

Chemische Bindung und Zustände von Elektronen in Molekülen¹

Von HANS KUHN², Basel

Nachdem HEITLER und LONDON 1927 auf der Grundlage der Quantentheorie eine Deutung für die gegenseitige Bindung der Atome im Wasserstoffmolekül gegeben hatten, gelangten insbesondere SLATER, PAULING, HÜCKEL, HUND, MULLIKEN und LENNARD-JONES zu einer quantenmechanischen Deutung von Valenzwinkel und Bindungszuständen in komplizierteren Molekülen. Die Ergebnisse jener Untersuchungen sind in einer Reihe ausgezeichneten Darstellungen zusammengefasst worden³. In neuerer Zeit haben sich gewisse Gesichtspunkte ergeben, die zu einer Vereinfachung der Betrachtungsweise, insbesondere im Falle der ungesättigten Verbindungen, führen⁴. In teilweiser Anlehnung an diese neueren Gesichtspunkte versuchen wir im nachstehenden, die Frage nach den Zuständen von Elektronen in Molekülen in einer dem Nichtphysiker zugänglichen Form darzustellen; aus dem letzteren Grund geben wir in den ersten Abschnitten einige Grundbegriffe der Quantentheorie wieder.

Bekanntlich kann auf Grund der *klassischen Mechanik* das dynamische Verhalten makroskopischer Körper erklärt, das heisst auf gewisse nicht näher begründbare Annahmen, die Postulate der klassischen Mechanik, zurückgeführt werden. In entsprechender Weise kann auf Grund der *Quantentheorie* das Zustandekommen und die Eigenschaften der uns bekannten Atome und Moleküle im Prinzip erklärt, das heisst auf die wenigen Postulate dieser Theorie zurückgeführt werden.

Bei Anwendungen der *klassischen Mechanik* auf kompliziertere Systeme treten schon Schwierigkeiten mathematischer Art auf. Beispielsweise lässt sich das hydrodynamische Verhalten der einzelnen Teile einer strömenden Flüssigkeit auf Grund der Postulate der klassischen Mechanik nicht exakt ermitteln, da die auftretenden mathematischen Probleme nicht überbrückt werden können. Erst unter Herbeiziehung von plau-

sibel erscheinenden, jedoch nicht exakt gültigen, vereinfachenden Annahmen (Modellvorstellungen) gelingt es, eine ungefähre Beschreibung des tatsächlichen Sachverhalts zu gewinnen. Eine ganz entsprechende Situation wird bei Anwendungen der *Quantentheorie* zur Ermittlung der Zustände von Elektronen in Molekülen angetroffen, und man gewinnt daher nur ein rohes Bild über diese Zustände.

In den Abschnitten 3, 5, 6 und 7 wird veranschaulicht, wie man zu einem solchen Bild gelangen kann. In den Abschnitten 1, 2 und 4 werden die Begriffe betrachtet, in welchen die für das folgende wichtigen Postulate der Quantentheorie enthalten sind. Es sind dies die Begriffe der *Wellen-Partikel-Dualität* von Elektronen, des *Variationsprinzips*, des *Pauli-Prinzips* und der *Orthogonalitätsrelation*¹.

1. Wellen-Partikel-Dualität der Elektronen

a) *Laufende Elektronenwellen*. Die Wellen-Partikel-Dualität stellt eine erstaunliche Eigenschaft der Materie, speziell der Elektronen, dar. Ein Elektron ist seit Ende des letzten Jahrhunderts als Partikel bekannt, das heisst, eine Vielfalt von Versuchsergebnissen konnte dadurch gedeutet werden, dass man die Existenz von Teilchen ganz bestimmter Masse

$$m = 9,107 \cdot 10^{-28} \text{ g}$$

und ganz bestimmter elektrischer Ladung

$$e_0 = 4,802 \cdot 10^{-10} \text{ abs. el. st. E.}$$

voraussetzte, die sich nach den Gesetzen der klassischen Mechanik verhalten, also so, wie es an makroskopischen Körpern beobachtet worden war. Solche Elektronen können aus einer Elektronenquelle mit ganz bestimmter Geschwindigkeit v ausgeschossen werden. (Die Elektronenquelle kann etwa aus einem Glühdraht

¹ Nach einem Vortrag, gehalten vor der Chemischen Gesellschaft in Zürich am 30. Januar 1952.

² Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel.

³ H. EYRING, J. WALTER und G. E. KIMBALL, *Quantum Chemistry* (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1944). – L. PAULING und E. B. WILSON, *Introduction to Quantum Mechanics* (McGraw-Hill Book Cie. Inc., New York, 1935). – E. HÜCKEL, *Z. Elektrochem.* 43, 752, 827 (1937). – W. HEITLER, *Elementary Wave Mechanics* (Clarendon Press, Oxford, 1945). – C. A. COULSON, *Quarterly Rev.* 1, 144 (1947).

⁴ Näheres hierüber siehe unten, Abschnitte 6 und 7.

¹ Üblicherweise werden die Schrödinger-Gleichung nebst Hilfsannahmen und das Pauli-Prinzip als Postulate der Quantentheorie vorgegeben; das Variationsprinzip und die Orthogonalitätsrelation erscheinen dann als Theoreme. In der hier gegebenen elementaren Darstellung haben wir es vorgezogen, auf die direkte Einführung der Schrödinger-Gleichung zu verzichten und das Variationsprinzip und die Orthogonalitätsrelation neben dem Pauliprinzip als Postulate vorzugeben.

bestehen, von welchem die Elektronen verdampft werden, und einer Beschleunigungsvorrichtung, mit der sie durch ein elektrisches Feld auf eine bestimmte Geschwindigkeit gebracht werden.) Die von einer Elektronenquelle Q ausgeschossenen Elektronen kann man auf eine Photoplatte S aufprallen lassen, wo das Auftreffen jedes einzelnen Elektrons durch die Schwärzung, welche an der Einschußstelle auftritt, registriert werden kann, oder auf einen Fluoreszenzschirm, auf welchem die Einschußstelle durch einen Lichtblitz sichtbar wird.

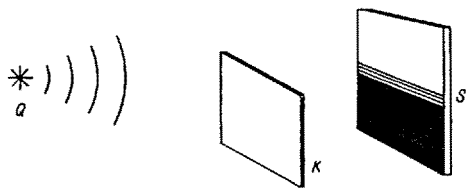


Abb. 1. Beugung von Elektronenwellen an einer Kante.

Wird nun ein für Elektronen undurchlässiger Körper K zwischen Elektronenquelle Q und Schirm S eingeschoben, so entsteht auf dem Schirm ein Schattenriss, wie dies für geradlinig sich fortpflanzende Geschosse zu erwarten ist. Führt man aber diesen Versuch sehr sorgfältig durch¹, indem man sich bemüht, die Ausdehnung der Elektronenquelle genügend klein zu bemessen, so beobachtet man, dass der Schattenrand nicht scharf ist, wie es für Elektronenteilchen, die, ähnlich Gewehrkegeln, den Gesetzen der klassischen Mechanik folgen, erwartet werden müsste. Vielmehr treten parallel zum Schattenrand helle und dunkle Streifen auf (Abb. 1), also Zonen, wo die Elektronen häufiger auftreffen, und andere Stellen, wo sie seltener hingelangen.

Eine ganz entsprechende Erscheinung stellt man fest, wenn man den analogen Versuch mit Wellen durchführt, die an der Stelle Q erzeugt und durch den Damm K gestört werden. Es entstehen hinter dem Damm Zonen, wo sich die Wellen gegenseitig durch Interferenz abschwächen, andere Stellen, wo sie sich verstärken. Die beschriebenen Streifen müssen also als Interferenzerscheinung gedeutet werden, eine Erscheinung, wie sie für alle Arten von Wellen, zum Beispiel Oberflächewellen von Wasser, charakteristisch ist. Eine Reihe weiterer Versuche von DAVISSON, GERMER und THOMSON¹, die zeitlich früher als der beschriebene Versuch durchgeführt wurden, fielen analog aus wie dieser. Auf Grund dieser experimentellen Ergebnisse gelangte man zu der Überzeugung, dass den Elektronen, neben ihrer Partikelnatur, Wellennatur zuzuschreiben sei. Es kann zwar immer nur das Auftreffen von Elektronenteilchen registriert werden; um zu einer Deutung für das Auftreten des Interferenzbildes zu gelangen, das auf dem Fluoreszenzschirm beobachtet wird, muss aber

angenommen werden, dass von der Elektronenquelle Elektronenwellen ausgehen. Diese Elektronenwellen bestimmen die Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein ausgesandtes Elektron an einer herausgegriffenen Stelle des Schirms als Teilchen registriert werden kann. Um das Interferenzbild quantitativ zu deuten, haben wir der Materiewelle eine Wellenlänge

$$\lambda = \frac{h}{m v} \quad (\text{de Broglie-Wellenlänge}) \quad (1)$$

zuzuschreiben und ferner die Annahme zugrunde zu legen, dass die Wahrscheinlichkeit, ein Elektron an einer herausgegriffenen Stelle des Schirms zu finden, proportional dem Quadrat der Amplitude der so postulierten Elektronenwelle ist. Die in (1) auftretende Grösse h , das Plancksche Wirkungsquantum, ist eine Naturkonstante, die den Wert $6,624 \cdot 10^{-27}$ erg · s besitzt; m und v sind, wie erwähnt, Masse und Geschwindigkeit des Elektrons.

b) *Stehende Elektronenwellen.* In Atomen und Molekülen bilden sich nicht wie in dem beschriebenen Versuch laufende, sondern stehende Elektronenwellen aus, deren Eigenschaften im folgenden betrachtet werden sollen. Um einen besseren Überblick über die komplizierteren Elektronenzustände in Molekülen zu erhalten, seien vorerst die Eigenschaften von stehenden Elektronenwellen einfacherer Art betrachtet, wie sie sich etwa zwischen parallelen Wänden oder im Innern von Kästen ausbilden.

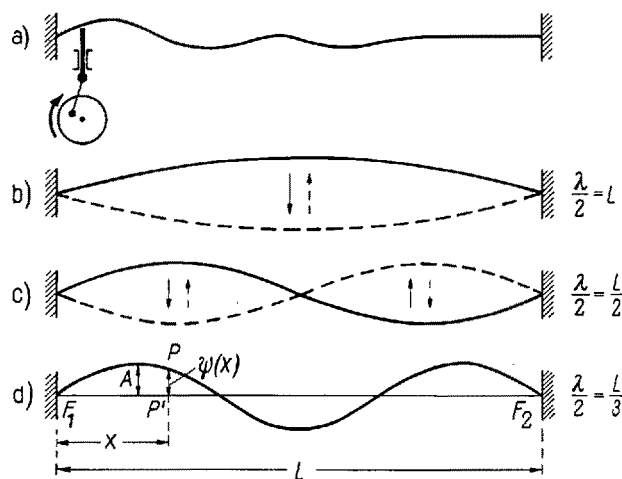


Abb. 2. Ausbildung stehender Wellen entlang einer gespannten Saite.

Die Eigenschaften stehender Wellen kann man sich etwa an Hand der Schwingungszustände einer gespannten Saite vergegenwärtigen. Werden an einer Saite periodische Störungen hervorgebracht (Abb. 2a), so bilden sich laufende Wellen aus, die an den Enden reflektiert werden. Im allgemeinen stören sich Primärwelle und reflektierte Wellen, und nur bei Erregung mit ganz bestimmten Frequenzen verstärken sie sich unter Ausbildung stehender Wellen. Solche stehenden

¹ H. BOERSCH, Phys. Z. 44, 202 (1943). – Näheres über Elektroneninterferenzen siehe M. VON LAUE, *Materiewellen und ihre Interferenzen* (Akademischer Verlag Becker und Erler, Leipzig 1944).

Wellen stellen sich ein, wenn die halbe Wellenlänge $\lambda/2$ (Strecke zwischen zwei aufeinanderfolgenden Knoten) entweder gleich der Länge L der Saite (Abb. 2b) oder gleich $L/2$ (Abb. 2c) oder gleich $L/3$ (Abb. 2d) oder allgemein gleich L/n ist, wobei n eine ganze Zahl darstellt. Die Wellenlänge λ ist also im Falle stationärer Schwingungszustände der Saite gegeben durch die Beziehung

$$\lambda = \frac{2L}{n} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2)$$

Die Schwingungsamplitude $\psi(x)$ eines Punktes P (Abb. 2d) der Saite, dessen Gleichgewichtslage P' in einem Abstände x vom Fixpunkt F_1 liegt, ist gleich

$$\psi(x) = A \sin \pi \frac{x}{L} n \quad (3)$$

(A = Maximalamplitude in der Mitte eines Wellenbauches).

Betrachten wir nun ein Elektron, das sich zwischen zwei parallelen Wänden befindet und sich senkrecht auf die Wände zu bewegt. Die zugehörige Materiewelle wird an den Wänden reflektiert. Wie bei der schwingenden Saite tritt nur bei ganz bestimmten Wellenlängen Verstärkung von Primärwelle und reflektierten Wellen unter Ausbildung stehender Wellen ein. Nur solche Zustände des betrachteten Elektrons können sich aufrechterhalten, bei welchen sich stehende Wellen ausbilden. Die Elektronenwellenlänge kann also nicht beliebige Beträge annehmen, sondern nur Beträge, die der Bedingung (2) genügen, worin nun L den Abstand der beiden Wände darstellt. Da andererseits die Geschwindigkeit v des Elektrons mit der Wellenlänge λ durch die Beziehung (1) verknüpft ist, folgt, dass v nicht beliebige, sondern nur die durch Gleichsetzen von (1) und (2) sich ergebenden Werte

$$v = \frac{h}{m\lambda} = \frac{h}{m(2L/n)} = \frac{hn}{2mL}$$

annehmen kann. Die kinetische Energie des Elektrons besitzt demgemäss die ganz bestimmten Werte

$$E_{Kin} = \frac{m}{2} v^2 = \frac{m}{2} \left(\frac{hn}{2mL} \right)^2 = \frac{h^2 n^2}{8mL^2} \quad (4)$$

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

Denken wir uns nun ein Elektron, das im *Innern* eines Würfels der Kantenlänge L eingeschlossen sei und das sich in beliebiger Richtung bewege. Die zugehörige Elektronenwelle wird in diesem Fall an sechs Wänden reflektiert. Wie im oben betrachteten System werden sich nur unter ganz bestimmten Bedingungen stehende Wellen einstellen, das heisst, die Geschwindigkeit und damit die kinetische Energie des Elektrons kann nur ganz bestimmte Werte annehmen. Die Komponente der Materiewelle in jeder der drei Kantenrichtungen des Würfels wird wie im Falle der stehenden Wellen

der Saite durch Gleichung (2) beschränkt und analog zu (4) wird

$$E_{Kin} = \frac{h^2}{8mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (5)$$

$$n_x = 1, 2, 3, \dots; n_y = 1, 2, 3, \dots; n_z = 1, 2, 3, \dots$$

(Elektron in würfelförmigem Hohlraum).

Nach Gleichung (5) kann das Elektron nicht die Energie Null annehmen; ein ruhendes Elektron im betrachteten Kasten kann also nicht existieren. Im energieärmsten Quantenzustand, in welchem nach Gleichung (5) das Elektron die kinetische Energie

$$\frac{h^2}{8mL^2} (1^2 + 1^2 + 1^2) = \frac{3h^2}{8mL^2}$$

besitzt, ist in jeder Kantenrichtung des Würfels eine Halbwelle ausgebildet (Abb. 3a). Die Amplitude der Materiewelle ist an der Kastenwand überall Null; in der Mitte des Kastens erreicht sie ihr Maximum. Nun ist nach Abschnitt 1a die Amplitude der Materiewelle ein Mass für die Häufigkeit, mit welcher das Elektron an der betreffenden Stelle angetroffen wird, indem das Quadrat dieser Amplitude der Aufenthaltswahrscheinlichkeit an jener Stelle proportional ist.

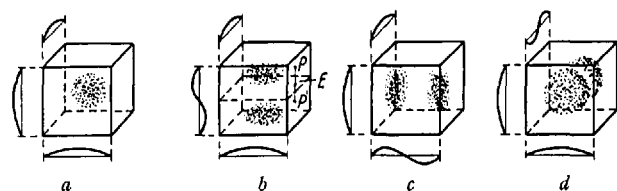


Abb. 3. Elektron in würfelförmigem Hohlraum. a energieärmster Quantenzustand. In jeder Kantenrichtung ist eine halbe Elektronenwelle zwischen gegenüberliegenden Kastenwänden ausgebildet. Aufenthaltswahrscheinlichkeit am grössten in der Mitte des Hohlraums. b, c und d zweitenergieärmste Quantenzustände. In zwei Kantenrichtungen sind Halbwellen, in der dritten Kantenrichtung ist eine ganze Welle zwischen gegenüberliegenden Kastenwänden ausgebildet. Es sind zwei Anhäufungsstellen der Elektronenwolke im Würfelinnern vorhanden.

