

# Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

73. Jahrg. Nr. 8/10. — Abteilung A (Vereinsnachrichten), S. 97–118 — 2. Oktober

---

## Otto Schmidt: Das Kastenmodell in Theorie und Praxis der aromatischen Verbindungen.

(Eingegangen aus Ziegelhausen b. Heidelberg am 15. Juli 1940 \*.)

### I) Einführung.

Die Überlegungen des organischen Chemikers auf dem Gebiete der aromatischen Verbindungen basieren auch heute noch fast ausschließlich auf dem Benzolmodell, das August Kekulé 1865 aufstellte<sup>1)</sup> und das von Erlenmeyer sen. später auf das Naphthalin, das Anfangsglied der Reihe der kondensierten Aromaten, übertragen wurde.

Das Kekulé'sche Benzolmodell hat sich als außerordentlich fruchtbar erwiesen; es ist ein untrüglicher Wegweiser für zahlreiche wissenschaftliche Untersuchungen wie für die der Isomerieverhältnisse der Aromaten; unschätzbar ist sein Nutzen für die Technik, insbesondere die Farbenindustrie; man kann, ohne sich einer Übertreibung schuldig zu machen, sagen, daß die Untersuchung und Synthese der komplizierten und so wichtigen Farbstoffe der Reihe der kondensierten Aromaten wie der Indanthrene und vieler anderen ohne die auf der Benzoltheorie von Kekulé fußenden Strukturbilder unmöglich gewesen wären.

Die Erfolge der Kekulé'schen Theorie beruhen auf ihrer Einfachheit, Klarheit und Anschaulichkeit. Sie befriedigten die Bedürfnisse der Zeit, die im wesentlichen auf Konstitutionsfragen gerichtet waren. Quantitative Aussagen über andere uns wissenschaftlich und technisch sehr interessierende Fragen wie Reaktivität, Lage der Absorptionsbanden und damit der Farbe, Charakterisierung der Krebskohlenwasserstoffe, die sämtlich kondensierte Aromaten sind, Größe der diamagnetischen Anisotropie, die eine besonders charakteristische Eigenschaft der Angehörigen dieser Klasse ist, und über vieles andere lassen sich mit Hilfe des Kekulé'schen Modells nicht machen, ja es ist darüber hinaus auch die tiefere Einsicht in das Wesen dieser Erscheinungen verschlossen, weil die Voraussetzung für diese Aussagen fehlt: Die Wellen- bzw. Quantenmechanik.

Von der hier benützten wellenmechanischen Behandlung der obigen Probleme müssen wir — abgesehen von der zunächst zu erhebenden Forderung der hinreichenden Begründung der theoretischen Voraussetzungen — Klarheit, Anschaulichkeit und relativ leichte Rechenbarkeit verlangen. Nur dann wird eine solche Methode für eine größere Zahl von Chemikern von praktischem Nutzen sein.

---

\*) Die vorliegende Abhandlung soll an Stelle eines zusammenfassenden Vortrags vor der Gesellschaft, der aus äußeren Gründen unterbleiben mußte, durch die Veröffentlichung in Teil A einem größeren Kreis zugänglich gemacht werden.

<sup>1)</sup> A. Kekulé, Bull. Soc. chim. France **3**, 98 [1865]; A. **137**, 129 [1866].

Die Art, wie wir das hier gestellte Problem in Angriff nehmen, entspricht der klassischen Methode von G. Kirchhoff<sup>2)</sup>, der als Aufgabe der Mechanik bezeichnete, „die in der Natur vor sich gehende Bewegung vollständig und auf die einfachste Weise zu beschreiben“.

Die Ausführung dieses Grundsatzes bei der Beschreibung der Bewegungen der in Frage kommenden Valenzelektronen in aromatischen Verbindungen stieß indes zunächst auf die größten Schwierigkeiten, weil hier Vielkörperprobleme vorliegen. Eine rein statistische Behandlung, die wegen der häufig großen Zahl der betreffenden Elektronen besonders nahe liegt (höhere Aromaten), scheidet an der ausgesprochenen Individualität der die Verbindung des kondensierten Aromaten aufbauenden Teilstücke. Eine genaue Berechnung der Wellenfunktionen mit Hilfe der bisher stets angewandten Störungsrechnung ist undurchführbar, eine näherungsweise schon bei den einfachen Aromaten mit großen, für den Chemiker kaum lösbaren Schwierigkeiten verknüpft.

