

prüfenden Substanz in ein schräg gestelltes Glasrohr aus schwerschmelzbarem Glas von 25 cm Länge, an dessen offenes Ende das Reagens-Papier anzulegen ist. 4) Erhitzung mit einem Taschen-Feuerzeug zwecks Abröstung von Sulfiden. Bedenkt man noch, daß für mineralogische Exkursionen wohl mehrere Glasröhrchen von 25 cm Länge mitzunehmen wären, von der Sicherheit der Erhitzung mit einem Taschen-Feuerzeug ganz abgesehen, so ist durch die vorstehende Gegenüberstellung der in Frage stehenden Nachweise die Unrichtigkeit der Behauptung von H. Freytag wohl hinreichend illustriert.

Schließlich bemerken wir noch, daß die Angabe von Freytag, man könne mit seiner Reaktion in festem Natriumsulfid einen Gehalt an Natriumthiosulfat eindeutig erkennen, gleichfalls unrichtig ist. Nach unseren Erfahrungen enthält Natriumsulfid stets Thiosulfat, daneben aber auch noch Sulfit; mit der Jod-Azid-Reaktion läßt sich in einfacher Weise⁵⁾ und unbeschadet einer Anwesenheit von Sulfit ein Thiosulfat-Gehalt erkennen; nach der Arbeitsweise von H. Freytag wird ein sulfitt-freies Natriumsulfid vorausgesetzt, ohne jegliche Angabe darüber, auf welche Weise die völlige Abwesenheit von Sulfit vor Anstellung der Versuche festgestellt worden ist.

73. Otto Schmidt: Die inneren Energie-Verhältnisse bei aromatischen carbocyclischen Substanzen, IV. Mittel.: Das Entfernungs-Gesetz.

(Eingegangen am 19. Januar 1935.)

In den früheren Veröffentlichungen¹⁾ über die inneren Energie-Verhältnisse bei aromatischen Substanzen war gezeigt worden, daß der Verlauf der Potentialkurve der B-Valenzen, die durch Kopplung von B-Elektronen²⁾ entstehen, dem eines Coulombschen Potentials entspricht, also durch die Gleichung:

$$P = \pm \frac{a}{R^n} \dots \dots \dots (1)$$

mit $n = 1$ gegeben ist; hier bedeutet das negative Vorzeichen die Anziehung entgegengesetzt, das positive die Abstoßung gleich gerichteter Spins. R ist der Abstand zwischen den Zentren der betr. C-Atome, gemessen in Å-Einheiten. (1) hat also die Form eines Ionen-Potentials. Das Gesamt-Potential V wird daher beschrieben durch den Bornschen Ansatz:

$$V = \pm \frac{a}{R} + \frac{b}{R^m} \dots \dots \dots (2)$$

wobei a und b zwei Konstanten sind und $m \sim 8$ ist. Die dem Potential (1) zugrunde liegende Kurve ist eine Hyperbel $\mp Pr = a$; das Abstoßungspotential b/R^m setzt wegen des hohen Wertes von m erst bei kleinen Entfernungen plötzlich und stark ein; durch Superposition beider erhält man eine Kurve, die sich von der Kurve des homoiopolaren Potentials dadurch

⁵⁾ vergl. hierzu F. Feigl, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen [2. Aufl., 1935], S. 315, sowie F. Emich, Mikrochem. Praktikum [München 1931], S. 146.

¹⁾ O. Schmidt, I. Mittel.: B. **67**, 1870 [1934], II.: B. **67**, 2078 [1934], III.: B. **68**, 60 [1935]. Die Arbeiten sind im folgenden mit I, II und III bezeichnet.

²⁾ d. h. solchen Elektronen, die nicht in Einfach-bindungen unterzubringen sind.

unterscheidet, daß die Potentialwerte bei Entfernungen von 2—4 Å erheblich größer sind als 0. Das Abstoßungs-Potential spielt bei den hier in Frage kommenden Entfernungen keine Rolle, so daß man sich, wie dies auch in Arbeit I geschehen ist, auf die alleinige Berücksichtigung des Potentials (1) beschränken kann. Dann ergibt sich die Gesamtheit ΣV dieser Potentiale zu: $\Sigma V = -\Sigma P_a + \Sigma P_b$, wo $-\Sigma P_a$ die Summe aller anziehenden, $+\Sigma P_b$ die Summe aller abstoßenden Potentiale (1) ist. Die zugehörigen Kräfte lassen sich alsdann in bekannter Weise vektoriell addieren; die so berechneten Werte stimmen, wie in I gezeigt wurde, mit den experimentell ermittelten gut überein.