Denken wir uns ein rechtwinkliges (x, y, z) -Koordinatensystem gelegt, dessen Ursprung in einer Ecke des Würfels liegt und dessen Achsen die Richtungen der Würfelkanten besitzen, und bezeichnen wir ferner mit $\psi(x, y, z)$ die Wellenfunktion (Schrödinger-Funktion) des Elektrons, das heisst die Funktion, welche die Amplitude der Materiewelle in Abhängigkeit vom Orte darstellt. Nach Abschnitt 1a ist die Wahrscheinlichkeit dW das Elektron in einem an der Stelle x, y, z liegenden Volumenelement der Grösse $d\Omega$ zu finden, proportional $[\psi(x, y, z)]^2$ und ferner proportional der Grösse $d\Omega$ dieses Volumenelements. Die *Wahrscheinlichkeitsdichte* $\rho = dW/d\Omega$, das heisst die Wahrscheinlichkeit, das Elektron in einem an der Stelle x, y, z gelegenen Volumen der Grösse Eins zu finden, ist daher proportional $[\psi(x, y, z)]^2$. In Abbildung 3a ist durch Punktschraffierung die Wahrscheinlichkeitsdichte ρ des betrachteten Elektrons in Abhängigkeit vom Ort (die

«Wolke» des Elektrons) veranschaulicht. Man erkennt aus der Abbildung, dass ϱ in der Würfelmitte am grössten ist und gegen den Rand hin allmählich abnimmt.

Im nächstenergiereicheren Quantenzustand, den das Elektron annehmen kann, ist die kinetische Energie (5) gleich

$$\frac{h^2}{8 m L^2} (1^2 + 1^2 + 2^2) = \frac{6 h^2}{8 m L^2},$$

also doppelt so gross wie im betrachteten energieärmsten Zustand. Wie dort stellen sich in zwei Kantenrichtungen Halbwellen zwischen gegenüberliegenden Kastenwänden ein; in der dritten Kantenrichtung ist dagegen eine ganze Welle ausgebildet. Es treten im Kasteninnern zwei Stellen auf, wo ψ^2 ein Maximum erreicht; demgemäss sind zwei Anhäufungsstellen der Elektronenwolke, das heisst zwei Gebiete mit besonders grosser Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons, vorhanden. Es sind drei Zustände dieser Art möglich (Abb. 3b, c, d), je nachdem ob die ganze Welle in einer ersten, zweiten oder der dritten Kantenrichtung des Würfels ausgebildet ist. Weitere, noch energiereichere Quantenzustände stellen sich ein, wenn in einer Kantenrichtung eine Halbwelle, in den beiden andern Kantenrichtungen dagegen ganze Wellen ausgebildet sind usw.

Allgemein ist im Falle eines Elektrons, das sich im Zustand mit den Quantenzahlen n_x, n_y, n_z [Gl. (5)] befindet, die Wellenfunktion analog zu (3) gegeben durch die Beziehung

$$\psi(x, y, z) = A \left(\sin \pi \frac{x}{L} n_x \right) \left(\sin \pi \frac{y}{L} n_y \right) \left(\sin \pi \frac{z}{L} n_z \right). \quad (6)$$

Die Wahrscheinlichkeitsdichte ϱ ist, wie gesagt, proportional ψ^2 und genügt zudem der Bedingung, dass die Wahrscheinlichkeit

$$\int_{\text{Raum}} \varrho d\Omega,$$

das Elektron irgendwo im Raum zu finden, gleich der Sicherheit, also gleich 1, ist. Es folgt daraus sowie auf Grund von (6):

$$\varrho = \frac{8}{L^3} \left(\sin \pi \frac{x}{L} n_x \right)^2 \left(\sin \pi \frac{y}{L} n_y \right)^2 \left(\sin \pi \frac{z}{L} n_z \right)^2. \quad (7)$$

Die Ausdrücke (6) und (7) beziehen sich auf das Gebiet innerhalb des Würfels; ausserhalb desselben sind ψ und ϱ gleich Null.

Man kann zeigen, dass zwischen zwei Wellenfunktionen ψ , die zu verschiedenen Quantenzuständen gehören, sich also in den Werten der Quantenzahlen n_x, n_y, n_z [Gl. (6)] unterscheiden, eine wichtige Beziehung, die *Orthogonalitätsrelation*, besteht, auf die wir in Abschnitt 4 zurückkommen werden. Bezeichnen wir die beiden Wellenfunktionen mit

$$\psi_{n_{x_1} n_{y_1} n_{z_1}} \quad \text{bzw.} \quad \psi_{n_{x_2} n_{y_2} n_{z_2}},$$

so sagt die Orthogonalitätsrelation aus, dass das Integral

$$\int_{\text{Raum}} \psi_{n_{x_1} n_{y_1} n_{z_1}} \psi_{n_{x_2} n_{y_2} n_{z_2}} d\Omega$$

den Wert Null besitze.

Man kann sich leicht überlegen, dass beispielsweise zwischen den Wellenfunktionen ψ_{111} bzw. ψ_{112} der Zustände in Abbildung 3a bzw. 3b die Orthogonalitätsrelation erfüllt ist. Betrachten wir einen Punkt P (Abb. 3b) im Innern des Würfels und gleichzeitig einen Punkt P' , der nach Spiegelung von P an der Knotenebene E der Wellenfunktion ψ_{112} erreicht wird. Die Funktion ψ_{111} (Abb. 3a) ist in den Punkten P und P' je gleich gross; die Funktion ψ_{112} besitzt im Punkt P denselben Absolutwert, aber entgegengesetztes Vorzeichen wie im Punkte P' . Das Produkt $\psi_{111} \psi_{112}$ ist daher ebenfalls an den Stellen P und P' dem absoluten Wert nach je gleich gross, dem Vorzeichen nach verschieden. Der Beitrag, der von einem an der Stelle P liegenden Volumenelement zum Integral

$$\int_{\text{Raum}} \psi_{111} \psi_{112} d\Omega$$

beigesteuert wird, ist also gleich dem Beitrag mit anderem Vorzeichen, der von einem gleich grossen, an der Stelle P' liegenden Volumenelement geliefert wird; die beiden Anteile kompensieren sich also gegenseitig. Entsprechendes gilt für die Beiträge sämtlicher andern Volumenelemente im Würfelinnern, so dass die Summe dieser Beiträge, das heisst das Integral

$$\int_{\text{Raum}} \psi_{111} \psi_{112} d\Omega$$

ebenfalls den Wert Null besitzen muss.

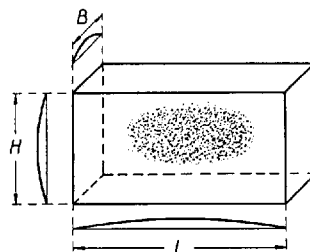


Abb. 4. Elektron im Innern eines quaderförmigen Hohlraums. Energieärmster Quantenzustand.

Ganz analoge Quantenzustände stellen sich im Innern eines quaderförmigen Hohlraums ein. In Abbildung 4 ist der energieärmste Zustand angedeutet, der sich in einem solchen Fall ergibt. Die Energie der verschiedenen Zustände ist durch die zu (5) analoge Beziehung

$$E_{Kin} = \frac{h^2}{8 m} \left(\frac{n_L^2}{L^2} + \frac{n_B^2}{B^2} + \frac{n_H^2}{H^2} \right) \quad (8)$$

$$n_L = 1, 2, 3, \dots; \quad n_B = 1, 2, 3, \dots; \quad n_H = 1, 2, 3, \dots$$

(Elektron in quaderförmigem Hohlraum)

gegeben. Darin stellen L, B und H Länge, Breite und Höhe des Quaderkastens dar.

2. Variationsmethode, erläutert am Beispiel des Wasserstoffatoms

a) *Problemstellung.* Die im folgenden zu betrachtende Variationsmethode stellt ein Näherungsverfahren dar, das bei praktisch genommen allen Anwendungen der Quantentheorie auf chemische Probleme benützt werden muss. Das Wesen dieser Methode kann man sich am Beispiel des besonders einfach gebauten Wasser-

stoffatoms veranschaulichen. Dieses Atom besteht aus einem schweren, positiv elektrisch geladenen Proton und dem leichten Elektron, das sich im Coulombschen Anziehungsfeld des Protons befindet, sich also offenbar in der Umgebung des Protons aufhält.

Die Wellenfunktion ψ des Elektrons des Wasserstoffatoms im Normalzustand bzw. die durch diese Wellenfunktion bestimmte Gestalt ϱ der Elektronenwolke ist auf Grund des vorangehenden zunächst völlig unbekannt. Man könnte sich denken, dass die Wolke dieses Elektrons eine frei nach Phantasie gewählte einfachere oder kompliziertere Gestalt (beispielsweise eine der in Abbildung 5 angedeuteten, vollständig willkürlich angenommenen Gestalten *a* bis *g*) aufweist.

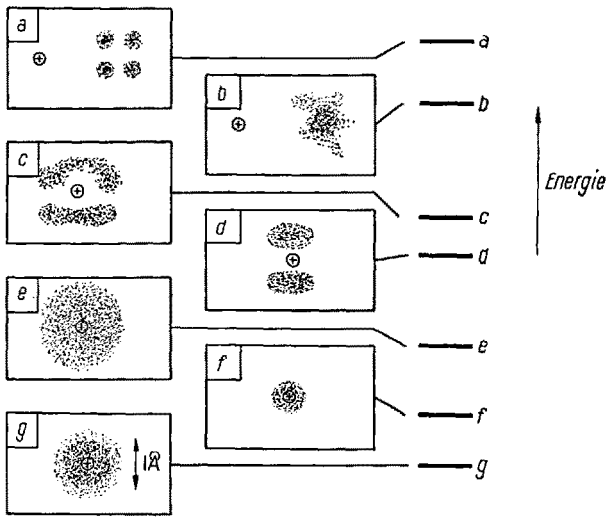


Abb. 5. Zur Erläuterung der Variationsmethode am Beispiel des Wasserstoffatoms. *a* bis *f* Verschiedene Phantasiewolken (Testfunktionen). *g* Tatsächlich physikalisch realisierte Wolke des Elektrons. – Jedem Phantasiesystem sowie dem tatsächlich verwirklichten System ist eine durch die Gestalt der Elektronenwolke bestimmte Energie zuzuordnen (Energieniveaus *a* bis *g*). Je weniger sich das angenommene System vom tatsächlich realisierten Wasserstoffatom unterscheidet (das heisst, je ähnlicher die fiktive Elektronenwolke der tatsächlich verwirklichten Wolke ist), um so kleiner ist die dem System zuzuschreibende Energie. Dem physikalisch realisierten System *g* ist von allen denkbaren Systemen die kleinste Energie zuzuordnen (Energieniveau *g* liegt tiefer als Niveaus *a* bis *f*).

Es wäre nun von Interesse, ein Kriterium zu besitzen, welches erlauben würde, aus einer Anzahl solcher Phantasiedichtefunktionen (*Testfunktionen*) diejenige herauszufinden, die sich unter den betrachteten am wenigsten von der tatsächlich verwirklichten Dichtefunktion ϱ der Elektronenwolke des Wasserstoffatoms unterscheidet. Bei Kenntnis eines solchen Kriteriums könnte in der folgenden Weise eine brauchbare Näherung für die tatsächlich physikalisch realisierte Dichtefunktion ϱ gefunden werden: Man würde eine genügend grosse Anzahl möglichst geschickt gewählter Testfunktionen betrachten und könnte dann auf Grund dieses Kriteriums entscheiden, welche der ins Auge gefassten Testfunktionen die geeignetste sei; die so auserlesene Testfunktion würde sich dann offenbar nicht wesent-

lich von der tatsächlich realisierten Dichtefunktion ϱ des Elektrons unterscheiden. Die Quantentheorie liefert nun ein solches Kriterium im Variationsprinzip, der zweiten der eingangs erwähnten Grundannahmen dieser Theorie. Das angedeutete Vorgehen zur Auffindung einer brauchbaren Näherung der Dichtefunktion ϱ bezeichnet man als die Variationsmethode.

b) *Energie eines fiktiven Elektronenzustandes.* Im Fall jeder frei nach Phantasie gewählten Testfunktion kann die Energie ermittelt werden, die wir dem System zuzuordnen hätten, wenn die Wahrscheinlichkeitsdichtewolke des Elektrons tatsächlich die Gestalt besitzen würde, welche durch die gewählte Testfunktion vorgeschrieben wird. Die einem solchen Phantasiesystem zuzuordnende Energie setzt sich aus potentieller und kinetischer Energie zusammen. Die potentielle Energie des Elektrons im Anziehungsfeld des Kerns ist nach dem Coulombschen Gesetz im Mittel gleich

$$E_{pot} = -e_0^2 \overline{(1/r)} = -e_0^2 \int (1/r) \varrho \, d\Omega, \quad (9)$$

Raum

wobei $\overline{1/r}$ den Mittelwert des reziproken Wertes des Abstandes r des Elektrons vom Kern darstellt. $\overline{1/r}$ und damit E_{pot} ist durch die Gestalt der fiktiven Elektronenwolke bestimmt. Die mittlere kinetische Energie E_{kin} , die man dem Elektron in einem fiktiven Zustand zuzuschreiben hat, kann ebenfalls angegeben werden. Sie ist um so grösser, je kompakter die angenommene Elektronenwolke gestaltet ist. Dies erkennt man leicht im Spezialfall einer Testfunktion gemäss Abbildung 3. Die kinetische Energie, welche in diesem Fall durch Gleichung (5) gegeben ist, wird um so grösser, je kleiner die Elektronenwellenlänge ist, je geringer also die Abmessungen der Anhäufungsgebiete der Elektronenwolke sind¹.

Die so ermittelte Gesamtenergie $E_{pot} + E_{kin}$ ist im Falle der Systeme *a* bis *g* (Abb. 5) schematisch angedeutet (Energieniveaus *a* bis *g*). Wird der Energiemassstab so gewählt, dass einem System, bestehend aus Atomkern und weit davon entfernt gedachtem ruhendem Elektron, die Energie Null zuzuschreiben ist, so besitzt beispielsweise das fiktive System *a* positive Energie: Das Elektron befindet sich in grosser Entfernung vom Kern und die potentielle Energie ist daher nahezu Null; wir haben dem System dagegen noch eine gewisse positive kinetische Energie zuzuschreiben, deren Betrag um so grösser ist, je kompakter die angenommene Elektronenwolke ist. Den Systemen *e*, *f* und *g* haben wir dann negative Gesamtenergie zuzuschreiben, wenn wir annehmen, dass sich das Anhäufungsgebiet der Elektronenwolke im ersten Fall über etwa 2 Å, im

¹ Das einfache Postulat (1), das zur Ermittlung der kinetischen Energie des betrachteten fiktiven Elektronenzustandes verwendet wurde, bezieht sich auf den Spezialfall einer Kastentestfunktion. Im Falle anderer Testfunktionen ist ein verallgemeinertes Postulat zulegen, auf dessen Wiedergabe hier verzichtet wird, da im folgenden fast ausschliesslich Kastentestfunktionen in Betracht gezogen werden.

zweiten Fall über etwa $0,5 \text{ \AA}$ und im dritten Fall über etwa 1 \AA erstreckt: In allen drei Fällen befindet sich das Elektron im Mittel in Kernnähe; die potentielle Energie E_{pot} ist also gemäss Gleichung (9) negativ; den grössten (das heisst am schwächsten negativen) Wert besitzt sie bei e ; beim Übergang von e nach g und weiter nach f , das heisst mit abnehmender Ausdehnung der Elektronenwolke, nimmt E_{pot} weiterhin ab. Die kinetische Energie E_{kin} wächst dagegen mit zunehmender Verkleinerung der Elektronenwolke, also beim Übergang von e nach g und weiter nach f , an. Die Gesamtenergie $E_{\text{pot}} + E_{\text{kin}}$ besitzt im Falle des Systems g den kleinsten Wert; bei e ist die kinetische Energie zwar klein, die potentielle Energie aber nur schwach negativ; beim Übergang von e nach g fällt die potentielle Energie stark ab, die kinetische Energie nimmt nur wenig zu, und damit sinkt die Gesamtenergie; schreiten wir dagegen weiter von g nach f , so fällt zwar die potentielle Energie weiterhin ab, die kinetische Energie nimmt aber in verstärktem Masse zu, so dass die Gesamtenergie nunmehr anwächst [nach Gl. (5) wächst nämlich E_{kin} umgekehrt proportional L^2 und damit umgekehrt proportional dem Durchmesser des Anhäufungsgebiets der Elektronenwolke an, während E_{pot} nach Gl. (9) nur umgekehrt proportional der ersten Potenz dieses Durchmessers abfällt].

c) *Variationsprinzip.* Das Variationsprinzip der Wellenmechanik sagt nun aus, dass *unter allen denkbaren Testfunktionen die tatsächlich physikalisch realisierte Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion ϱ dadurch ausgezeichnet ist, dass dieser Funktion der kleinste Wert der Gesamtenergie $E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}}$ zugeordnet werden muss.*

Je kleiner also die Energie ist, die wir einem Phantasiesystem zuzuschreiben haben, um so weniger wird sich dieses Phantasiesystem vom tatsächlich verwirklichten System unterscheiden. Unter den in Abbildung 5 angedeuteten Systemen wird also g dem physikalisch realisierten System des Wasserstoffatoms im Normalzustand am ähnlichsten sein.

