gegenseitig aus. $|c_{\lambda}|^2$ ist nicht etwa die Wahrscheinlichkeit, in der Molekel die Struktur φ_{λ} vorzufinden. Diese Wahrscheinlichkeit ist gegeben durch

$$w_{\lambda} = \frac{(\psi \varphi_{\lambda})^2}{\psi^2 \varphi_{\lambda}^2}. \quad (10)$$

Genauer gesagt: w_{λ} ist die Wahrscheinlichkeit, gerade die Struktur φ_{λ} vorzufinden und keine Kombination von Strukturen, die mit φ_{λ} in Widerspruch (d. h. orthogonal zu φ_{λ}) ist. Wenn wir für φ_{λ} der Reihe nach die Strukturen von 2. einsetzen (die sich nicht gegenseitig ausschliessen), so wird die Summe der verschiedenen w_{λ} nicht gleich Eins sein. Selbst wenn eine Struktur vorwiegend vertreten ist, so können andere Strukturen auch noch grosse Wahrscheinlichkeit haben. Z. B. ist für unsere Lösung von C_2H_2

$$\psi = \varphi_1 + 0,165 \varphi_2.$$

Es ist leicht zu verifizieren, dass, wenn $\varphi_1^2 = 1$ normiert ist, $(\varphi_1 \varphi_2) = 4/5$, $\varphi_2^2 = 8/5$. Daraus folgt

$$w_1 = 0,98, \quad w_2 = 0,60.$$

¹⁾ Siehe W. Heitler, Phys. Rev. **38**, 243 (1931), und die Literatur von 1, S. 7.

Es ist befriedigend, dass das w , das der chemischen Formel $H-C\equiv C-H$ entspricht (nämlich w_1), nahezu gleich 1 ist. Dies ist auch der Fall für C_2H_4 und C_2H_6 . Das heisst aber nicht, dass die Wahrscheinlichkeit für eine Struktur wie $\overline{H_3=C=C=H_3}$ (in C_2H_6) klein ist. Tatsächlich ist die Wahrscheinlichkeit dieser Struktur auch nicht viel kleiner als 1.

Die Strukturen, die von der chemischen Formel verschieden sind, tragen auch sehr wesentlich zur Bindungsenergie bei. Wir würden z. B. ganz falsche Resultate bekommen, wenn wir nur die Struktur der chemischen Formel betrachten und den Erwartungswert der Energie hierfür berechnen würden¹⁾. Es würde sich ein krasser Widerspruch zur Erfahrung ergeben.

SUMMARY.

The binding energies of the simple hydrocarbons CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 and certain radicals are calculated under the assumption that only the 5S -state of carbon contributes essentially to the binding. The justification for this procedure is discussed in 1. For the calculation the method of valence structures first developed by *Rumer*, *Weyl* and the present author is used. At first the interaction between non-neighbours is neglected, but the repulsion between the H-atoms in CH_4 , CH_3 , etc. is taken into account. The interaction of these (for the known H-H distances) is known and so is the excitation energy of 5S . Then 4 unknown parameters occur, namely the *Coulomb* and exchange integrals between C and C and between C and H. It turns out, however, that the results depend essentially on 3 parameters only. These are determined from the binding energies of CH_4 , C_2H_2 and C_2H_6 . Two sets of experimental values are considered according to the two possible (as yet undecided) values of the heat of evaporation of diamond of 141 and 170 kcal/mol. After the values of the integrals are fixed the binding energy of C_2H_4 and the dissociation energies $CH_4 \rightarrow CH_3 + H$, $C_2H_2 \rightarrow C_2H + H$ and $C_2H_6 \rightarrow C_2H_5 + H$ can be calculated and compared with the experiments (Table 1). The agreement is excellent, the error is in each case less than 6%. Thus the theory leads to an understanding of the values of the C-C, C=C, C \equiv C bonds and the different dissociation energies required to remove one hydrogen atom. If the interaction of non-neighbours is taken into account, an equally good agreement can be reached provided that certain plausible conditions about this interaction are fulfilled.

¹⁾ Dies wird bei der Methode der lokalisierten Valenzen getan, allerdings in der Näherung (1.), bei der die Elektronen eines Atoms zunächst entkoppelt sind. In diesem Falle ergeben sich vernünftige Resultate. Angesichts unserer Resultate (die auf einer andern Näherung beruhen) scheint es aber unwahrscheinlich, dass die Bindungen auch nur annähernd lokalisiert sind.

The binding energies cannot in general be regarded as consisting of additive contributions due to pairs of atoms and no meaning can be attached to „bond energies“. Nevertheless the theory has certain approximate additivity properties: The energy of substitution of one H by another atom is considered. It is shown that, if, for example this energy is as large as 30–40 kcal, it has almost the same value in all molecules; the differences are less than 2 kcal. The bonds are in general not localized. The probability of different valence-structures is discussed (4.), and it turns out that the structure which corresponds to the chemical formula has always a probability close to unity. However, owing to the non-orthogonality of the structures, other structures also have large probabilities.

Seminar für Theoretische Physik,
Universität Zürich.

3. Über die Konstitution von zwei Polyphosphorylierungsmitteln: hydratisiertes Phosphoroxchlorid und thermisch entwässerte Phosphorsäure

von H. Roux¹⁾, E. Thilo²⁾, H. Grunze²⁾ und M. Viscontini³⁾.

(4. XI. 54.)

Polyphosphorsäureester als Naturstoffe und im besonderen die Coenzyme sind in ihrer Bedeutung erst in den letzten Jahren voll erkannt worden. Damit entstand auch das Interesse, geeignete Polyphosphorylierungsmittel zu finden, die es ermöglichten, diese Verbindungen zu synthetisieren. Hydratisiertes Phosphoroxchlorid und thermisch entwässerte Phosphorsäure haben sich als solche bewährt.

Hydratisiertes Phosphoroxchlorid wurde zum ersten Mal von Roux und Mitarbeitern⁴⁾ zur Polyphosphorylierung verwendet; sie stellten es im Verlaufe von 14 Tagen durch allmählichen Zusatz von 1 Mol Wasser zu 1 Mol frisch destilliertem POCl_3 her. Vor einigen Jahren formulierte einer von uns⁵⁾ die Reaktionen, die zum hydratisierten POCl_3 führen, wie folgt:

¹⁾ Laboratoire de physique de la Faculté de Médecine, Rue Auguste-Blanqui, Marseille.

²⁾ Deutsche Akademie der Wissenschaften, Institut für Anorganische Chemie, Berlin-Adlershof.

³⁾ Chemisches Institut der Universität Zürich.

⁴⁾ H. Roux, Dissertation Marseille 1946; H. Roux, Y. Teyssie & G. Duchesne, Bl. Soc. Chim. biol. **30**, 592, 600 (1948). λ

⁵⁾ M. Viscontini & G. Bonetti, Helv. **34**, 2435 (1951).