Im folgenden soll nun ein kurzer Überblick über von mir an anderer Stelle veröffentlichte<sup>3)</sup> oder im Gange befindliche Untersuchungen gegeben werden, in denen gezeigt wird, daß das Kastenmodell ein ausgezeichnetes Näherungsverfahren für die quantitative Ermittlung des chemischen und physikalischen Verhaltens der Aromaten und die Lösung der oben genannten Fragen liefert. Das Kastenmodell wird in der mathematischen Physik vielfach benutzt; es führt auf sehr einfache Differentialgleichungen.

Wir bauen das Kastenmodell der Aromaten auf den grundlegenden Eigenschaften dieser Körperklasse auf: der metallischen Natur des Graphits, des Endglieds der Reihe (Abschn. III), und der auffallenden Reaktionsträgheit, dem aromatischen Charakter (Abschn. IV u. VII). Diese Reaktionsträgheit kann offensichtlich durch ein Kastenmodell beschrieben werden, in dessen Innern die Doppelbindungselektronen „eingesperrt“ sind. Diese fassen wir als „Elektronengas“ im Sinne der Elektronentheorie der Metalle auf und tragen damit der metallischen Natur des Graphits und der Kontinuität in der Reihe Benzol-Graphit Rechnung. So bilden z. B. im Zylinderkasten des Benzols die 6 Doppelbindungselektronen stehende Wellen, deren Wellenfunktionen sich mit diesem Modell leicht berechnen lassen. Man erhält gute Übereinstimmung mit der Beobachtung.

Es sei zunächst gestattet, einige Definitionen vorzuschicken sowie anschließend daran die Grundlagen der Überlegungen zu erläutern.

## II. 1. Definitionen und Grundlagen.

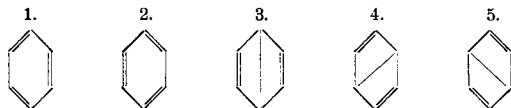
Das Kekulé'sche Benzolmodell bringt von den vier Valenzelektronen des Kohlenstoffatoms drei in einfachen Bindungen unter; wir wollen diese A-Elektronen nennen<sup>4)</sup>. Die Unterbringung des vierten Valenzelektrons

<sup>2)</sup> Vorlesungen über mathematische Physik, I. Mechanik [1876] S. 1.

<sup>3)</sup> O. Schmidt, *Mitteil. I: Ztschr. physik. Chem. (B)* **39**, 59 [1938]; *Mitteil. II: ebenda (B)* **42**, 83 [1939]; O. Schmidt u. H. Schmidt, *Mitteil. III: ebenda (B)* **44**, 185 [1939]; O. Schmidt, *Mitteil. IV: ebenda (B)* **44**, 194 [1939]; *Mitteil. V: ebenda (B)* **47**, 1 [1940] (Nachtrag während der Korrektur).

<sup>4)</sup> Die Unterscheidung von in einfachen Bindungen unterzubringenden und nicht unterzubringenden Valenzelektronen des Kohlenstoffs stammt von E. Hückel, *Ztschr. Physik* **70**, 204 [1931], die abkürzende Bezeichnung A- und B-Elektronen von mir, *vergl. I. Mittel. (s. Fußn. 3)*.

ist unbestimmt; wir nennen es B-Elektron<sup>4)</sup>. Kekulé ordnete bekanntlich die sechs B-Elektronen in „oscillierende Doppelbindungen“ ein, während Claus die Diagonalformel benützte. Dementsprechend ergeben sich fünf „Mesomere“ oder „kanonische Strukturen“ des Benzols:



Es gibt deren nur fünf, da Überkreuzungen sich auf die Mesomeren 3—5 zurückführen lassen. Die Zahl dieser Formelbilder wächst nun außerordentlich stark mit der Zunahme der B-Elektronen; sei deren Zahl  $2n$ , so ist die Zahl der Formelbilder  $Z$  gegeben durch die Gleichung:

$$Z = \frac{(2n)!}{n!(n+1)!}$$

Im Falle des Benzols ergeben sich 5, des Naphthalins 42, des Anthracens 429 Mesomere, zwischen denen nach E. Hückel<sup>5)</sup> und L. Pauling<sup>6)</sup> Resonanz auftritt. Die Berechnung der zugehörigen Resonanzenergie wird bei den höheren Aromaten wegen der großen Zahl der Mesomeren praktisch unmöglich. Nach Eucken ist die von Pauling und Sherman ermittelte Resonanzenergie sehr klein im Verhältnis zur gesamten Bindungsenergie und kann daher für das Zustandekommen der chemischen Bindung in den Aromaten kaum als maßgebend betrachtet werden<sup>7)</sup>. Alle diese Mesomeren führen keine selbständige Existenz: das Benzol verhält sich so, als wenn es durch Superposition der 5 Mesomeren entstanden sei. Das Kastenmodell kennt die obigen Mesomeren nicht und dementsprechend auch keine durch sie verursachte Resonanzenergie.

Es wird allgemein angenommen, daß die chemischen und die meisten physikalischen Eigenschaften der Aromaten durch die Anwesenheit der B-Elektronen bestimmt werden<sup>8)</sup>; maßgebend für diese Eigenschaften sind in erster Linie die Dichte dieser B-Elektronen (Zahl in der Volumeneinheit) und die Dichteverteilung, die durch die Summe der Quadrate der Wellenfunktionen gegeben ist. Das Energiespektrum der B-Elektronen erhält man aus den Wellenfunktionen, die die Schrödinger-Gleichung liefert; es ergibt die Größe der Anregungsenergie, die das reaktive Verhalten bestimmt, sowie z. B. die Lage der für die Färbung entscheidenden Absorptionsbanden. Wenn wir also die Eigenschaften der Aromaten angeben wollen, müssen wir ihre Wellenfunktionen kennen. Wir wollen zeigen, daß sich diese auch für die komplizierten Fälle verhältnismäßig einfach mit Hilfe des Kastenmodells näherungsweise berechnen lassen.

## II. 2. Das Kastenmodell.

Wir nennen einen von Potentialwänden eingeschlossenen Raum einen Kasten. Das Kastenmodell wurde wohl zum erstenmal in der älteren kinetischen Gastheorie für Gasmoleküle angewandt, die sie als unendlich harte

<sup>5)</sup> I. c.; Ztschr. Elektrochem. **43**, 752, 827 [1937].

<sup>6)</sup> L. Pauling u. J. Sherman, Journ. chem. Physics **1**, 606 [1933].

<sup>7)</sup> A. Eucken, Lehrbuch der chem. Physik, Bd. I [1938], S. 394.

<sup>8)</sup> E. Hückel, I. c. und viele andere.

und elastische Kugeln idealisierte. Diese Vorstellung läßt sich dahin modernisieren, daß man sagt, die Elektronen und positiven Ladungen des Moleküls seien von einem unendlich hohen und steilen Potentialwall umgeben, der die äußere Wand der Kugel bildet und die vollkommene Härte und Elastizität bei Zusammenstößen bewirkt. Diese Beschreibung trifft für „harte“ Gase, d. i. solche mit hohem Abstoßungsexponenten wie Kohlendioxyd, näherungsweise zu. Es ist das Bild des Kugelkastens, bei dem indes nur die äußeren, nicht die uns hier allein interessierenden Vorgänge im Innern des Kastens ins Auge gefaßt wurden. Letzteres geschah erst in neuerer Zeit, so durch W. Schottky<sup>9)</sup>, der das Virialtheorem bei Gasen höheren Druckes anwandte und insbesondere durch Michels, de Boer und Bijl, die den Einfluß hohen Druckes auf die Polarisierbarkeit von Gasen untersuchten<sup>10)</sup>. Sommerfeld lieferte dann zusammen mit Welker<sup>11)</sup> die genaue Berechnung des einfachsten Falles, des in einen Kugelkasten mit veränderlichem Radius „eingesperrten Wasserstoffatoms“ und stellte in dieser und einer weiteren Arbeit mit Hartmann<sup>12)</sup> die Bedeutung der „künstlichen Grenzbedingungen in der Wellenmechanik“ fest. Von diesen Arbeiten wollen wir die erste kurz besprechen.