Dies Resultat ist im höchsten Grade überraschend, denn es paßt durchaus nicht zu den Vorstellungen, die die Quanten-Theorie der homoiopolaren Bindung entwickelt hat. Nach Heitler³⁾ „können die eingepprägten Kräfte, die zwischen den Atomen wirken, keine der klassischen Mechanik oder Elektrodynamik bekannten Kräfte sein, die dem Vektor-Additionsprinzip genügen“.

Es scheint nun, daß die Gleichung (2) nur ein Spezialfall einer allgemeinen Gesetzmäßigkeit ist, die für die Betätigung aller Valenz-Elektronen gilt: Auch die Kurve der Wechselwirkungs-Energie der beiden Wasserstoffatome, die Heitler und London ermittelt haben, läßt sich auf diesen Ansatz zurückführen, wenn man ihm noch ein positives Glied $f(R)$ zufügt, welches man so deuten kann, daß es dem Umstande Rechnung trägt, daß die Lage des Elektrons im Wasserstoffatom kugel-symmetrisch, also nicht orientiert ist, während sie für das Kohlenstoffatom, z. B. im Benzolmolekül, tetraedrisch festgelegt ist. Auch beim Wasserstoffmolekül werden sich die Elektronen in der Nähe durch die Anziehung bei entgegengesetztem Spin orientieren, aber beim Auseinanderführen der Atome hört diese Orientierung allmählich auf, und die Abstände der Elektronen können dadurch noch weiter vergrößert werden. Der allgemeine Ansatz lautet daher:

$$V = -\frac{a}{R} + \frac{b}{R^8} + f(R) \dots \dots \dots (3)$$

Das zweite Glied der rechten Seite von (3) kann, wie oben ausgeführt, für Entfernungen über $\sim 0.8 \text{ \AA}$ vernachlässigt werden. Durch Ausprobieren stellt man leicht fest, daß $a = 4$ ist und $f(R)$ durch $0.4 R^{1.5}$ wiedergegeben wird. Der Ansatz $V = -4/R + 0.4 R^{1.5}$ beschreibt recht gut die von Heitler⁴⁾ gegebene experimentelle Potentialkurve der beiden Wasserstoffatome im Wasserstoffmolekül, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

R	V gef.	V ber.	R	V gef.	V ber.	R	V wellen- mech. ber.	V ber.
0.92	4.0	4.0	1.36	2.0	2.3	1.94	0.5	1.0
1.01	3.67	3.6	1.50	1.5	1.9	2.12	0.3	0.6
1.13	3.0	3.1	1.59	1.2	1.7	2.39	0.13	0.19
1.25	2.5	2.6	—	—	—	2.65	0.07	0

³⁾ W. Heitler, Quanten-Theorie und homoiopolare chemische Bindung, Leipzig 1934, S. 483.

⁴⁾ l. c., S. 496; die Zahlenwerte der Zusammenstellung sind der Zeichnung entnommen und daher nur angenähert richtig.

Durch weiteres Ausprobieren bei dem Werte von $f(R)$ kann man die jetzt schon gute Übereinstimmung noch verbessern, doch hat dies so lange keinen Zweck, als exakte experimentelle Zahlen für mittlere und größere Entfernungen fehlen; die Form der wellen-mechanisch berechneten Kurve weicht ja von der experimentellen, die nicht weiter als 1.6 Å reicht, nicht unerheblich ab⁴⁾.

Die beiden Gleichungen (2) und (3) sind bequeme Interpolationsformeln, die die Energie-Verhältnisse homoiopolarer Substanzen in einfacher Weise zu ermitteln gestatten.

Die sich aus ihnen ergebenden Vorstellungen stimmen am meisten mit denen von Dirac⁵⁾ überein. Nach der Diracschen Theorie verhält sich das Elektron im Magnetfeld wie ein kleiner Magnet, übt also auf ein zweites Elektron von entgegengesetztem Spin anziehende Kräfte aus, die indes als klein betrachtet werden. Diese Theorie ergibt für das Elektron auch ein imaginäres elektrisches Moment, das physikalisch noch nicht gedeutet wurde. Wir wollen annehmen, daß das Lewissche Elektronen-Paar, das dem Bindungsstrich der Chemiker entspricht, durch Kräfte vorläufig unbestimmter Art zusammengehalten wird, und wollen dies durch die eckigen Klammern des Symbols ausdrücken:

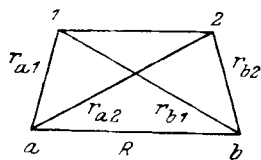


das die Vereinigung zweier vierwertiger Atome a und b, z. B. zweier C-Atome, durch eine einfache Bindung darstellt.

Wir wollen uns denken, daß der Schwerpunkt dieses Elektronen-Paares auf der Mitte der Kern-Verbindungsline liegt.