Das Variationsprinzip stellt demgemäss ein Ökonomieprinzip dar, das den andern Ökonomieprinzipien, etwa dem bekannten Fermatschen Prinzip, an die Seite zu stellen ist. Nach dem Fermatschen Prinzip der geometrischen Optik schlägt ein Lichtstrahl, der von einem Punkt A nach Durchlaufen eines homogenen Mediums zu einem Punkt B gelangt, von allen an sich denkbaren Wegen den optisch kürzesten Weg, in diesem Fall die geradlinige Verbindungsstrecke der beiden Punkte, ein. Je kürzer ein versuchsweise angenommener Weg ist, um so weniger wird er sich vom tatsächlich eingeschlagenen Weg unterscheiden. Dem optischen Weg im Fermatschen Prinzip entspricht die Energie im Variationsprinzip: Genau wie der Lichtstrahl den kürzesten Weg einschlägt, wird von der Natur diejenige Wahrscheinlichkeitsdichtewolke verwirklicht, welche dem Zustand entspricht, bei dem das Elektron den kleinsten Wert der Energie annehmen kann.

Im Spezialfall des Wasserstoffatoms lässt sich nicht nur das Problem lösen, aus einer beschränkten Zahl ins Auge gefasster Funktionen die als Testfunktion am besten geeignete zu erkennen; vielmehr gelingt es hier, aus der Gesamtheit aller denkbaren Testfunktionen diejenige herauszufinden, welcher der kleinste Wert der Energie zuzuordnen ist und die daher nach dem Variationsprinzip die tatsächlich verwirklichte Dichtefunktion ϱ darstellt. Bekanntlich ist¹

$$\varrho = \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-\frac{2r}{a_0}}, \quad a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 m e_0^2} = 0,529 \cdot 10^{-8} \text{ cm}, \quad (10)$$

wobei r den Abstand des Elektrons vom Kern darstellt. Die gemäss (10) sich ergebende, kugelsymmetrisch den Kern umhüllende Elektronenwolke wird durch Wolke g (Abb. 5) näherungsweise wiedergegeben.

d) *Kastentestfunktion des Elektrons des Wasserstoffatoms.* Das erwähnte Problem, aus der Gesamtheit aller denkbaren Testfunktionen diejenige herauszufinden, welche dem kleinsten Wert der Energie entspricht, ist im Falle des Wasserstoffatoms unschwer zu behandeln, führt aber bei der Übertragung auf komplizierter gebaute Systeme, wie Moleküle, auf grosse Schwierigkeiten. In diesen letzteren Fällen ist man daher praktisch darauf angewiesen, aus einer beschränkten Zahl von Testfunktionen die geeignetste herauszufinden, von welcher man offenbar dann annehmen darf, dass sie eine mehr oder weniger gute Näherung für die tatsächlich verwirklichte Dichtefunktion darstellt. Im folgenden soll dieses für die Behandlungsweise von Molekülen charakteristische Vorgehen am Beispiel des Wasserstoffatoms veranschaulicht werden, wobei wir das Ergebnis (10) als unbekannt voraussetzen wollen.

Man wird dann zunächst auf Grund qualitativer Erwägungen schliessen, dass die Wolke des Elektrons des Wasserstoffatoms den Kern umhüllt, also eine Gestalt gemäss den Abbildungen 5 e , f oder g besitzen wird. Als einfache Testfunktion können wir nun offenbar die Funktion in Abbildung 3 a (Kastentestfunktion) verwenden und annehmen, dass der Kern in der Würfelmitte sitzt. Da die Wolke in Abbildung 3 a analoge Gestalt besitzt wie die Wolken in den Abbildungen 5 e , f , g , wird durch diese Testfunktion der besagten qualitativen Erwägung Rechnung getragen, und zudem kann auf Grund der Beziehungen (5), (7) und (9) die Energie in Abhängigkeit vom Parameter L leicht angegeben werden. Es kann nun L so lange variiert werden, bis die Gesamtenergie zu einem Minimum wird, was beim Wert $L = 3,8 \text{ \AA}$ erreicht wird².

Die so festgelegte Kastentestfunktion (Abb. 6 a) stellt eine für rohe Betrachtungen ausreichende Näherung für die tatsächlich verwirklichte Dichtefunktion (10) des Elektrons des Wasserstoffatoms dar. Die zugehörige Energie ist von ähnlicher Grösse, wie sie dem Wasser-

¹ Siehe Note 3, p. 41.

² H. KUHN und W. HUBER, *Helv. chim. Acta* 35, 1155 (1952).

stoffatom in Wirklichkeit zuzuschreiben ist. Genauer gesagt ergibt sich die Ionisierungsenergie, das heisst die Energie, die aufgewendet werden muss, um das Elektron vom Atom abzulösen, zu etwa $3/5$ des tatsächlich vorhandenen Werts.

Man hat also auf diesem Wege *ein rohes Modell* des Wasserstoffatoms erhalten. Modelle von ähnlichem Approximationsgrad lassen sich im Falle einfacherer oder komplizierterer Moleküle gewinnen. Allein im Falle der zwei einfachsten aller Moleküle (des Wasserstoffmoleküls und des Wasserstoffmoleküls) gelingt eine praktisch vollständig exakte quantenmechanische Behandlung¹. Im folgenden begnügen wir uns mit einer sehr rohen Betrachtung dieser beiden Fälle; aus Einfachheitsgründen verwenden wir, wie im vorangehenden bei der Besprechung des Wasserstoffatoms, gewöhnliche Kastentestfunktionen.

3. Chemische Bindung im Wasserstoffmolekülion und im Wasserstoffmolekül

Die Gesichtspunkte, welche für das Zustandekommen einer chemischen Bindung zwischen gleichartigen oder ähnlichen Atomen wesentlich sind, lassen sich an der einfachsten aller bekannten Verbindungen, am Wasserstoffmolekülion, veranschaulichen. Dieses Gebilde besteht aus zwei Wasserstoffkernen, die durch ein einzelnes Elektron aneinandergeknüpft sind. Das Elektron steht im Coulombschen Anziehungsfeld beider Kerne, und seine Aufenthaltswahrscheinlichkeit wird daher in der Umgebung der Kerne am grössten sein. Die Elektronenwolke wird also offenbar die beiden Kerne umhüllen.

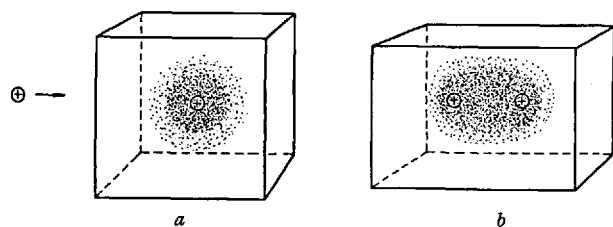


Abb. 6. a System, bestehend aus Wasserstoffatom und davon isoliertem Wasserstoffkern. Die Wolke des Elektrons des Wasserstoffatoms denkt man sich durch die fast gleich gestaltete Wolke eines Elektrons ersetzt, das im Innern des angedeuteten würfelförmigen Hohlraums eingeschlossen ist. b Wasserstoffmolekülion. Die Wolke des Elektrons kann man sich durch die Wolke ersetzt denken, die ein Elektron besitzt, das im angedeuteten quaderförmigen Hohlraum eingeschlossen ist. - Um das System Abbildung 6b in das System Abbildung 6a überzuführen, das heisst, um die Bindung im Wasserstoffmolekülion zu zerreißen, muss eine Energie von etwa $4 \cdot 10^{-12}$ erg aufgewendet werden.

Ähnlich wie im Falle des Wasserstoffatoms kann die Dichtefunktion des Elektrons im Wasserstoffmolekülion durch eine Kastentestfunktion gemäss Abbildung 4 approximiert werden, wenn wir annehmen, dass die beiden Kerne auf der Längsachse des Phantasiekastens

liegen. Die Energie, die sich aus kinetischer Energie, Coulombscher *Anziehungsenergie* des Elektrons an die beiden Kerne und Coulombscher *Abstossungsenergie* der beiden Kerne zusammensetzt, kann leicht in Abhängigkeit von den Abmessungen des fiktiven Kastens sowie vom Abstand zwischen den beiden Kernen angegeben werden. Kastenabmessungen und Kernabstand können nun so lange variiert werden, bis die Energie des angenommenen Systems ein Minimum erreicht. Sobald dies der Fall ist, wird nach dem Vorangehenden das angenommene System offenbar eine brauchbare Approximation für das tatsächlich verwirklichte System, das Wasserstoffmolekülion, darstellen. Es zeigt sich, dass diese Minimumsbedingung bei Annahme eines Kastens gemäss Abbildung 6b (Kantenlänge in der Achsenrichtung 4 \AA , senkrecht dazu 3 \AA) und bei Voraussetzung eines Abstandes zwischen den beiden Kernen von $1,5 \text{ \AA}$ erreicht wird¹. Die Energie, die wir dem sich so ergebenden Modell des Wasserstoffmoleküls zuzuschreiben haben, ist um $4,1 \cdot 10^{-12}$ erg kleiner als die Energie des Systems (Abbildung 6a), bestehend aus einem Wasserstoffatom und einem davon isolierten Kern, das heisst, wir müssten die erwähnte Energie $4,1 \cdot 10^{-12}$ erg (die Bindungsenergie) aufwenden, um die beiden Kerne voneinander wegzureissen. Es ist also verständlich, dass ein Gebilde dieser Art ein relativ stabiles System, eine Verbindung, darstellt. Die Werte von Kernabstand und Bindungsenergie, die sich auf Grund dieser sehr rohen Näherungsbetrachtung ergeben, stehen mit den entsprechenden experimentell gefundenen Werten ($1,06 \text{ \AA}$ bzw. $4,9 \cdot 10^{-12}$ erg) in befriedigender Übereinstimmung.

Als rohes Bild für das Zustandekommen der Bindung im Wasserstoffmolekülion ergibt sich demgemäss die Vorstellung, dass die beiden Kerne wegen ihrer positiven Ladung in die Wolke des negativ geladenen Elektrons hineingesaugt werden, bis sie sich so nahe kommen, dass ihre gegenseitige Coulombsche Abstossung eine weitere Verkleinerung des Abstandes der beiden Kerne verhindert.



Abb. 7. Zwei Wasserstoffatome (Abb. 7a) treten zum Wasserstoffmolekül (Abb. 7b) zusammen. Die Elektronenwolke im Wasserstoffmolekül kann man sich durch Überlappung und Verschmelzen der beiden atomaren Wolken entstanden denken.

Analog wie im Wasserstoffmolekülion kommt die Bindung im neutralen Wasserstoffmolekül zustande. Dieses Gebilde entsteht aus zwei Wasserstoffatomen, indem die beiden Elektronen (wie das eine Elektron im Falle des Wasserstoffmoleküls) aus ihren atomaren Zuständen (Abb. 7a) gemeinsam in einen Zustand ge-

¹ Siehe Note 3, p. 41.

¹ H. KUHN und W. HUBER, I. c.

mäss Abbildung 7b übergehen. Da die beiden Elektronen bei der Bildung des Moleküls praktisch genommen dieselbe Gestaltänderung der Elektronenwolke erfahren wie das eine Elektron bei Bildung des Wasserstoffmoleküls, ist auch die im Falle des Wasserstoffmoleküls gewonnene Energie, also die Bindungsenergie, rund doppelt so gross wie im Falle des Wasserstoffmoleküls.

Die bei der Bildung des Wasserstoffmoleküls oder des Wasserstoffmoleküls eintretenden Veränderungen können durch den von PAULING eingeführten Begriff der *Überlappung* formal umschrieben werden: Treten zwei Wasserstoffatome zum Wasserstoffmolekül zusammen, so entsteht aus den beiden atomaren Wolken (Abb. 7a) eine neue Elektronenwolke (Abb. 7b), die durch Überlappung und Verschmelzung der atomaren Wolken entstanden gedacht werden kann. Rein formal ausgedrückt kommt die chemische Bindung also durch Überlappung der atomaren Elektronenwolken der beiden Bindungspartner zustande.

4. Pauli-Prinzip und Orthogonalitätsrelation als Grundlage für ein Verständnis von Mehrelektronensystemen

Zur Deutung des Zustandekommens und der Eigenschaften von Atomen und Molekülen, die mehrere Elektronen enthalten, muss ein weiteres wichtiges Postulat, das Pauli-Prinzip, zusätzlich zugrunde gelegt werden, welches aussagt, dass höchstens zwei Elektronen dieselbe Wellenfunktion, also dieselbe Elektronenwolke, annehmen können. Wenn wir uns mehrere Elektronen vorstellen, die in einen Würfelhohlraum eingeschlossen sind, so können also nicht alle diese Elektronen, sondern höchstens zwei derselben, den energieärmsten Quantenzustand (Abb. 3a) einnehmen; die übrigen Elektronen werden die nächstenergiereichen Zustände (die Zustände in Abb. 3b, c, d usw.) besetzen¹.

In ähnlicher Weise werden im Normalzustand eines Atoms, dessen Hülle mehrere Elektronen enthält, nur zwei derselben eine Wolke aufweisen, die der Wolke von Abbildung 5g des Elektrons des Wasserstoffatoms entspricht und die wir in Abschnitt 2d durch eine Wolke gemäss Abbildung 3a approximiert haben. Die weiteren Elektronen sind genötigt, sich in energiereichere Zustände zu begeben.

Die Wellenfunktionen bzw. die Gestalten der Wolken dieser weiteren Elektronen eines Atoms können nicht allein auf Grund der im vorangehenden gegebenen Postulate festgelegt werden. Zu ihrer Festlegung liefert die Quantentheorie eine im folgenden zu betrachtende weitere Vorschrift, die *Orthogonalitätsrelation*.

Betrachten wir ein Atom, dessen Hülle vier Elektronen enthält, und bezeichnen wir mit ψ_{1s} die Wellen-

funktion des energieärmsten, von zwei ersten dieser Elektronen besetzten Zustandes, mit ψ_{2s} die festzulegende Wellenfunktion des nächstenergiereichen, von den beiden andern Elektronen besetzten Quantenzustandes. Die Quantentheorie gibt nun die Vorschrift, dass zwischen ψ_{1s} und ψ_{2s} die Bedingung

$$\int_{\text{Raum}} \psi_{1s} \psi_{2s} d\Omega = 0 \quad (11)$$

(Orthogonalitätsrelation) erfüllt sein muss, die schon in Abschnitt 1 im Anschluss an (7) an einem einfachen Fall diskutiert wurde. Es sind zunächst beliebig viele Funktionen denkbar, die mit ψ_{1s} die Orthogonalitätsrelation (11) erfüllen. Die Quantentheorie schreibt nun aber vor, dass unter all den Funktionen, die die Nebenbedingung (11) erfüllen, die tatsächlich physikalisch realisierte Wellenfunktion ψ_{2s} dadurch ausgezeichnet ist, dass dieser Funktion der kleinste Wert der Gesamtenergie, welche gemäss Abschnitt 2b für jede Testfunktion ermittelt werden kann, zugeordnet werden muss.

ψ_{2s} ist also in entsprechender Weise festzulegen wie ψ_{1s} , doch muss *zusätzlich die Bedingung* (11) erfüllt sein. Diese Vorschrift steht wiederum in Analogie zu einer Aussage auf Grund des Fermatschen Prinzips: Ein Lichtstrahl, der von einem Punkt A nach Durchlaufen eines homogenen Mediums und nach Reflexion an einer Ebene E zu einem Punkt B gelangt, schlägt von allen denkbaren Wegen, die von A nach B führen, den kürzesten ein, der unter der *zusätzlichen Bedingung*, dass der Lichtstrahl die Ebene E berühren soll, erreicht werden kann.

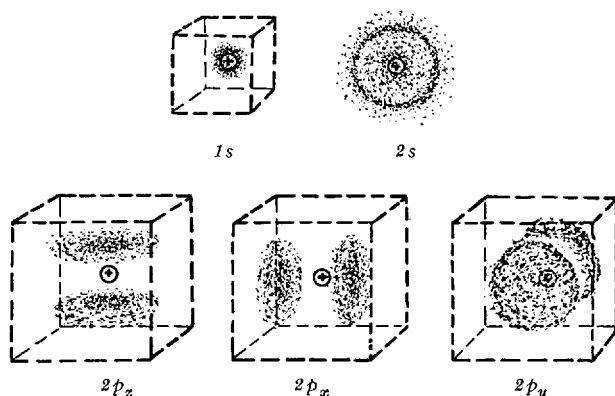


Abb. 8. Sauerstoffatom. 1s- und 2s-Zustand und die drei 2p-Zustände. Im 1s- und im 2s-Zustand sowie in einem der drei 2p-Zustände befinden sich je zwei Elektronen, in den beiden andern 2p-Zuständen je ein Elektron. Die Wolke eines 1s-Elektrons besitzt ungefähr dieselbe Gestalt wie die Wolke eines Elektrons, das im gestrichelt angedeuteten würfelförmigen Hohlraum (Kantenlänge 0,5 Å) eingeschlossen ist und sich im energieärmsten Quantenzustand befindet. Die Wolke eines 2p-Elektrons kann man sich durch die Wolke eines Elektrons ersetzt denken, das in einem Würfelkasten (Kantenlänge 2 Å) eingeschlossen ist und sich im zweitenergiärmsten Quantenzustand befindet. Die drei 2p-Zustände entsprechen den Zuständen in den Abbildungen 3b, c, d.