Beim Wasserstoffatom und allen anderen Atomen und Molekülen unterscheiden wir zwei verschiedene Fälle: das „freie“ und das „eingesperrte“ Wasserstoffatom (Atom, Molekül beliebiger Zusammensetzung). Im ersten Fall, in welchem also keine behindernden Potentialwälle vorhanden sind, die z. B. von anderen Atomen oder Molekülen herrühren können, verlaufen die Wellen und Dichtefunktionen bis ins Unendliche; der Grundzustand des Elektrons des Wasserstoffatoms hat eine Knotenfläche erst im Unendlichen; für das „freie“ Wasserstoffatom gelten die Berechnungen der Quantenbahnen und des Energiespektrums mit Hilfe der bekannten Bohrschen und wellenmechanischen Gleichungen. Sperren wir aber das Wasserstoffatom in einen Kugelkasten ein, dessen Radius endlich ist<sup>13)</sup>, so ändern sich die Wellen-, Dichtefunktionen und die Energie. Die Knotenfläche des Grundzustandes des Elektrons liegt nicht mehr im Unendlichen, sondern ist identisch mit der Wand des Kugelkastens; die mittlere Elektronendichte ist erhöht, da dem Elektron ja nicht mehr ein unendlicher Raum, sondern der beschränkte des Kugelkastens zur Verfügung steht; schließlich ändert sich die Gesamtenergie, da durch das Einschalten des Potentialwalles die Bindung des Elektrons an den Kern verringert wird. Sommerfeld und Welker haben gezeigt, daß bei einem Wert des Kastenradius von  $0.97 \text{ \AA}$  die Gesamtenergie 0 und das Elektron „frei“ wird, d. h. seine Bindung an den Kern aufhört.

Diese Überlegungen stammen im wesentlichen aus der Theorie der komprimierten Gase. Da nun die Sterne, insbesondere die weißen Zwerge, hochkomprimierte Gase darstellen und dasselbe auch für das Innere der Planeten gilt, so lassen sich diese, wie Sommerfeld ausführte<sup>11)</sup>, auch auf die Himmelskörper anwenden, sind also von universeller Bedeutung.

<sup>9)</sup> Physik. Ztschr. **21**, 232 [1920].

<sup>10)</sup> A. Michels, J. de Boer u. A. Bijl, Communicat. van der Waals-Fund Nr. 56 [1937] (Physica **4**, Nr. 10 [1937]), S. 982.

<sup>11)</sup> A. Sommerfeld u. H. Welker, Ann. Physik [5] **32**, 56 [1938].

<sup>12)</sup> A. Sommerfeld u. H. Hartmann, ebenda [5] **37**, 333 [1940].

<sup>13)</sup> Das „Eingesperrtsein“ ist der Normalfall; doch ist vielfach der Kastenradius so groß, daß der Einfluß auf die Wellenfunktionen unmerklich ist, z. B. in verdünnten Gasen.

Die Kompression, die einer Verkleinerung des Kastenradius entspricht, kann durch eine Reihe der verschiedensten Kräfte, äußeren Druck, zwischenmolekulare Kräfte hervorgerufen werden. Von den zwischenmolekularen Kräften spielen z. B. die Polymerisations- und Adsorptionskräfte eine wichtige Rolle; sie bewirken eine Rotverschiebung und eine Erniedrigung der Anregungsenergie.

Hierhin gehört die Rotverschiebung, die Scheibe bei der mit einer Erhöhung des Molekulargewichts verknüpften Konzentrationssteigerung von Carbocyaninfarbstoffen beobachtet hat<sup>14)</sup>. Der Verschiebung des Absorptionsmaximums um  $2700 \text{ cm}^{-1}$  (Pinocyanolchlorid) entspricht eine Arbeit von  $7.65 \text{ kg cal}$ , ein Wert, der noch durchaus im Bereich der zwischenmolekularen Energien liegt.

Ein weiteres Beispiel stammt von O. Warburg<sup>15)</sup>: „Wenn das Alloxazin an Eiweiß gebunden wird, so wandert das Absorptionsspektrum der Wirkungsgruppe um  $20 \text{ m}\mu$  nach Rot, was bedeutet, daß die Aktivierungsenergie des Alloxazins durch die Bindung an Eiweiß kleiner, die Reaktionsfähigkeit des Farbstoffes größer wird“.

Eine sehr wichtige Art der Kompression tritt bei der Substitution der Aromaten auf; auch hier ist der Effekt der gleiche: Rotverschiebung und dementsprechend Verringerung der Anregungsenergie (siehe Abschn. V).