Diese Vorstellung weicht in wesentlichen Beziehungen von der von Heitler-London ab.

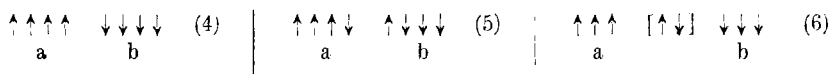
Für die einfache homoiopolare Bindung zwischen zwei Wasserstoffatomen ist die Wechselwirkungs-Energie $W(a)$ in Abhängigkeit von der Entfernung a nach Heitler-London gegeben durch die Gleichung: $W(a) = A(a) + \alpha(a)$, wo $A(a)$ die Coulombsche Wechselwirkung der räumlichen Ladungs-Verteilung und $\alpha(a)$ den quanten-mechanischen Resonanz-Effekt bedeutet; $\alpha(a)$ macht 90—95% von $W(a)$ aus und wird hier im wesentlichen durch (3) beschrieben; die quanten-theoretische Deutung von $\alpha(a)$ ist nach Heitler-London die, daß eine gewisse Wahrscheinlichkeit besteht, daß das Elektron 1, das sich bei völliger Dissoziation des H_2 -Moleküls beim Kern a befindet, bei Annäherung der Atome zum Kern b übergeht, während gleichzeitig das Elektron 2 zum Kern a wandert. Die Häufigkeit des wechselseitigen Übergangs können wir als ein Maß für die Bindungs-Energie betrachten, die also auf einem Austausch-Effekt beruht.



Übertragen wir nun die Heitler-Londonsche Vorstellung des Elektronen-Austausches bei der Valenz-Betätigung von H-Atomen auf den Kohlenstoff, so kommen wir zu folgendem Resultat:

⁵⁾ vergl. Haas, Materie-Wellen und Quanten-Mechanik, 4. u. 5. Aufl., S. 188.

tat: Wenn zwischen zwei vierwertigen C-Atomen a und b eine Bindung gebildet wird, so ist die Spin-Verteilung gemäß den früheren Ausführungen in I vor der Bindung gegeben durch (4)



Die Herstellung einer Bindung im Sinne von Heitler⁶⁾ durch Austausch von je einem Elektron würde jedoch eine grundsätzlich andere Spin-Verteilung ergeben (5); denn hier würden je 2 Elektronen pro Atom antiparallelen Spin haben; es wären also 2 Spin-Paare statt eines gebildet; die Konfiguration (5) entspricht außerdem der des zweiwertigen Kohlenstoffs; es sollte also Neigung zum Übergang in den zweiwertigen Zustand vorhanden sein, wozu keine Anzeichen vorliegen. Die Deutung der Kohlenstoff-Bindung durch Austausch der Elektronen in der Weise wie beim Wasserstoff ist daher nicht möglich.

Es bleibt somit zur Deutung der einfachen Kohlenstoff-Bindung nur das den Lewisschen Vorstellungen nachgebildete Schema (6) übrig. Wenn mehrere kopplungsfähige Elektronen vorhanden sind, wie beim Benzol die 6 B-Elektronen im Innern des Rings, so ergibt die Anwendung des Bildes (6) ohne weiteres die Vorstellungen der Arbeiten I und II.

Im Vorstehenden und in Arbeit I wurde gezeigt, daß man die Wechselwirkungs-Energie zweier homoiopolar gebundener Atome durch ein Ionen-Potential beschreiben kann, das für den Fall nicht-gerichteter Valenzen ein positives Zusatzglied erhält. Diese Formeln gestatten, in einfacher Weise die Energie-Verhältnisse homoiopolarer Verbindungen zu berechnen. Von den gefundenen Resultaten ist das außerordentlich einfache Wechselwirkungs-Gesetz der B-Elektronen besonders bemerkenswert. Wenn man von dem Abstoßungs-Potential absieht, das für die hier in Frage kommenden Entfernungen keine Rolle spielt, beschreibt es mit Hilfe einer einzigen Konstanten in überraschend guter Weise die Energie-Verhältnisse einfacher aromatischer Kohlenwasserstoffe und ihrer partiellen Hydrierungsprodukte. Das zugehörige Kraft-Gesetz ergibt die ringförmige Anordnung der B-Elektronen im Innern des Benzols, die E. Hückel wellen-mechanisch abgeleitet hat, und eine neue Definition des aromatischen Charakters (in II). Die nächste Aufgabe wird sein, für das Entfernungs-Gesetz einen engeren Anschluß an die Wellen-Mechanik zu finden.

Ludwigshafen am Rhein, Hauptlaborat. d. I.-G. Farbenindustrie A.-G.

⁶⁾ I. c., S. 499.