¹ Die mit der Wechselwirkung jedes einzelnen Elektrons mit jedem einzelnen anderen Elektron im Zusammenhang stehenden Effekte werden hier und im folgenden vernachlässigt.

Die Wellenfunktion ψ_{2p} eines dritten Elektronenzustandes muss den Orthogonalitätsbedingungen in bezug

auf ψ_{1s} und ψ_{2s} , also den Bedingungen

$$\int_{\text{Raum}} \psi_{1s} \psi_{2p} d\Omega = 0 \quad \text{und} \quad \int_{\text{Raum}} \psi_{2s} \psi_{2p} d\Omega = 0$$

genügen. Unter den beliebig vielen Funktionen, die diese beiden Bedingungen erfüllen, ist ψ_{2p} wiederum dadurch gekennzeichnet, dass dieser Funktion der kleinste Wert der Energie zuzuordnen ist. Entsprechendes gilt für die weiteren, noch energiereicheren Elektronenzustände.

In dieser Weise ergibt sich etwa im Falle des Sauerstoffatoms, dessen Hülle acht Elektronen enthält, das folgende Bild (Abb. 8): Zwei erste Elektronen besitzen eine analoge Wolke wie das Elektron des Wasserstoffatoms (die $1s$ -Wolke; im Falle des Sauerstoffs ist diese Wolke wegen der grösseren Kernladung stärker komprimiert als im Falle des Wasserstoffs). Zwei weitere Elektronen besitzen eine ebenfalls kugelsymmetrisch den Kern umhüllende, aber aufgeblähtere Wolke (die $2s$ -Wolke). Die vier letzten Elektronen befinden sich in Zuständen, die angenähert den Zuständen von Abbildung 3 *b, c, d* eines Elektrons im würfelförmigen Hohlraum entsprechen (die $2p_x$ -, $2p_y$ - und $2p_z$ -Wolke). Einer dieser Zustände (zum Beispiel der $2p_x$ -Zustand) ist durch zwei Elektronen besetzt, in den beiden andern Zuständen befindet sich je ein Elektron.

5. Gerichtete Valenzen

Aus einem Sauerstoffatom und zwei Wasserstoffatomen entsteht Wasser. Ganz analog wie im Falle des Wasserstoffmoleküls kommt dies folgendermassen zustande: Durch Überlappung der Wolke des $2p_x$ -Elektrons des Sauerstoffatoms mit der Wolke des Elektrons eines Wasserstoffatoms kommt eine Bindung zwischen diesen beiden Atomen zustande (Übergang von Abb. 9 *a* zu Abb. 9 *b*). In entsprechender Weise entsteht die Bindung des Sauerstoffs an ein zweites Wasserstoffatom durch Überlappung der Wolke des $2p_y$ -Elektrons des Sauerstoffs mit der $1s$ -Wolke des Wasserstoffatoms. Damit sind die Valenzen der drei Bindungspartner abgesättigt, da die einzelnen Elektronenzustände durch je zwei Elektronen, nach dem Pauli-Prinzip also voll besetzt sind. Die zwei Wasserstoffatome werden demnach unter einem bestimmten, von 90° nicht sehr verschiedenen Valenzwinkel an das Sauerstoffatom geknüpft sein, wie dies experimentell festgestellt wird. (Der beobachtete Valenzwinkel ist infolge der gegenseitigen Abstoßung der H-Atome etwas grösser als 90°).

Ganz analog wie im betrachteten Fall stellt man sich im Anschluss an SLATER und PAULING das Zustandekommen anderer Einfachbindungen (σ -Bindungen) vor und gelangt auf diese Weise zu einer Deutung des *Einfachbindungsstrichs* des Chemikers und zu einem Verständnis für die Tatsache des Vorhandenseins gerichteter Valenzen¹.

¹ Näheres hierüber siehe Zit. Seite 41, Anm. 3, sowie C. A. COULSON, *Valence* (Clarendon Press, Oxford, 1952).

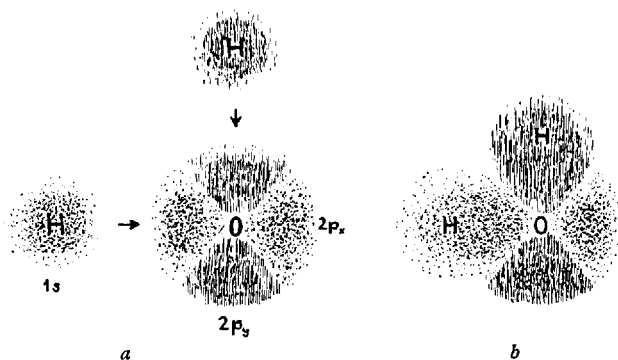
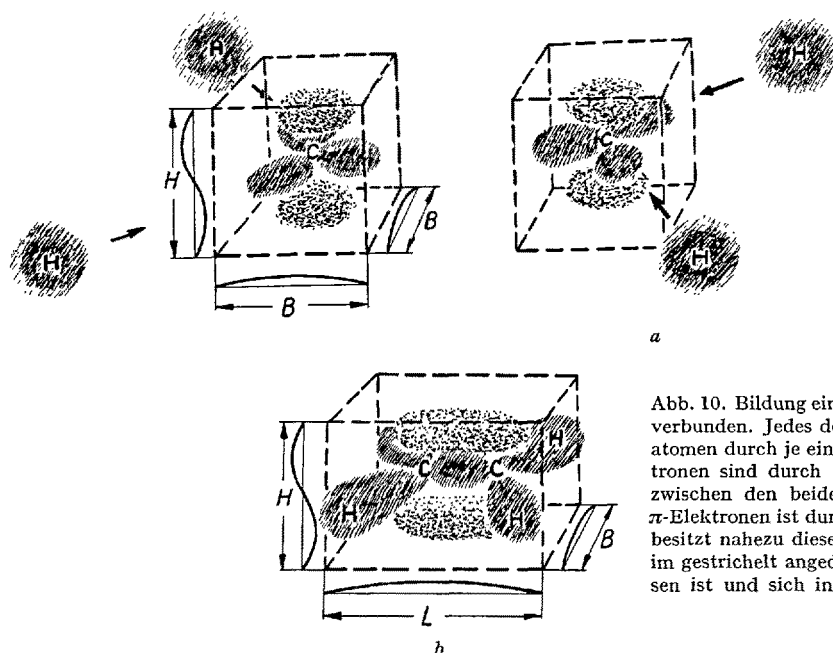


Abb. 9. Entstehung eines H_2O -Moleküls aus zwei H-Atomen und einem O-Atom. *a* Atome getrennt. Die Wolken des $2p_x$ -Elektrons des O-Atoms und des Elektrons des einen H-Atoms sind durch Punktschraffierung, die Wolken des $2p_y$ -Elektrons des O-Atoms und des Elektrons des andern H-Atoms durch Strichschraffierung angedeutet. *b* Atome verbunden. Die Wolke des $2p_x$ -Elektrons des O-Atoms ist mit der Wolke des Elektrons des einen H-Atoms zur Überlappung gelangt; die beiden Elektronen bilden gemeinsam eine Wolke, die sich über das O-Atom und das betrachtete H-Atom erstreckt. Entsprechendes gilt für das $2p_y$ -Elektron des O-Atoms und das Elektron des andern H-Atoms.

6. Ungesättigte Verbindungen

a) Äthylen. Das einfachste Molekül, welches eine Doppelbindung trägt, das Äthylen $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$, besteht aus zwei Kohlenstoff- und vier Wasserstoffatomen, die miteinander zunächst durch σ -Bindungen (in Abb. 10 *b* durch Strichschraffierung angedeutet) verknüpft sind. Zur Formung der drei σ -Bindungen, die von jedem der beiden Kohlenstoffatome ausgehen, benützt jedes dieser Atome drei seiner vier Valenzelektronen. Die vierten Valenzelektronen der beiden Kohlenstoffe, die im Gegensatz zu den in σ -Bindungen verwendeten Elektronen als π -Elektronen bezeichnet werden, stehen unter der anziehenden Wirkung dieser beiden positiv elektrisch geladenen Atome. Die Wolke dieser π -Elektronen kann durch Phantasiewolken verschiedener Art approximiert werden; beispielsweise sind Kombinationen von atomaren Elektronenwellenfunktionen als geschickt gewählte Testfunktionen verwendet worden (Bond-orbital- und Molecular-orbital-Methode¹). Ein anderer Weg, der sich als besonders einfach erweist, besteht darin, ähnlich wie im vorangehenden bei der Besprechung des Wasserstoffmoleküls und des Wasserstoffmoleküls vorzugehen und die Wolke der beiden π -Elektronen durch die Wolke eines Elektrons zu approximieren, das in einem quaderförmigen Hohlraum eingeschlossen ist (Abb. 10 *b*). Im Falle von H_2^+ und H_2 (Abschnitt 3) erwies sich die zum energieärmsten Quantenzustand eines solchen Elektrons im Quaderkasten gehörende Wellenfunktion (Abb. 4) als geeignete Testfunktion. Diese Funktion kann als Näherung für die Wellenfunktion der π -Elektronen des Äthylens nicht verwendet werden, da sie die Orthogonalitätsbedingung (11) in bezug auf die Wellenfunktionen der in σ -Bindungen

¹ Siehe Note 1, links.



a

b

Abb. 10. Bildung eines Äthylenmoleküls. *a* Atome getrennt. *b* Atome verbunden. Jedes der beiden C-Atome ist mit seinen drei Nachbaratomen durch je eine σ -Bindung verknüpft. Die Wolken der σ -Elektronen sind durch Strichschraffierung angedeutet. Ferner besteht zwischen den beiden C-Atomen eine π -Bindung. Die Wolke der π -Elektronen ist durch Punktschraffierung angedeutet. Diese Wolke besitzt nahezu dieselbe Gestalt wie die Wolke eines Elektrons, das im gestrichelt angedeuteten quaderförmigen Hohlraum eingeschlossen ist und sich in einem Zustand befindet, der demjenigen von Abbildung 3b analog ist.

verwendeten Elektronen nicht erfüllt [wie sich leicht auf Grund einer Überlegung zeigen lässt, die analog ist zu der im Anschluss an (7) geführten Betrachtung]. An ihre Stelle tritt die in Abbildung 10b angedeutete Funktion, welche sich von der Funktion in Abbildung 4 darin unterscheidet, dass zwischen den beiden parallel zur Ebene der Atomschwerpunkte stehenden Wänden des fiktiven Kastens nicht wie dort eine Halbwelle, sondern eine ganze Welle ausgebildet ist. Die entsprechende Elektronenwolke ist in der Abbildung durch Punktschraffierung angedeutet. In den isoliert gedachten Kohlenstoffatomen hätten wir die Zustände der beiden π -Elektronen durch die in Abbildung 10a angedeuteten Würfeltestfunktionen zu approximieren, die der Funktion in Abbildung 3b entsprechen. Rein formal können wir uns also auch im Falle der π -Bindung die Elektronenwolke im Molekül durch Überlappung der beiden atomaren Wolken (die in Abb. 10a durch Punktschraffierung angedeutet sind) entstanden denken.

Aus dem Gesagten geht hervor, dass jeder der beiden Doppelbindungsstriche des Chemikers sehr verschiedene Bedeutung hat; der eine Strich stellt wie der Strich im Falle der Einfachbindung eine σ -Bindung dar, der zweite Strich symbolisiert eine π -Bindung. Die in der letzteren Bindung verwendeten π -Elektronen sind für die charakteristischen Eigenschaften ungesättigter Verbindungen verantwortlich.

Im folgenden werden ausgewählte Beispiele ungesättigter Verbindungen betrachtet, deren π -Elektronenwolke sich über mehrere Atome erstreckt. Die Dichtefunktionen der π -Elektronenwolken werden wir wiederum durch Kastentestfunktionen approximieren. Bei Benützung dieser Kastentestfunktionen an Stelle der bisher in der Literatur fast ausschliesslich verwendeten Kombinationen atomarer Elektronenwellenfunktionen

wird die Betrachtungsweise verhältnismässig übersichtlich, die auftretenden mathematischen Probleme gestalten sich einfach, und es scheint, dass auf dieser Grundlage ein recht zuverlässiges Bild der Zustände der π -Elektronen in ungesättigten Verbindungen erhalten werden kann (Näheres siehe Abschnitt 7).

Die Benützung von Kastentestfunktionen zur näherungsweisen Beschreibung der Dichtefunktionen von π -Elektronen stellt eine Verfeinerung des eindimensionalen Elektronengasmodells dar, das in vorangehenden Arbeiten über die quantitative Deutung der Lichtabsorption organischer Farbstoffe¹ und anderer ungesättigter Verbindungen² verwendet wurde. Die Auffassung, dass sich die π -Elektronen ähnlich verhalten wie Elektronen, die in einem dem Molekülgerüst entlang gelegten Kasten eingeschlossen sind, wurde (im Anschluss an das Sommerfeldsche Elektronengasmodell der Metalle) bereits von SCHMIDT³ vertreten, welcher den π -Elektronen jedoch physikalisch nicht sinnvolle Wellenfunktionen zuordnete, sondern Funktionen, die beispielsweise in der Ebene der Atomschwerpunkte Bäuche statt Knoten aufweisen, die Orthogonalitätsbedingung in bezug auf die σ -Elektronen also nicht erfüllen.

b) *Butadien*. Im Butadien $\text{CH}_2=\text{CH}=\text{CH}=\text{CH}_2$, dem einfachsten Molekül mit zwei konjugierten Doppelbindungen, treffen wir wie im Äthylen ein Molekülgerüst von Kohlenstoff und Wasserstoffatomen an, die mit-

¹ H. KUHN, *Helv. chim. Acta* **31**, 1441 (1948); **34**, 1308, 2371 (1951); *Z. Elektrochem.* **53**, 165 (1949); *J. Chem. Phys.* **16**, 840 (1948); **17**, 1198 (1949); *Chimia* **4**, 203 (1950). – W. T. SIMPSON, *J. Chem. Phys.* **16**, 1124 (1948); **17**, 1218 (1949).

² N. S. BAYLISS, *J. Chem. Phys.* **16**, 287 (1948); **17**, 1353 (1949); *Austr. J. Sci. Res. [A]* **3**, 109 (1950); *Quarterly Rev.* **6**, 319 (1952). – J. R. PLATT, *J. Chem. Phys.* **17**, 484 (1949). – H. H. PERKAMPUS, *Z. Naturforsch.* **7a**, 594 (1952).

³ O. SCHMIDT, *Z. phys. Chem. [B]* **39**, 59 (1938); **42**, 83 (1939); **44**, 185, 194 (1939); **47**, 1 (1940).

einander durch σ -Bindungen verknüpft sind, sowie vier weitere Elektronen (die vierten Valenzelektronen jedes Kohlenstoffatoms), die unter der Coulombschen Wirkung dieser vier Atome eine Wolke bilden, die sich dem Molekülgerüst entlang erstreckt (Abb. 11a, b). Die Wellenfunktionen dieser vier π -Elektronen können, ähnlich wie im Falle von Äthylen, durch Funktionen von Elektronen approximiert werden, die in einem Kasten eingeschlossen sind, der sich in der in Abbildung 11a veranschaulichten Weise dem Molekülgerüst entlang erstreckt. Die stationären Zustände eines Elektrons in einem solchen Kasten lassen sich exakt ermitteln (Näheres hierüber siehe Abschnitt 7), und es zeigt sich, dass sich ein Elektron in einem derartigen Zickzackkasten näherungsweise so verhält wie ein Elektron, das in einem entsprechenden geradegestreckten Kasten eingeschlossen ist. Ähnlich wie im Falle des Äthylens können die π -Elektronen nur antisymmetrisch in bezug auf die Ebene der Atomschwerpunkte stehende Wellenfunktionen annehmen. Die beiden energieärmsten dieser erlaubten π -Elektronenzustände, die von den im Molekül vorhandenen vier π -Elektronen besetzt sein werden, können durch die in Abbildung 11c und d angedeuteten Kastentestfunktionen approximiert werden. Zwei erste π -Elektronen besetzen einen Zustand gemäss Abbildung 11c, welcher dem Zustand von Abbildung 10b im Falle von Äthylen entspricht; die beiden andern π -Elektronen sind wegen des Pauli-Prinzips genötigt, den nächstenergiereichen Zustand (Abbildung 11d) anzunehmen.