Die Begrenzung des „Kastens“ der Aromaten in radialer Richtung, z. B. beim Benzol, ist durch die Wasserstoffatome gegeben, deren Valenzelektronen Haufen bilden, die infolge ihres Nullpunktsdruckes eine gewisse „Undurchdringlichkeit“<sup>16)</sup> besitzen<sup>17)</sup>. In axialer Richtung wird sie bei den „eingesperrten“ Molekülen, also z. B. im festen Zustand, durch den Wirkungsradius des Kohlenstoffatoms gegeben. Besonders deutlich tritt diese Begrenzung im Schichtengitter des Graphits auf. Jede Schicht hat eine Dicke von etwa  $3.3 \text{ \AA}$  entsprechend dem doppelten Wirkungsradius<sup>18)</sup> des Kohlenstoffatoms. Diese Schichten werden nicht durch Valenz-, sondern von der Waalssche Kräfte zusammengehalten<sup>19)</sup>. Dies tritt dadurch besonders deutlich in die Erscheinung, daß die Leitfähigkeit des Graphits praktisch auf die Richtung der Basisflächen beschränkt ist; senkrecht hierzu findet kaum Elektronenübergang statt<sup>20)</sup>: die B-Elektronen sind in den Schichten „eingesperrt“.

Die Aromaten der Reihe Benzol-Graphit bilden flache „Kasten“.

Das erste Kastenmodell, für das eine einfache Differentialgleichung abgeleitet wurde, war wohl dasjenige, das Lord Rayleigh in der Theorie des Schalls benützte<sup>21)</sup>. Er zeigte, in welcher Weise sich in solchen „Kasten“ stehende Schallwellen ausbilden; ihre Ausbreitung kann auf eine Differentialgleichung der allgemeinen Form:

$$\Delta u + k^2 u = 0 \quad (1)$$

<sup>14)</sup> G. Scheibe, Kolloid-Ztschr. **82**, 1 [1938]; Naturwiss. **25**, 474, 795 [1937]; **26**, 412 [1938]. <sup>15)</sup> Ergebn. Enzymforsch. **7**, 224 [1938].

<sup>16)</sup> H. Hellmann, Quantenchemie [1937], S. 10.

<sup>17)</sup> O. Schmidt, Mitteil. I, 59 usw. (s. Fußn. 3).

<sup>18)</sup> Der Wirkungsradius gilt für gebundene Atome, s. H. A. Stuart, Molekülstruktur, Berlin 1934, S. 44 usw.

<sup>19)</sup> F. London, Ztschr. physik. Chem. (B) **11**, 222 [1931].

<sup>20)</sup> G. E. Washburn, Ann. Physik [4] **48**, 238 [1915].

<sup>21)</sup> Lord Rayleigh, Theory of Sound, London 1877 u. 1878, zwei Bände.

zurückgeführt werden, wo  $\Delta$  den Laplaceschen Operator, d. i. die Summe der zweiten Ableitungen nach den räumlichen Koordinaten, darstellt<sup>22)</sup>.

Die für die Elektronen geltende Schrödinger-Gleichung:

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2m}{h^2}(E-V)\psi = 0 \quad (2)$$

in der E die gesamte, V die potentielle Energie darstellt, geht offensichtlich für  $V = 0$  in die sehr viel einfachere Gleichung (1) über, die auf das Sorgfältigste, insbesondere von F. Pockels<sup>23)</sup>, durchgerechnet worden ist. Wir wollen zeigen, daß für das Kastenmodell der Aromaten die Annahme  $V = 0$  gemacht werden darf und wir daher die einfachere Gleichung (1) benutzen können. Damit haben wir viel Rechenarbeit gespart. Diese Annahme ist gleichbedeutend mit der der „Freiheit“ der B-Elektronen.