Man erkennt, dass diese Zustände bei roher Betrachtung den Schwingungszuständen einer Saite entsprechen, die man sich über das Molekülgerüst hingespant vorstellen kann. Der energieärmste π -Elektronenzustand entspricht der Grundschwingung dieser Saite; die Wahrscheinlichkeitsdichte der beiden Elektronen, die sich in diesem Zustand befinden, ist nach Abschnitt 1 proportional dem Quadrat der Schwingungsamplitude der Saite und nimmt demgemäss gegen die Mitte der Kette hin zu. Der zweitstabilste Zustand entspricht der ersten Oberschwingung der Saite, bei welcher zwischen den Atomen 1 und 2 sowie den Atomen 3 und 4 Maximalamplituden auftreten. Zwischen diesen Atomen sind also Anhäufungsstellen der Elektronenwolke vorhanden.

In Abbildung 11a und b ist die Gesamtwolke der π -Elektronen, das heisst das Überlagerungsprodukt der beiden Teilwolken von Abbildung 11c und d, angedeutet. Man erkennt, dass zwischen den Atomen, welche der Chemiker durch einen Doppelbindungsstrich verbindet, etwas grössere π -Elektronendichte herrscht als zwischen den Atomen, welche durch einen Einfachbindungsstrich verknüpft werden. (Der Grund liegt darin, dass sich die Anhäufungsstelle der Teilwolke c nicht nur über die Atome 2 und 3, sondern über einen etwas grösseren Bereich erstreckt, während im Falle der Teilwolke d ausgeprägte Anhäufungsstellen über

den Atomen 1 und 2 bzw. 3 und 4 vorhanden sind). Die Doppelbindungsstriche deuten demnach die Stellen grösster Aufenthaltswahrscheinlichkeit der π -Elektronen an.

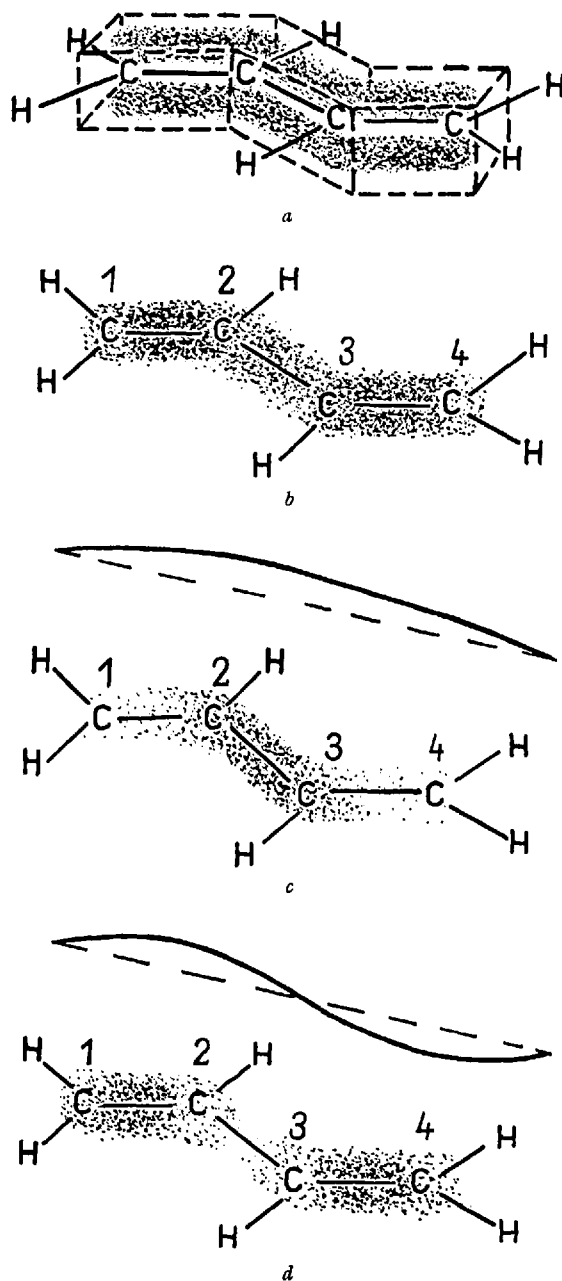
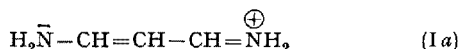
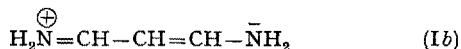


Abb. 11. Butadien $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$. a und b Molekülgerüst und Gesamt- π -Elektronenwolke. Die Schwerpunkte aller Atome liegen in einer Ebene; bei horizontal gedachter Lage dieser Ebene ist a eine Seitenansicht, b eine Ansicht von oben. Die σ -Bindungen sind schematisch durch Striche angedeutet. Die vier hier vorhandenen π -Elektronen verhalten sich näherungsweise wie Elektronen, die im Kasten der Abbildung 11a eingeschlossen sind. c und d π -Elektronenzustände, von je zwei Elektronen besetzt. c entspricht der Grundschwingung, d der ersten Oberschwingung einer Saite, die man sich dem Molekülgerüst entlang gelegt denkt. — Man beachte, dass die Gesamtwolke der π -Elektronen (Abb. 11a und b), das heisst das Überlagerungsprodukt der Wolken in den Abbildungen 11c und 11d, die grösste Dichte zwischen den Atomen 1 und 2 bzw. 3 und 4 aufweist. Zwischen diesen Atomen werden im chemischen Symbol Doppelbindungsstriche gesetzt.

c) *Vinylenhomologes Amidiniumion als Beispiel eines Moleküls mit mesomerem System.* Im vinylenhomologen Amidiniumion

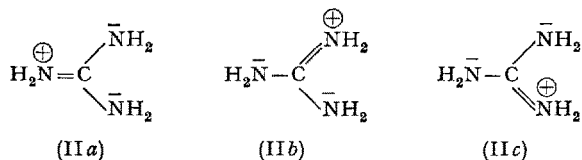


treffen wir ganz ähnlich wie im Butadien ein Molekülgerüst (Abb. 12a, b) und in diesem Fall sechs π -Elektronen an, die durch die Zustände von Elektronen in einem Kasten gemäss Abbildung 12a approximiert werden können. Wie bei Butadien werden die beiden stabilsten Zustände (Abb. 12c und d) durch je zwei Elektronen besetzt; die letzten zwei der sechs π -Elektronen müssen einen Zustand annehmen, der der zweiten Oberschwingung der Saite entspricht, die man sich dem Molekülgerüst entlang erstreckt denkt. Den drei in diesen Schwingungszuständen vorhandenen Wellenbäuchen entsprechen drei Anhäufungsstellen der Elektronenwolke (Abb. 12e). Die Gesamtwolke der π -Elektronen (Abb. 12a, b) ist an den Stellen der Atome 1, 3 und 5 besonders konzentriert. Die π -Elektronendichte in der Mitte zwischen je zwei aufeinanderfolgenden C- oder N-Atomen ist entlang der gesamten Kette praktisch genommen gleich gross; wir können also nicht wie im Falle von Butadien Atome unterscheiden, zwischen denen relativ grosse Elektronendichte vorhanden ist (und die der Chemiker mit Doppelbindungsstrichen verbindet), und andere, zwischen denen kleinere Elektronendichte herrscht. Der Chemiker gerät in einem solchen Fall in gewisse Formulierungsschwierigkeiten, die er teilweise durch den Begriff der Mesomerie umgehen kann, indem er ein solches Molekül als einen Zwischenzustand zwischen der Struktur (Ia) und einer weiteren Struktur



auffasst, die sich von (Ia) hinsichtlich der Lage von Einfach- und Doppelbindungen unterscheidet.

d) *Guanidiniumion und Fulven als Beispiele von Molekülen mit verzweigtem π -Elektronengas.* Im Falle des Guanidiniumions



ist das Molekülgerüst verzweigt, und die sechs hier vorhandenen π -Elektronen sind so zu behandeln wie Elektronen in einem gemäss Abbildung 13a verzweigten Kasten. Es zeigt sich¹ (siehe unten, Abschnitt 7), dass die Zustände eines Elektrons in einem derartigen Kasten den stationären Transversalschwingungszuständen einer entsprechend verzweigten Saite ungefähr entsprechen, ähnlich wie die Elektronenzustände in

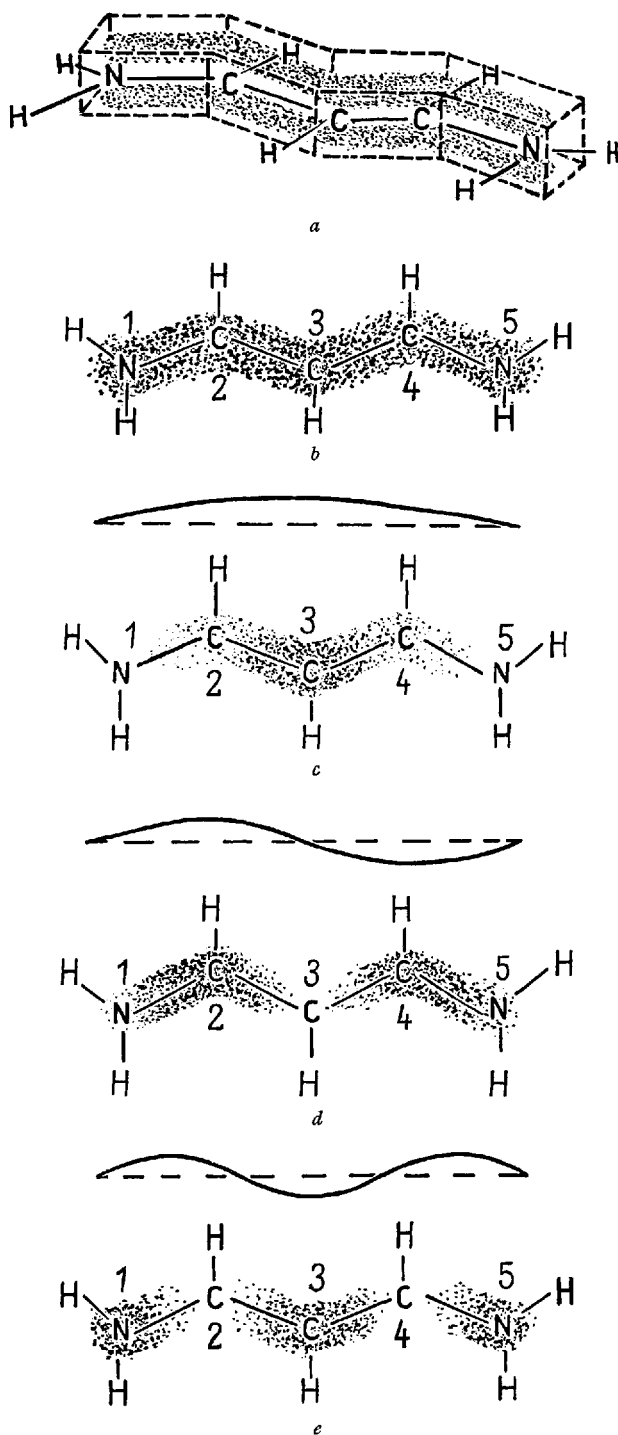


Abb. 12. Vinylenhomologes Amidiniumion Ia, Ib. a und b Molekülgerüst und Gesamt- π -Elektronenwolke. c, d und e π -Elektronenzustände. – Man beachte, dass die Dichte der Gesamtwolke der π -Elektronen (das Überlagerungsprodukt der Wolken c, d und e) in der Mitte zwischen je zwei aufeinanderfolgenden Atomen der Kette praktisch genommen gleich gross ist. Diese Situation wird durch den Mesomeriebegriff umschrieben.

den Abschnitten 6b und 6c betrachteten Fällen den stationären Schwingungszuständen einer gewöhnlichen gespannten Saite zugeordnet werden konnten. Die sechs π -Elektronen des Guanidiniumions verteilen sich auf die drei Zustände der Abbildungen 13c, d und e, die

¹ H. KUHN, Z. Elektrochem. 55, 220 (1951).

den Schwingungszuständen der betrachteten verzweigten Saite entsprechen, deren Amplitudenfunktionen in den Figuren angedeutet sind. Die Gesamt- π -Elektronenwolke (Abb. 13a, b) erstreckt sich gleichmässig über alle drei Teilstücke des Moleküls, und es tritt daher auch hier eine Situation auf, die der Chemiker dadurch beschreibt, dass er das Guanidiniumion als Zwischenzustand auffasst, der zwischen den drei Grenzstrukturen (IIa), (IIb), (IIc) steht.

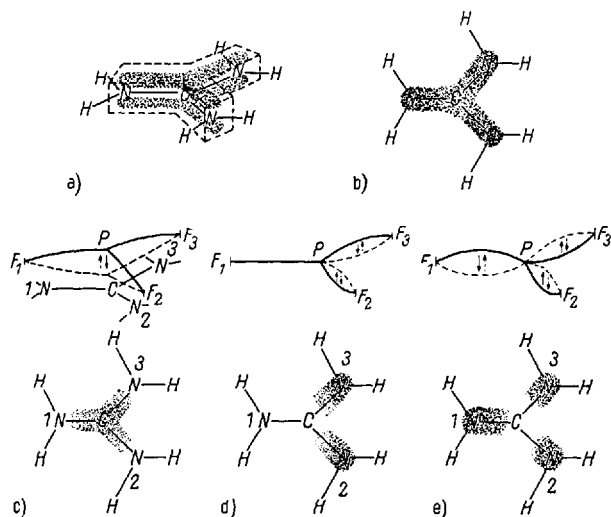
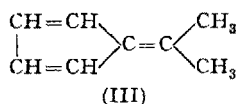


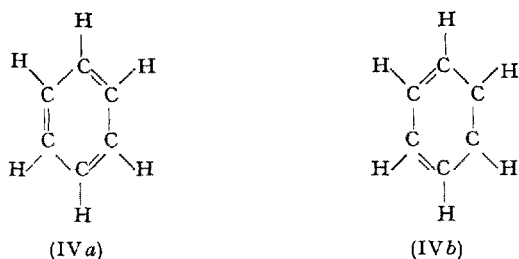
Abb. 13. Guanidiniumion (Formel IIa, IIb, IIc). a und b Molekülgerüst und Gesamt- π -Elektronenwolke. c, d und e π -Elektronenzustände. – Die einzelnen π -Elektronenzustände entsprechen den stationären Transversalschwingungszuständen einer verzweigten Saite, die man sich dem Molekülgerüst entlang gespannt denkt. Diese Saite besteht aus drei gleichbeschaffenen elastischen Strängen, die am Punkt P miteinander verknüpft und an den Fixpunkten F_1, F_2 und F_3 befestigt sind.

Im Falle des Dimethylfulvens



sind sechs π -Elektronen vorhanden. In den Abbildungen 14b, c, d sind die Wolken dieser Elektronen neben den Schwingungszuständen der zugehörigen verzweigten Saite angedeutet. Die Gesamt- π -Elektronenwolke (Abb. 14a) ist auch hier wiederum an den Stellen, an denen der Chemiker Doppelbindungen hinzeichnet, besonders konzentriert.

Bei Benzol



einem Molekül, das ebenfalls sechs π -Elektronen ent-

hält, sind gemäss Abbildung 15a sechs *gleichartige* Bindungen vorhanden, was durch Angabe der beiden Grenzstrukturen (IVa) und (IVb) umschrieben wird. Die durch den Begriff «aromatisch» gekennzeichneten charakteristischen Eigenschaften von Benzol (und andern Ringverbindungen mit sechs π -Elektronen) hängen mit dem Vorhandensein einer abgeschlossenen π -Elektronenkonfiguration zusammen: Die energetisch gleichwertigen π -Elektronenzustände in den Abbildungen 15c und d sind besetzt, und ein weiteres Elektron müsste in einen viel energiereicheren Zustand, in welchem vier Bäuche entlang dem Ring ausgebildet wären, eintreten.

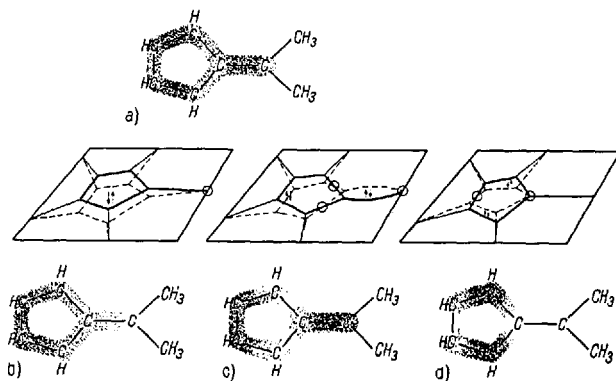


Abb. 14. Fulven (Formel III). a Molekülgerüst und Gesamt- π -Elektronenwolke. b, c und d π -Elektronenzustände und zugehörige Transversalschwingungszustände eines Demonstrationsmodells der entsprechenden verzweigten Saite. Die Lagen der Schwingungsknoten sind durch kleine Kreise markiert.

In komplizierter verzweigten Molekülen lassen sich die Zustände der π -Elektronen in ganz analoger Weise durch Zustände von Elektronen in entsprechend verzweigten Kästen approximieren, und diese Kastentestfunktionen können wiederum durch die Schwingungszustände entsprechend gestalteter, verzweigter Saiten näherungsweise wiedergegeben werden.

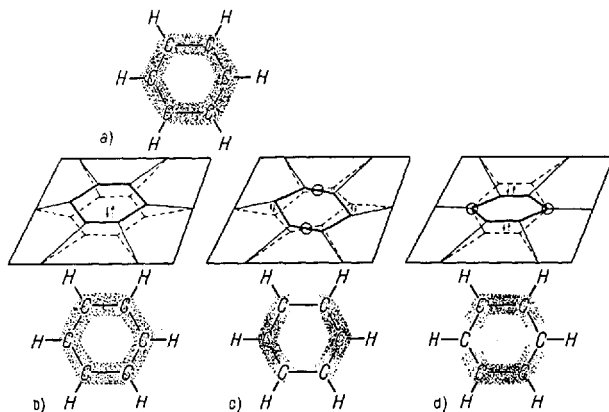


Abb. 15. Benzol (Formel IVa, IVb). a Molekülgerüst und Gesamt- π -Elektronenwolke. b, c und d π -Elektronenzustände und zugehörige Transversalschwingungszustände eines Demonstrationsmodells der entsprechenden verzweigten Saite.

e) *Azetylen und Polyine als Beispiele von Molekülen mit zwei einander durchdringenden π -Elektronensystemen.* Das Azetylen $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ besteht aus zwei Kohlenstoff- und zwei Wasserstoffatomen, die miteinander zunächst durch σ -Bindungen (in Abb. 16a durch Strichschraffierung angedeutet) verknüpft sind. Die σ -Bindungen sind so gerichtet, dass die Schwerpunkte der vier Atome auf einer geraden Linie liegen. Jedes der beiden Kohlenstoffatome benützt zwei Valenzelektronen zur Formung von σ -Bindungen. Die Wellenfunktion der restlichen vier Elektronen, der π -Elektronen, müssen die Orthogonalitätsbedingung in bezug auf die Wellenfunktionen der σ -Elektronen erfüllen. Zwei erste π -Elektronen besetzen wie die π -Elektronen im Äthylen einen Zustand, der durch den Zustand eines Elektrons approximiert werden kann, das in einem quaderförmigen Hohlraum eingeschlossen ist (Abb. 16b). Die beiden andern π -Elektronen nehmen eine Wellenfunktion an, die in bezug auf die Wellenfunktionen der σ -Elektronen und in bezug auf die Wellenfunktion der beiden ersten π -Elektronen (Abb. 16b) orthogonal ist und die gemäss Abbildung 16c approximiert werden kann.

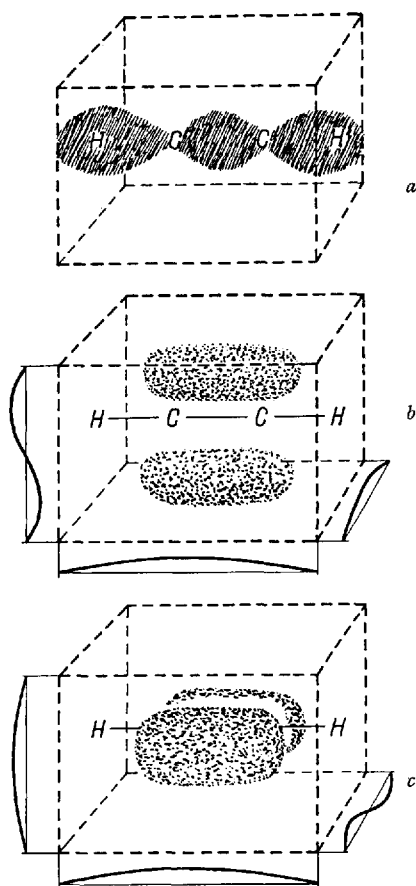


Abb. 16. Azetylen $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$. a) Molekülgerüst. Die Wolken der σ -Elektronen sind durch Strichschraffierung angedeutet. b und c) π -Elektronenzustände. Die Wolken der vier π -Elektronen können durch die Wolken von Elektronen, die im angedeuteten Kasten eingeschlossen sind, approximiert werden.

Eine analoge Situation treffen wir bei Polyinen an, etwa beim Butadiin $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$. Die acht hier vorhandenen π -Elektronen nehmen zu je zweien die Wolken a, b, c, d (Abb. 17) an; zwei dieser Wolken (a bzw. b) entsprechen den π -Elektronenwolken in Butadien; die beiden andern (c bzw. d) ergeben sich aus diesen durch Drehung um 90° um die Längsachse des Moleküls. Es werden also hier und ebenso bei den übrigen Polyinen zwei einander durchdringende π -Elektronensysteme angetroffen.

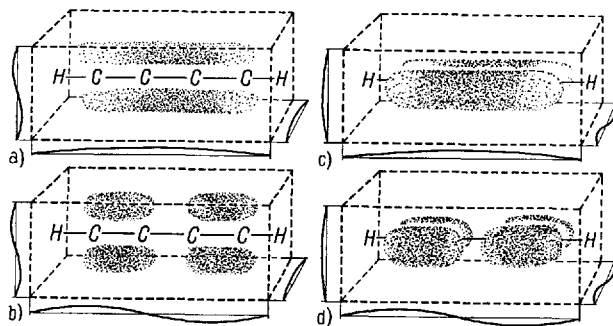
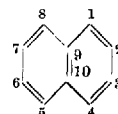


Abb. 17. Butadiin $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$. Die acht π -Elektronen besetzen zu je zweien die Zustände a, b, c und d.

Die im vorangehenden erhaltenen Ergebnisse hinsichtlich der *Dichten der π -Elektronen* an den verschiedenen Stellen einer herausgegriffenen ungesättigten Verbindung stimmen mit den Ergebnissen, die auf Grund anderer Näherungsverfahren (Bond-orbital-Methode, Molecular-orbital-Methode) erhalten wurden, in den wesentlichen Punkten überein¹. Dasselbe gilt für Aussagen über die *Energie*, die den π -Elektronen in den verschiedenen Zuständen zuzuschreiben ist.

Mit der Dichteverteilung der π -Elektronen und der Energie der einzelnen Zustände dieser Elektronen sind physikalische und chemische Eigenschaften ungesättigter Verbindungen eng verknüpft. Beispielsweise besteht ein übersichtlicher Zusammenhang zwischen der Dichte der π -Elektronen, welche zwischen zwei miteinander verknüpften Atomen herrscht, und dem gegen-

¹ Auf Grund des Elektronengasmodells findet man beispielsweise (H. KUHN und W. HUBER, in Vorbereitung), dass die π -Elektronendichte von Naphthalin



an der 1-Stellung und an der 2-Stellung grösser ist als an der 9-Stellung und dass die Dichte über der Mitte zwischen den Atomen 1 und 2 besonders gross ist; bedeutend kleiner ist die Dichte zwischen den Atomen 2 und 3 und noch kleiner zwischen den Atomen 1 und 9; die kleinste Dichte wird zwischen den Atomen 9 und 10 erwartet. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit der entsprechenden Aussage, die auf Grund der Bond-orbital- und der Molecular-orbital-Methode mit grösserem Aufwand erhalten wurde [C. A. COULSON, *Valence*, Clarendon Press (1952). R. Mc. WEENY, *J. Chem. Phys.* 19, 1615 (1951)] und unterscheidet sich nicht wesentlich vom Ergebnis, das von O. KLEMENT [Helv. chim. Acta 34, 2230 (1951)] mit Hilfe einer verfeinerten Bond-orbital-Methode gewonnen wurde.

seitigen Abstand der beiden Atome¹. Ebenso wird das reaktive Verhalten einer ungesättigten Verbindung durch die Dichteverteilung der π -Elektronen stark beeinflusst, indem etwa elektrophile Agenzien an den Stellen der Atome angreifen, an welchen besonders grosse π -Elektronendichte vorhanden ist². Lichtabsorption und Stabilität der verschiedenen ungesättigten Verbindungen sind mit der Energie der einzelnen π -Elektronenzustände eng verknüpft. Beispielsweise steht die besondere Stabilität von Molekülen, die ein mesomeres System enthalten, mit den in diesen Fällen vorhandenen relativ ausgedehnten π -Elektronenwolken im Zusammenhang.

Durch Untersuchung der erwähnten Eigenschaften kann das beschriebene Bild der ungesättigten Verbindungen auf zahlreichen experimentellen Wegen gestützt werden³. Diese Wege sollen hier nicht näher besprochen werden. Es sei im folgenden Abschnitt nur noch kurz das Problem der Ermittlung der Energien betrachtet, welche die π -Elektronen in den verschiedenen Zuständen besitzen, da, wie gesagt, die Kenntnis dieser Energien zur Beantwortung von Fragen der Stabilität und der Lichtabsorption entscheidend ist. Wie im vorangehenden legen wir der Betrachtung wiederum die rohe Methode der Kastentestfunktionen zugrunde.

7. Ermittlung der Lagen der Energieniveaus der Zustände von π -Elektronen

Wie in Abschnitt 2 erwähnt wurde, setzt sich die Gesamtenergie eines Elektronenzustandes aus den beiden Anteilen der kinetischen und der potentiellen Energie zusammen. Im folgenden wird gezeigt, wie diese beiden Energieanteile im Falle von π -Elektronenzuständen näherungsweise ermittelt werden können.

a) Kinetische Energie von π -Elektronen.

α) Ermittlung der kinetischen Energie mit Hilfe von Analogieversuchen an schwingenden Membranen. Betrachten wir den besonders einfachen Fall des Äthylens und denken wir uns die Wellenfunktion der π -Elektronen durch die Kastentestfunktion von Abbildung 10b approximiert. Jedem der beiden π -Elektronen ist dann im Mittel eine kinetische Energie

$$E_{kin} = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{1}{L^2} + \frac{1}{B^2} + \frac{4}{H^2} \right) \quad (12)$$

zuzuschreiben, wobei L etwa gleich $4,3 \text{ \AA}$, B und H je ungefähr gleich 3 \AA zu setzen ist³. Gleichung (12) er-

gibt sich aus (8), indem darin $n_L = n_B = 1$, $n_H = 2$ gesetzt wird.

In entsprechender Weise kann E_{kin} im Falle des Azetyls und der Polyine ermittelt werden. In den übrigen der im vorangehenden betrachteten Fällen liegen etwas kompliziertere Verhältnisse vor. Die Wellenfunktionen der π -Elektronen wurden dort durch die Wellenfunktionen von Elektronen approximiert, die in relativ kompliziert geformten Kästen eingesperrt sind (siehe Abb. 11a, 12a, 13a). Das Problem der Ermittlung der kinetischen Energie eines Elektrons, das sich in einem Kasten dieser Art, etwa dem Kasten K (Abb. 18a), befindet, ist etwas mühsamer zu behandeln als das entsprechende Problem im Falle eines Kastens von Quadergestalt, wie er bei Äthylen zugrunde gelegt werden konnte.

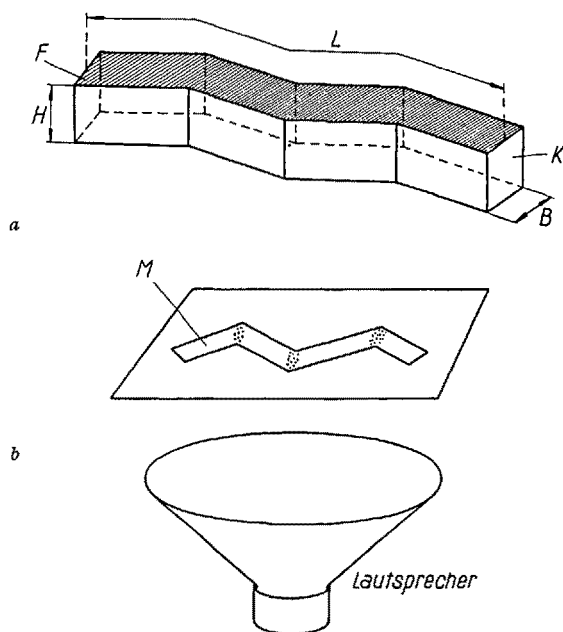


Abb. 18. Akustische Analogierechenmaschine. Die Frage nach den Eigenwerten der Energie eines Elektrons, das im Kasten K (Abb. 18a) eingeschlossen ist, kann auf die Frage nach den stationären Schwingungszuständen der Membran M zurückgeführt werden. Die Umrandung von M ist geometrisch ähnlich zur Umrandung von F (Abb. 18a). Die stationären Schwingungszustände der Membran M können durch Beschallung derselben angeregt werden.

Es zeigt sich zunächst, dass im Falle des Kastens K das gestellte Problem durch eine einfache mathematische Umformung auf ein entsprechendes zweidimensionales Problem zurückgeführt werden kann, nämlich auf die Frage nach den Eigenwerten der Energie eines Elektrons, dem die Beschränkung auferlegt ist, sich auf der in Abbildung 18a schraffiert angedeuteten Fläche F und an keiner Stelle ausserhalb derselben aufzuhalten. Dadurch ist die ursprünglich gestellte Auf-

Abbildung 10b dürfte nun ebenfalls eine Breite B und eine Höhe H von je etwa 3 \AA zuzuschreiben sein, und ferner ist L offenbar ungefähr gleich $2(B/2) + l = B + l$ zu setzen, wobei l die Bindungslänge der CC-Doppelbindung darstellt. Es wird also näherungsweise $L = 3 + 1,34 \approx 4,3 \text{ \AA}$.

¹ L. PAULING, L. O. BROCKWAY und J. Y. BEACH, J. Am. Chem. Soc. 57, 2705 (1935). — W. G. PENNEY, Proc. roy. Soc. (London) [A] 158, 306 (1937).

² L. PAULING, The Nature of the Chemical Bond (Cornell University Press, Ithaca, 1940). — A. E. REMICK, Electronic Interpretations of Organic Chemistry (John Wiley, New York, und Chapman & Hall, London, 1943). — G. W. WHELAND, Advanced Organic Chemistry (John Wiley, New York, und Chapman & Hall, London, 1949).

³ Diese Zahlenwerte ergeben sich aus folgender Überlegung: Die Wolke des $2p_z$ -Elektrons eines C-Atoms kann (ähnlich wie die entsprechende Wolke im Falle des O-Atoms, Abb. 8) durch die Wolke eines Elektrons approximiert werden, das sich in einem würfelförmigen Hohlraum (Kantenlänge 3 \AA) befindet. Dem Kasten in

gabe auf ein mathematisches Problem zurückgeführt, das sich nunmehr als sehr mühsam erweist. Es ist nahelegend, nach irgendeiner Rechenmaschine zu suchen, mit welcher das langwierige Problem einer numerischen Behandlung dieser Aufgabe abgekürzt werden kann.

Eine diesem Zwecke dienende Rechenmaschine ist in Abbildung 18b schematisch angedeutet¹. Sie besteht aus einer Kautschukmembran M , die in einen Rahmen eingespannt ist, der geometrisch ähnlich ist zur Umrandung der schraffierten Fläche F (Abb. 18a). Man bestreut nun die Membran mit Sand und lässt Schall von bestimmter, aber variierbarer Frequenz auf diese einwirken. Die Sandkörner beginnen zu tanzen, und bei bestimmten Tonfrequenzen, den Eigenfrequenzen der Membran, treten ausgeprägte Sandfiguren (Chladni-Klangfiguren) auf. Diese Figuren kommen dadurch zustande, dass sich die Sandkörner in den Schwingungsknotenlinien ansammeln. Aus den Tonfrequenzen, bei welchen diese Klangfiguren auftreten, lassen sich direkt die Energiewerte der entsprechenden Zustände des Elektrons im Kasten K angeben.

Das Prinzip der angedeuteten Rechenmaschine beruht auf der Tatsache, dass die Frage nach den stationären Zuständen des betrachteten Elektrons ein ganz analoges Schwingungsproblem darstellt wie die Frage nach den stationären Schwingungszuständen der entsprechend gestalteten Membran. Beide Probleme führen auf dieselbe Differentialgleichung mit denselben Randbedingungen. Durch Lösung des zweiten Problems auf experimentellem Wege ergibt sich daher von selbst die Antwort auf die zuerst betrachtete Frage.

Die möglichen Werte der kinetischen Energie eines Elektrons, das in einem etwa gemäss Abbildung 13a verzweigten Kasten eingeschlossen ist, können auf Grund eines analogen Versuchs mit einer entsprechend gestalteten Membran ermittelt werden.

β) *Ungefähre Ermittlung der kinetischen Energie von π -Elektronen auf Grund eindimensionaler Elektronengasmodelle.* Wie schon erwähnt, verhält sich ein Elektron, das sich in einem Kasten gemäss Abbildung 18a befindet, ähnlich wie ein Elektron, das in einem quaderförmigen Kasten der Länge L , der Breite B und der Höhe H eingeschlossen ist [L ist die Länge des Zickzacklinienzuges, der von der Achse des Kastens K (Abb. 18a) beschrieben wird, B bzw. H ist die Abmessung des Querschnitts des Kastens in horizontaler bzw. in vertikaler Richtung]. Nach dem in Abschnitt 6 Gesagten sind die hier interessierenden Quantenzustände des betrachteten Elektrons dadurch gekennzeichnet, dass quer zur Achse des röhrenförmigen Kastens K in horizontaler Richtung eine Halbwelle, in vertikaler Richtung eine ganze Welle zwischen gegenüberliegenden Kastenwänden ausgebildet ist, während in der Richtung, welche entlang der Achse des Kastens führt, entweder eine Halbwelle, eine ganze Welle, drei halbe

Wellen usw. vorhanden sind. Näherungsweise wird also gelten:

$$E_{kin} = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{1}{B^2} + \frac{4}{H^2} \right) + \frac{h^2}{8mL^2} n_L^2 \quad n_L = 1, 2, 3, \dots \quad (13)$$

Gleichung (13) ergibt sich aus (8), indem darin $n_B = 1$ und $n_H = 2$ gesetzt wird.