Die Differentialgleichung (1) liefert für die verschiedenen Kastenformen verschiedene Wellenfunktionen: für den Würfel oder das rechtwinklige Parallelepiped sind sie durch einfache Sinusfunktionen darstellbar<sup>24)</sup>, beim Kreiszyylinder, der den einfachen Aromaten zugrunde liegt, haben sie den komplizierteren Charakter der Besselfunktionen, während sich für den elliptischen Zylinder Mathieufunktionen ergeben. Da jedoch der Einfluß der Form bei ähnlichen Dimensionen des „Kastens“ nicht groß ist, lassen sich die Wellenbewegungen der B-Elektronen im Kasten in den komplizierteren Fällen vielfach durch einfache Sinusfunktionen der entsprechenden rechtwinkligen Kastenmodelle beschreiben. So wurde z. B. beim Naphthalin mit gutem Erfolg verfahren<sup>25)</sup>.

### III. Die „Freiheit“ der B-Elektronen.

Debye und Scherrer haben auf Grund ihrer röntgenographischen Untersuchungen schon vor mehr als zwanzig Jahren darauf hingewiesen<sup>26)</sup>, daß Graphit und amorphe Kohle die in dem Auftreten der Sechseckstruktur augenfällig gekennzeichneten einfachsten Stufen der aromatischen Chemie bilden.

Dies gab Veranlassung<sup>27)</sup>, die Reihe der aromatischen Verbindungen, deren Anfangsglied das Benzol, deren Endglied der Graphit ist, nicht, wie dies für den Chemiker bisher gegeben war und wie dies auch E. Hückel getan hat<sup>28)</sup>, von der Benzol-, sondern von der Graphitseite aus zu betrachten. Da weiter der Graphit, wie zuerst Washburn feststellte<sup>29)</sup> und wie dies dann B. Gudden<sup>29)</sup> und A. Smekal<sup>30)</sup> betont haben, ein wahres Metall ist — seine Leitfähigkeit nimmt wie die aller echten Metalle mit sinkender Temperatur zu, um bei sehr tiefen Temperaturen sehr groß zu werden<sup>31)</sup> —, so erschien es gegeben, die Sommerfeldsche Metalltheorie

<sup>22)</sup> A. Haas, Materiewellen und Quantenmechanik [1934], S. 47.

<sup>23)</sup> Partielle Differentialgleichung usw., Leipzig 1891.

<sup>24)</sup> L. Pauling u. E. B. Wilson, Introduction to Quantum Mechanics [1935], S. 95 usw.

<sup>25)</sup> O. Schmidt u. H. Schmidt, Mittel. II, 105 usw. (s. Fußn. 3).

<sup>26)</sup> P. Debye u. P. Scherrer, Physik. Ztschr. 18, 291 [1917]; vergl. a. A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 3. Aufl. [1922], S. 156.

<sup>27)</sup> O. Schmidt, Ztschr. Elektrochem. 43, 238 [1937].

<sup>28)</sup> E. Hückel, Ztschr. Physik 70, 204 [1931].

<sup>29)</sup> Ergebn. exakt. Naturwiss. 13, 224 [1932].

<sup>30)</sup> Die Physik in regelmäÙ. Berichten 4, 17, 173 [1936].

<sup>31)</sup> W. Meißner, H. Franz u. H. Westerhoff, Ann. Physik [5] 13, 559 [1932].

auf die Aromaten anzuwenden. In dieser steckt nämlich<sup>32)</sup>, wenn auch in einfachster Form, das Kastenmodell, das sich bei den vorliegenden Untersuchungen sehr bewährt hat. Der Sommerfeldschen Metalltheorie und damit dem Kastenmodell liegt aber die These der „Freiheit“ der Leitungselektronen zugrunde, die nach der hier benutzten Definition ebenfalls B-Elektronen sind.

Denken wir uns das Metallstück als einen solchen Kasten, dessen Form durch die äußere Gestalt des Stückes bedingt ist, seien die begrenzenden Potentialwände zunächst unendlich hoch und steil, und bringen wir in diesen Kasten die Leitungselektronen, so bilden sie in ihm ebene, stehende Wellen, deren Dichtefunktionen und deren Energiespektrum in sehr einfacher Weise berechnet werden können.

Schreiben wir jedem B-Elektron eine Wellenfunktion  $\psi(x, y, z)$  zu und seien diese Wellenfunktionen die Lösungen von Schrödinger-Gleichungen für die Bewegung in einem in  $x, y, z$  periodischen Feld, so war die große Vereinfachung, die Sommerfeld bei seinen Untersuchungen vornahm, daß er das Feld, das auf ein Elektron an einem gegebenen Punkt angreift, im Mittel gleich 0 setzte, so daß das Potential  $V(x, y, z)$  innerhalb des Metalls als konstant und z. B. gleich 0 angenommen werden darf. Dadurch geht die Schrödingersche Gleichung (2) für Elektronen in die Gleichung (1) für Gase über: wir haben das Gas der B-Elektronen, das sich von einem gewöhnlichen Gas nur dadurch unterscheidet, daß es nicht der Maxwell-, sondern der Fermi-Statistik unterliegt.