Es zeigt sich, dass die auf Grund der Näherung (13) sich ergebenden E_{kin} -Werte mit den präziseren Werten, die mit Hilfe der in Abschnitt 7a α erwähnten Analogierechenmaschine erhalten werden, fast genau übereinstimmen.

Im Falle der verschiedenen π -Elektronenzustände eines Moleküls nimmt die Quantenzahl n_L und damit der zweite Summand in (13) (das Glied $[h^2/(8mL^2)] n_L^2$) verschiedene Werte an, während der erste Summand $(h^2/8m) (1/B^2 + 4/H^2)$ unverändert bleibt. Jener zweite Summand stellt den Anteil zur kinetischen Energie dar, der von der Geschwindigkeitskomponente v_L des Elektrons in der Richtung entlang der Achse des röhrenförmigen Kastens herrührt. Er ergibt sich auf Grund der Überlegung, dass sich entlang der Zickzackstrecke L nur ganze Vielfache von halben Wellenlängen einstellen können, so dass $\lambda_L = 2L/n_L$ ist und der entsprechende Anteil zur kinetischen Energie gleich

$$\frac{m}{2} v_L^2 = \frac{m}{2} \left(\frac{h}{m \lambda_L} \right)^2 = \frac{h^2}{2m \lambda_L^2} = \frac{h^2}{8mL^2} n_L^2$$

wird. Der erste Summand rührt von der Bewegung des Elektrons quer zur Längsachse des Kastens her.

In Untersuchungen über Lichtabsorption und Stabilität ungesättigter Verbindungen¹ ist es von besonderem Interesse, die *Unterschiede* zwischen den Werten der kinetischen Energie der verschiedenen π -Elektronenzustände zu kennen, während die Absolutwerte der kinetischen Energie dieser Zustände von kleinerer Bedeutung sind. In Betrachtungen dieser Art kann daher der erste der oben erwähnten Summanden, der einen konstanten Wert beibehält, ausser acht gelassen werden; das heisst, man kann zur Vereinfachung der Betrachtungsweise modellmässig annehmen, dass sich die π -Elektronen nur in der Richtung, welche entlang der Achse des Kastens führt, bewegen können und sich demgemäss so verhalten wie eindimensionale stehende Wellenzüge, die entlang der Achse des Kastens ausgebildet sind (eindimensionales Elektronengasmodell). Gemäss dieser Modellvorstellung, die den Betrachtungen im Abschnitt 6 bereits zugrunde gelegt wurde, entsprechen die einzelnen π -Elektronenzustände den Schwingungszuständen einer Saite, die man sich dem Molekülgerüst entlang gelegt denkt.

Ganz entsprechende Verhältnisse treffen wir im Falle eines Moleküls mit verzweigtem π -Elektronengas an, wo sich die π -Elektronen so verhalten wie Elektronen, die in einem etwa gemäss Abbildung 13a verzweigten Kasten eingeschlossen sind. Auch hier setzt sich die

¹ H. KUHN, Z. Elektrochem. 55, 220 (1951).

¹ Näheres hierüber siehe unten, Abschnitt 7b, α .

kinetische Energie näherungsweise aus einem Anteil $(\hbar^2/8m)(1/B^2 + 4/H^2)$ zusammen, der von der Geschwindigkeitskomponente des Elektrons quer zu den Achsen der einzelnen Schenkel herrührt und einem Anteil, der durch die Geschwindigkeitskomponente entlang dieser Achsen bedingt ist.

Die Elektronenwellen, die sich entlang der einzelnen Schenkel ausbilden, entsprechen offenbar den stehenden Wellen entlang der im vorangehenden erwähnten verzweigten Saite, die man sich über den Kasten hin gespannt vorstellt. Die Wellenlänge λ_L lässt sich im Falle jedes stationären Schwingungszustands dieser Saite leicht auf theoretischem Wege ermitteln, und damit kann auch der zweite der beiden oben genannten Anteile zur kinetischen Energie, nämlich der Anteil

$$\frac{m}{2} \left(\frac{\hbar}{m\lambda_L} \right)^2 = \frac{\hbar^2}{2m\lambda_L^2}$$

und schliesslich die gesamte kinetische Energie

$$E_{kin} = \frac{\hbar^2}{8m} \left(\frac{1}{B^2} + \frac{4}{H^2} \right) + \frac{\hbar^2}{2m\lambda_L^2} \quad (14)$$

(λ_L Wellenlänge der stehenden Wellen, die sich im betrachteten Schwingungszustand entlang der verzweigten Saite ausbilden)

eines herausgegriffenen Elektronenzustandes angegeben werden.

Soweit es auf Grund der bisher durchgeführten Untersuchungen beurteilt werden kann, stehen die gemäss (14) sich ergebenden E_{kin} -Werte fast in Übereinstimmung mit den präziseren Werten, die mit Hilfe von Modellversuchen an schwingenden Membranen erhalten werden.

Nach Gleichung (14) unterscheiden sich die Werte der kinetischen Energie, die gemäss der besprochenen Näherung den verschiedenen π -Elektronenzuständen zuzuschreiben sind, nur durch den Anteil, welcher von der Geschwindigkeitskomponente herrührt, die entlang der einzelnen Schenkel des Kastens führt. Ähnlich wie im Falle unverzweigter Elektronengase kann daher auch hier bei gewissen Betrachtungen die Modellvorstellung eindimensionaler π -Elektronenwellen zugrunde gelegt werden, die den Wellen entsprechen, welche sich entlang der erwähnten verzweigten Saite, die man sich über das Molekülgerüst hin gespannt denkt, ausbilden (verzweigtes eindimensionales Elektronengasmodell¹).

b) *Potentielle Energie von π -Elektronen.* Gemäss Abschnitt 2b ist einem Elektron, das sich in einem bestimmten Quantenzustand befindet, offenbar im Mittel die potentielle Energie

$$E_{pot} = \int_{\text{Raum}} V \varrho \, d\Omega \quad (15)$$

zuzuschreiben. Darin stellt V die potentielle Energie dar, welche das Elektron am Orte des Volumenele-

ments $d\Omega$ besitzt, und $\varrho \, d\Omega$ ist, wie gesagt, die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons im Volumenelement $d\Omega$.

Im Falle eines π -Elektrons kann ϱ durch eine Kasten-testfunktion approximiert, also unschwer näherungsweise angegeben werden. Schwieriger ist es, die potentielle Energie V zu finden, die das Elektron an einer bestimmten Stelle besitzt und die einerseits von der Coulombschen Anziehung des Elektrons an die geladenen Atome des Molekülgerüsts herrührt, andererseits durch die Coulombschen Abstossungskräfte, welche die übrigen π -Elektronen auf das herausgegriffene Elektron ausüben, festgelegt wird. Bei einer Abschätzung der Grösse dieser Coulombschen Kräfte ist es praktisch kaum zu umgehen, eine Reihe vereinfachender Modellvorstellungen zugrunde zu legen.

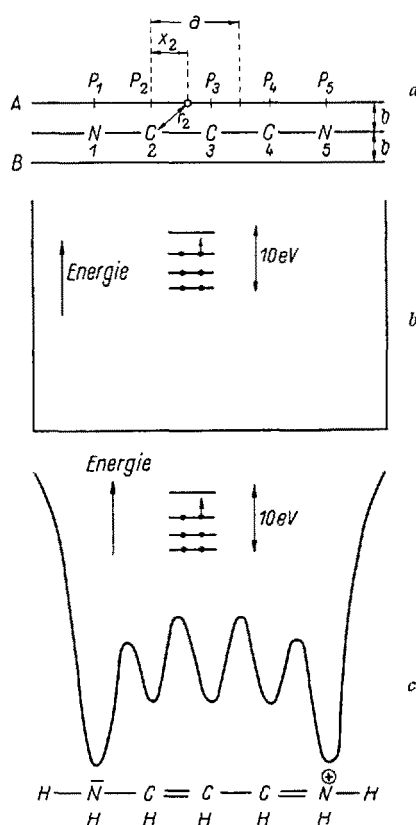


Abb. 19. Vinylhomologes Amidiniumion Ia, Ib. Linienzüge A und B, um welche sich die π -Elektronenwolken anhäufen. Man denkt sich ein herausgegriffenes π -Elektron einem dieser Linienzüge, etwa dem Linienzug A, entlang geführt. Die potentielle Energie V ändert sich dann gemäss Abbildung 19c. Einer rohen Näherungsbetrachtung kann die Modellvorstellung zugrunde gelegt werden, dass V den Verlauf gemäss Abbildung 19b aufweise.

Wie mehrmals erwähnt wurde, besitzen die Wolken der π -Elektronen einer ungesättigten Verbindung in der Ebene der Schwerpunkte der Atome, welche durch Doppelbindungen verknüpft sind, die Dichte Null; die Elektronenwolken häufen sich um zwei Achsen an, die sich, oberhalb bzw. unterhalb dieser Ebene, der Zickzacklinie des Molekülgerüsts entlang erstrecken. Um den genaueren Verlauf der beiden Achsen zu kennzeichnen,

¹ H. KUHN, Helv. chim. Acta 32, 2247 (1940); Z. Elektrochem. 55, 220 (1951).

denken wir uns den Mittelpunkt einer Strecke von bestimmter Länge $2b$, die stets senkrecht auf der betrachteten Ebene der Atomschwerpunkte steht, entlang der Verbindungslinie der Schwerpunkte der Atome geführt, über welche sich das π -Elektronengas erstreckt. Die Endpunkte der Strecke beschreiben dann die besagten beiden Zickzacklinien, um welche sich die π -Elektronenwolken anhäufen [Linienzüge A und B (Abb. 19a) im Falle des Ions (Ia), (Ib)].

Um die potentielle Energie E_{pot} eines π -Elektrons abzuschätzen, kann nun vereinfachend angenommen werden, dass sich das Elektron auf einer dieser Linien [etwa der Linie A (Abb. 19a)] und an keiner Stelle ausserhalb derselben aufhalte. An Stelle der Integration über den Raum gemäss (15) ist dann eine Integration entlang dieser Linie vorzunehmen, wobei die in (15) auftretende räumliche Dichtefunktion ρ durch die entsprechende eindimensionale Dichtefunktion zu ersetzen ist, die sich in einem gegebenen Fall auf Grund des eindimensionalen Elektronengasmodells (Abschnitt 7a β) sofort ergibt. Das Problem der Ermittlung von E_{pot} reduziert sich damit auf die Frage nach der potentiellen Energie V eines Elektrons, das entlang dem besagten Linienzug geführt wird, in Abhängigkeit von seiner Lage auf dieser Strecke.

α) *Annahme konstanter potentieller Energie entlang dem Linienzug, auf dem sich das π -Elektron nach den beschriebenen Modellvorstellungen aufhält.* Das Coulombische Feld, welches die geladenen Atome des Molekülgerüsts auf ein hervorgehobenes π -Elektron ausüben, wird unter dem Einfluss der übrigen π -Elektronen weitgehend ausgeglichen. Daher kann einer ersten rohen Näherungsbetrachtung offenbar die Modellvorstellung zugrunde gelegt werden, dass die potentielle Energie entlang dem besagten Linienzug als konstant betrachtet werden dürfe und dass sie an den Punkten, an denen dieser Linienzug die endständigen Wände des fiktiven Kastens (Abb. 12a) durchstösst, nach aussen hin unendlich steil anwache [Verlauf gemäss Abb. 19b im Falle des Ions (Ia), (Ib)].

Unter dieser Voraussetzung folgt, dass im Falle jedes π -Elektronenzustandes die mittlere potentielle Energie E_{pot} ebenfalls einen konstanten Wert (den Wert $E_{pot} = V$) besitzen muss. Die Gesamtenergie $E_{kin} + E_{pot}$ wird wegen (14) gleich $\text{const} + \hbar^2/(2m\lambda_L^2)$ oder im Spezialfall unverzweigter Elektronengase nach (13) gleich $\text{const} + \hbar^2/(8mL^2)n_L^2$, wobei

$$\text{const} = \frac{\hbar^2}{8m} \left(\frac{1}{B^2} + \frac{4}{H^2} \right) + E_{pot}$$

einen im Falle aller π -Elektronenzustände des Moleküls gleich grossen Anteil darstellt. Die relativen Lagen der Energieniveaus der einzelnen π -Elektronenzustände einer ungesättigten Verbindung können auf Grund dieser Beziehungen sofort angegeben werden.

Durch Untersuchung der *Lichtabsorption* lässt sich prüfen, inwiefern die so sich ergebenden Unterschiede zwischen den Gesamtenergien einzelner π -Elektronen-

zustände als zuverlässig betrachtet werden können: Die Lichtabsorption ungesättigter Verbindungen im Sichtbaren oder nahen Ultraviolett kommt dadurch zustande, dass unter der Einwirkung von Licht π -Elektronen aus den energiereichsten besetzten Zuständen in energiereichere, im nicht angeregten Molekül unbesetzte Zustände übergehen. Beispielsweise ist die langwellige Absorptionsbande des vinylenhomologen Aminidiniumions (Ia), (Ib) mit dem Übergang eines Elektrons aus dem Zustand mit der Quantenzahl $n_L = 3$ (in welchem gemäss Abb. 12e entlang der mesomeren Kette drei Anhäufungsstellen der Elektronenwolke auftreten) in den Zustand mit der Quantenzahl $n_L = 4$ (in welchem die Wolke vier Anhäufungsstellen besitzt) verknüpft. Aus der Differenz ΔE der Energie vor bzw. nach einem ins Auge gefassten Elektronensprung lässt sich die Lage der entsprechenden Absorptionsbande ermitteln, indem nach der Beziehung von BOHR

$$\lambda_{max} = \frac{hc}{\Delta E}$$

ist, wobei λ_{max} die Wellenlänge des Maximums der Absorptionsbande, die dem betrachteten Übergang entspricht, und c die Lichtgeschwindigkeit bedeutet.

Es zeigt sich nun, dass die so erhaltenen λ_{max} -Werte in einer Reihe von Fällen überraschend gut mit den empirisch gefundenen Werten übereinstimmen. Dies gilt insbesondere im Falle von Molekülen, welche ein ausgedehntes unverzweigtes¹ oder verzweigtes² mesomeres System enthalten. Starke Diskrepanzen treten im Falle von Molekülen auf, welche der Chemiker durch Angabe einer einzigen Struktur (und nicht verschiedener äquivalenter Grenzstrukturen) formelmässig darstellen muss (Polyene, Polyine usw.), ebenso bei Molekülen mit mesomerem System, in denen an gewissen Stellen Heteroatome statt Kohlenstoffatome stehen. Es gelingt, diese Abweichungen in quantitativer Weise zu deuten, indem man die Ortsabhängigkeit der potentiellen Energie von π -Elektronen in verfeinerter Form abzuschätzen versucht.

β) *Verfeinerte Abschätzung der potentiellen Energie eines π -Elektrons in Abhängigkeit von seiner Lage auf dem Linienzug, auf dem es sich nach den beschriebenen Modellvorstellungen aufhält.* Die potentielle Energie eines π -Elektrons, das entlang dem Linienzug A (Abb. 19a) geführt wird, besitzt in Wirklichkeit nicht den modellmässig angenommenen Verlauf gemäss Abbildung 19b, sondern sie wird etwa gemäss Abbildung 19c verlaufen: In unmittelbarer Nachbarschaft jedes positiv geladenen Atomschwerpunkts (an den Stellen P_1 bis P_6) wird die potentielle Energie des Elektrons kleiner sein als an den zwischen diesen Punkten liegenden Stellen des Linienzuges A . Um den Potentialverlauf in quantitativer Hinsicht abzuschätzen, legen wir die im folgenden beschriebenen Modellvorstellungen zugrunde:

¹ Näheres hierüber s. Note 1 und 2, p. 50.

² H. KUHN, Helv. chim. Acta 32, 2247 (1949).

Das herausgegriffene π -Elektron befinde sich zunächst genau über dem Schwerpunkt eines bestimmten Atoms der Kette [an einer der Stellen P_1 bis P_5 (Abb. 19a) im Falle des Ions (Ia), (Ib)]. Es ist dann offenbar anzunehmen, dass die übrigen π -Elektronen infolge Coulombscher Abstossung im Bereich dieses Atoms fehlen und sich ungefähr gleichmässig auf die Bereiche aller andern Atome verteilen, über welche sich das π -Elektronengas erstreckt. Sie werden das Coulombsche Feld dieser andern Atome weitgehend abschirmen. Wir wollen die Modellvorstellung zugrunde legen, dass die übrigen π -Elektronen das Feld des direkt benachbarten Atoms nicht beeinflussen, und können demgemäss annehmen, dass dieses Atom auf das Elektron die Coulombsche Anziehungskraft $Z_{i;eff} e_0^2/b^2$ ausübe. Darin ist b der Abstand des Elektrons vom Kern des Atoms¹. $Z_{i;eff}$ stellt die effektive Ladungszahl des Atoms in bezug auf ein Valenzelektron dar, das heisst, die Kernladungszahl, vermindert um die von den inneren $1s$ -Elektronen und den σ -Elektronen herrührende Abschirmungskonstante. Befindet sich das Elektron im Coulombschen Feld eines C^+ -Atoms, so ist nach SLATER² $Z_{i;eff}$ gleich 3,25; bei N^{++} ist $Z_{i;eff}$ gleich 4,25, bei N^+ gleich 3,90, bei O^{++} gleich 4,90 und bei O^+ gleich 4,55.

Das betrachtete Elektron, welches sich zunächst über dem Schwerpunkt eines herausgegriffenen Atoms Nr. i befinde, werde nun auf dem erwähnten Linienzug [Linienzug A (Abb. 19a) im Falle des Ions (Ia), (Ib)] um eine Strecke x_i in der einen oder andern Richtung verschoben. Die am Atom Nr. i anzunehmende Ladung $z_i e_0$, welcher nach dem vorangehenden im Falle $x_i = 0$ der Wert $Z_{i;eff} e_0$ zuzuschreiben ist, wird mit wachsendem Abstand x_i allmählich abnehmen, indem die Ladung des Atoms durch die übrigen π -Elektronen um so stärker abgeschirmt sein wird, je weiter das Elektron vom betrachteten Atom entfernt ist. Wir können daher offenbar modellmässig annehmen, dass z_i mit wachsendem Abstand x_i gleichmässig abfällt und bei einem bestimmten Wert $x_i = a$ den Betrag Null erreicht, dass also z_i im Bereich $x_i < a$ durch die Beziehung

$$z_i = Z_{i;eff} \left(1 - \frac{x_i}{a}\right)$$

gegeben sei und bei grösseren Werten von x_i den Betrag Null besitze. Auf Grund einer Abschätzung ergibt sich der Wert $a = 2 \text{ \AA}$. Die vom Atom Nr. i auf das Elektron ausgeübte Kraft \mathfrak{R}_i ist demgemäss gleich $z_i e_0^2/r_i^2$

¹ Es besteht eine gewisse Unsicherheit in der Festlegung des ungefähren Zahlenwertes der Grösse b [Abstand des Linienzuges A (Abb. 19a) von der Ebene der Atomschwerpunkte]. Offenbar ist dieser Abstand etwa gleich dem mittleren Abstand des p_z -Elektrons eines C-Atoms von der äquatorialen x - y -Ebene zu setzen. Unter Zugrundelegung einer Wellenfunktion ψ_{p_z} vom Slater-Typus ergibt sich hierfür der Betrag

$$b = \frac{15}{4} \frac{a_0}{ZC_{i;eff}} = 0,6 \text{ \AA},$$

welcher den folgenden Betrachtungen zugrunde gelegt wird.

² J. C. SLATER, Phys. Rev. 36, 57 (1930).

(wobei r_i den Abstand des Elektrons von diesem Atom darstellt), oder es ist

$$\mathfrak{R}_i = \frac{Z_{i;eff} (1 - x_i/a) e_0^2}{r_i^2} = \frac{Z_{i;eff} (1 - x_i/a) e_0^2}{b^2 + x_i^2} \text{ für } x_i < a;$$

$$\mathfrak{R}_i = 0 \text{ für } x_i > a.$$

Die Resultierende der Kräfte, die von den einzelnen Atomen ausgeübt werden, kann daher leicht angegeben werden, wenn sich das Elektron in einem beliebigen Punkt des betrachteten Linienzuges aufhält. Damit lässt sich auch die potentielle Energie des Elektrons in Abhängigkeit von seiner Lage auf diesem Linienzug sofort ermitteln.

Im vorangehenden wurde die Annahme zugrunde gelegt, dass die Ladungen der Atome, die vom herausgegriffenen Elektron einen Abstand besitzen, der grösser ist als der charakteristische Abstand a , abgeschirmt seien, dass also diese Ladungen durch die Ladungen der übrigen π -Elektronen exakt neutralisiert würden. Bei verfeinerter Betrachtung wäre zu berücksichtigen, dass dies nicht genau zutrifft, indem im allgemeinen an den Stellen der erwähnten Atome Überschussladungen auftreten, die das Coulombsche Feld, das am Orte des herausgegriffenen Atoms herrscht, etwas beeinflussen. Im folgenden soll auf die Mitberücksichtigung dieser Verfeinerung verzichtet werden.

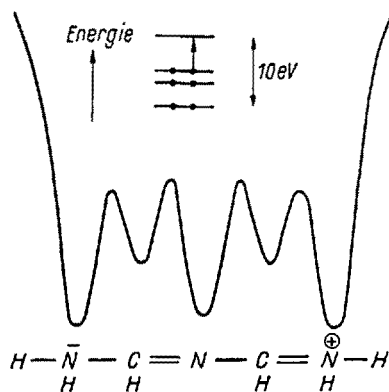


Abb. 20. Ion Va, Vb. Potentialverlauf entlang der Kette und Energieniveaus von besetzten und unbesetzten π -Elektronenzuständen. Das Ion Va, Vb entsteht aus Ia, Ib durch Ersatz der mittleren CH-Gruppe durch ein N-Atom. Die Einführung des N-Atoms an Stelle der CH-Gruppe führt zu Verschiebungen der einzelnen Energieniveaus (vgl. Abb. 20 mit Abb. 19c) und daher auch zu einer Verschiebung der Absorptionsbande.

Die Potentialkurven, die sich auf Grund vorstehender Modellvorstellungen ergeben, sind für einige Fälle in den Abbildungen 19c, 20 und 21 neben den zugehörigen Energieniveaus angedeutet. Die Lagen der einzelnen Energieniveaus können in der oben beschriebenen Weise bei gegebener Gestalt der Potentialkurven ermittelt werden. Im Falle des Potentialverlaufs gemäss Abbildung 19c liegen die einzelnen Energieniveaus ähnlich wie bei Annahme konstanter potentieller Energie entlang der Kette, während in den beiden andern Fällen (Abb. 20 und 21) eine beträchtliche Verschiebung der einzelnen Niveaus gegenüber den Lagen, die

bei Annahme konstanter potentieller Energie zu erwarten sind, festzustellen ist.

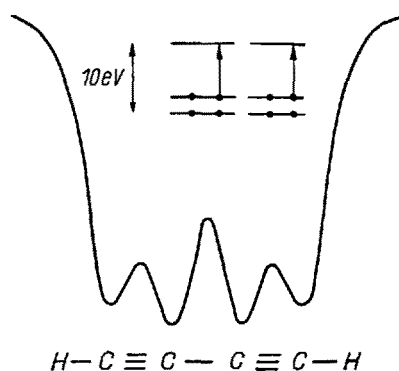
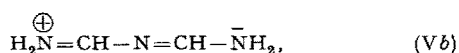
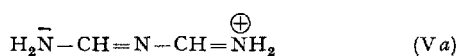


Abb. 21. Butadiin $H-C \equiv C - C \equiv C-H$. Potentialverlauf entlang der Kette und Energieniveaus von π -Elektronenzuständen.

Diese Verschiebungen der Energieniveaus führen zu entsprechenden Verschiebungen der Absorptionsbanden. Betrachten wir etwa das Azaderivat



das aus (Ia), (Ib) entsteht, indem darin die mittlere CH-Gruppe durch ein N-Atom ersetzt wird. Der Abstand zwischen dem höchsten im Normalzustand des Ions besetzten und dem nächsthöheren Energieniveau ist gemäss Abbildung 20 grösser als im Falle des Ions (Ia), (Ib) (Abb. 19c); die langwellige Absorptionsbande, die dem Übergang eines Elektrons aus dem einen in das andere dieser Niveaus entspricht, verschiebt sich also beim Übergang von (Ia), (Ib) zum Azaderivat (Va), (Vb) nach kürzeren Wellen.

Auf Grund der angedeuteten Betrachtungsweise ergeben sich in einer Reihe von Fällen Verschiebungen von Absorptionsbanden, die mit den experimentell gefundenen Verschiebungen in guter Übereinstimmung stehen¹. Dies deutet darauf hin, dass die skizzierten Vorstellungen zu einem recht befriedigenden Bild von den Zuständen der π -Elektronen in ungesättigten Verbindungen führen.

Bei der Weiterentwicklung dieser Gesichtspunkte wird man nun zur Betrachtung zunehmend komplizierterer π -Elektronensysteme schreiten. Es scheint uns in solchen Fällen besonders wichtig zu sein, vereinfachende Rechenverfahren zugrunde zu legen, um sonst schwer überwindbaren mathematischen Schwierigkei-

ten aus dem Wege zu gehen. Es ist daher beabsichtigt, die in Abschnitt 7a beschriebene akustische Analogierechenmaschine zur Untersuchung der Zustände von π -Elektronen in Molekülen mit kompliziert verzweigtem Elektronengas zu verwenden und ferner ein elektrisches Analogierechenggerät zu benutzen, um den Einfluss des Potentialverlaufs entlang einer komplizierter gestalteten Molekülkette zu untersuchen (diese Möglichkeit ergibt sich auf Grund der Tatsache, dass bei Betrachtung gewisser elektrischer Siebketten dieselbe Differentialgleichung auftritt, welche auch das Verhalten von π -Elektronen in einem Feld veränderlicher potentieller Energie beschreibt¹). Bei der Ermittlung der Intensität von Absorptionsbanden können ebenfalls komplizierte Berechnungen umgangen werden, indem man ein einfach herzustellendes Gebilde aus Karton durch Anlegen eines Gewichts in eine schwebende Lage bringt und die Grösse dieses Gewichts feststellt².

Zusammenfassend ist zu erkennen, dass man auf Grund weniger Postulate (Wellen-Partikel-Dualität, Variationsprinzip, Pauli-Prinzip, Orthogonalitätsrelation) zu einer rohen Deutung des Zustandekommens und der Eigenschaften der zahlreichen, verschiedenartigen Moleküle, die bekannt sind, gelangen kann. Man ist dabei genötigt, stark vereinfachende Modellvorstellungen zugrunde zu legen.

Summary

As a new approach to the interpretation of chemical bonding a method has been developed based on the concept of the electron gas. This method derives from the fact that molecular electron clouds possess similar shapes to the charge clouds of electrons which are confined to boxes of suitable shape and dimensions. The easily derived wave functions of the electrons in the box can then be used as simple approximations (test functions) to the wave functions of the molecular electrons. This method thus differs basically from the bond orbital and molecular orbital methods, both of which employ combinations of atomic orbitals for describing the electron states in the molecule.

After an elementary introduction to the fundamentals of quantum theory (wave-particle dualism, variational principle, Pauli exclusion principle and the orthogonality requirement) a discussion is given of the hydrogen atom and the hydrogen molecule ion on this basis and the hydrogen molecule and the water molecule are then considered as simple examples of molecules containing covalent single bonds.

Particularly interesting is the behaviour of the characteristic electrons in unsaturated compounds (the π -electrons) whose charge clouds extend over the whole unsaturated portion of the molecule (see Figs. 10–17). The charge clouds of these electrons are approximated by the charge clouds of electrons enclosed in a box which in imagination is placed along and around this portion of the molecule. The quantum states of such electrons can easily be found due to the far-reaching analogy which exists between the behaviour of an electron in an elongated box and the standing waves produced in a

¹ H. KUHN, *Helv. chim. Acta* **34**, 1308, 2371 (1951); *Z. Elektrochem.* **53**, 165 (1949); *J. Chem. Phys.* **16**, 840 (1948); **17**, 1198 (1949); *Chimia* **4**, 203 (1950). – In den obenerwähnten Arbeiten sind die zur Charakterisierung des Potentialverlaufs im Falle der Polyene und der Azapolyethine wesentlichen Parameter zum Teil empirisch auf Grund von Absorptionsdaten festgelegt worden. Unter Zugrundelegung der oben beschriebenen Modellvorstellungen lässt sich der Potentialverlauf und damit die Grösse dieser Parameter ohne Zuhilfenahme von Absorptionsdaten näherungsweise ermitteln.

¹ G. KRON, *Phys. Rev.* **67**, 39 (1945); *J. appl. Phys.* **16**, 172 (1945).

² H. KUHN, *Helv. chim. Acta* **34**, 1318 (1951).

string which is imagined stretched along the box and attached at its ends (see Figs. 11 and 12). If the system of conjugated double bonds extends over several branches in a molecule (e.g. as in the case of guanidinium ion or of fulvene) the states of the π -electrons stand in analogy to the stationary states of the transversal oscillations of a correspondingly branched stretched string fixed at its end (see Figs. 13 and 14).

It is further shown that this new approach to the problem of chemical bonding leads to a simple interpretation

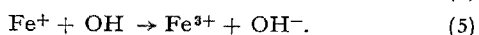
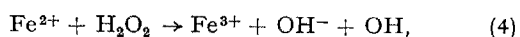
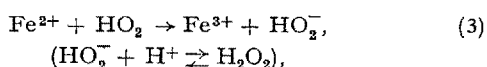
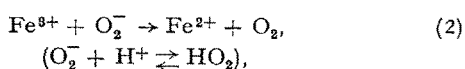
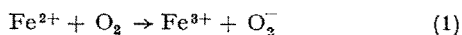
of the phenomenon of mesomerism, and enables an easy calculation to be made of the total π -electron charge distribution along the chain, the knowledge of which is of importance in determining the reactive behaviour of the compound. It is also possible in this manner to calculate the energy levels of the π -electron states and thus to reach conclusions about the stability of the compound and to determine the position of its absorption bands in the ultra-violet and visible spectral regions.

Brèves communications - Kurze Mitteilungen Brevi comunicazioni - Brief Reports

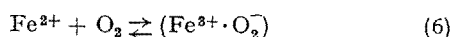
Les auteurs sont seuls responsables des opinions exprimées dans ces communications. - Für die kurzen Mitteilungen ist ausschliesslich der Autor verantwortlich. - Per le brevi comunicazioni è responsabile solo l'autore. - The editors do not hold themselves responsible for the opinions expressed by their correspondents.

The Autoxidation of Ferrous Ions in Aqueous Solution

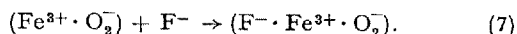
Some time ago¹ the following mechanism was proposed for the autoxidation of ferrous ions in aqueous solutions:



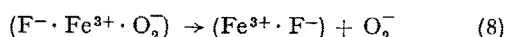
In the light of a recent theoretical discussion² of the mechanism of electron transfer processes in solutions, it appears that the primary process, equation (1), has to be given a somewhat different interpretation and should be represented by:



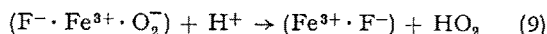
leading to the formation of an ion pair complex, with a corresponding gain of Coulombic energy. A consideration of equation (6) shows that there would still be a great tendency for the reverse process, with restitution of the initial state. It seems, however, that the reverse process can be inhibited to a considerable extent if there are suitable anions (e.g. F^- , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, OH^-) present in the solution which, by reacting with the complex, can lead to its stabilisation according to:



The new complex may eventually break up according to:



or



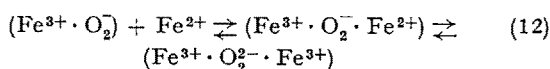
followed again by the sequence of reactions given previously. Thus, one of the functions of these anions is evidently to stabilise the primary complex, apart from complexing the ferric ions and suppressing reaction (2), as suggested previously. In agreement with these views, we have found¹ that under these conditions the rate of autoxidation is given by:

$$\text{rate} \propto [\text{Fe}^{2+}] [\text{O}_2] [\text{F}^-]. \quad (10)$$

In the absence of these stabilising anions the primary complex should exhibit a great tendency to revert to the initial state and this is in full agreement with the fact that autoxidation of ferrous ions in dilute (acid) solutions is a very slow process. The slow conversion to ferric ions which takes place under these conditions has been reinvestigated and this has confirmed¹ the earlier findings of MACBAIN² and LAMB and ELDER³—that under these conditions the rate equation conforms to:

$$\text{rate} \propto [\text{Fe}^{2+}]^2 [\text{O}_2]. \quad (11)$$

This suggests that stabilisation of the primary complex can not only be brought about by reaction with suitable anions but that there is also a certain amount of stabilisation by the interaction with ferrous ions present in the solution, according to:



leading to another complex which is also stabilised by Coulombic forces and which may subsequently break up,

¹ W. TAYLOR and J. WEISS (in preparation).

² J. W. MACBAIN, J. Phys. Chem. 5, 631 (1901).

³ A. B. LAMB and L. W. ELDER, J. Amer. Chem. Soc. 53, 144 (1931).

¹ J. WEISS, Naturwissenschaften 23, 64 (1935).

² J. WEISS (in preparation).