Das Sommerfeldsche Modell ist natürlich nur eine Näherung, denn das Potential  $V$  muß ja bei jedem Kern eine Singularität besitzen. Es hat sich jedoch gezeigt, daß z. B. bei den Alkalimetallen der nicht konstante Teil des Potentials nur einen sehr kleinen Einfluß auf eine Reihe von physikalischen Eigenschaften besitzt<sup>33)</sup>, so auf die optischen Konstanten, den Hall-Koeffizienten, die Emission weicher Röntgenstrahlen und die magnetische Suszeptibilität. Ich habe angenommen, daß für die Aromaten und den Graphit, der als einwertiges Metall aufzufassen ist, das gleiche gilt und konnte in einer Reihe von Arbeiten zeigen<sup>34)</sup>, daß die unter der Voraussetzung

$$V(x, y, z) = \text{konst.} \quad (3)$$

berechneten physikalischen und chemischen Werte mit den tatsächlich gefundenen in guter Übereinstimmung stehen.

Die Annahme der „Freiheit“ der B-Elektronen der Aromaten wurde bisher damit begründet, daß das Endglied der Reihe der Aromaten, der Graphit, ein wahres Metall ist<sup>35)</sup>, so daß die B-Elektronen wie in der Metalltheorie von Sommerfeld als „frei“ betrachtet werden dürfen<sup>36)</sup>. Die Übertragung auf die unteren Glieder der Reihe erschien berechtigt, weil sich

<sup>32)</sup> N. F. Mott u. H. Jones, *The Theory of the Properties of Metals and Alloys*, Oxford 1936, S. 51.

<sup>33)</sup> N. F. Mott u. H. Jones, l. c., S. 315.

<sup>34)</sup> Vergl. O. Schmidt, *Mitteil.* I, II, III u. V (s. Fußn. 3).

<sup>35)</sup> Der Graphit ist wegen seiner Schichtenstruktur ein „zweidimensionales Metall“; die Schichten entsprechen monoatomaren Filmen von Metallen, vergl. O. Schmidt, *Mitteil.* II., S. 85, 86; die „Freiheit“ der B-Elektronen im Sinne der „künstlichen Grenzbedingungen“ wird dadurch besonders deutlich.

<sup>36)</sup> O. Schmidt, *Mitteil.* II, 84 (s. Fußn. 3).

zwischen ihnen kontinuierliche Übergänge bez. Bau, Farbe, chemischer und sonstiger physikalischer Eigenschaften finden<sup>37)</sup>.

Dieser Analogieschluß findet seine tiefere Begründung darin, daß die mittlere Nullpunktsenergie der B-Elektronen in der Reihe Benzol-Graphit vier- bis fünfmal größer ist als ihre Bindungsenergie. In den Aromaten ist je Kohlenstoffbindung ein B-Elektron vorhanden; fassen wir diese Bindung im Sinne von F. London<sup>37)</sup> als Dreielektronenbindung nach L. Pauling<sup>38)</sup> auf, so ergibt sich die Bindungsenergie dieses B-Elektrons wie folgt: Calorischer Wert der Bindung  $C_{ar} - C_{ar} = 96 \text{ kg cal.}^{39)}$ ; calorischer Wert der einfachen C—C-Bindung  $71 \text{ kg cal.}^{39)}$ ; somit Bindungswert des B-Elektrons  $25 \text{ kg cal.}$  entsprechend ungefähr  $1 \text{ eV}$ . Andererseits ist die Dichte der B-Elektronen (Zahl in ccm): im Benzol  $7.4 \times 10^{22}$ , im Graphit  $11.8 \times 10^{22}$  (Tafel 1); dies entspricht nach der Fermi-Statistik<sup>40)</sup> einer mittleren Nullpunktsenergie von  $3.82 \text{ eV}$  beim Benzol und  $5.21 \text{ eV}$  beim Graphit; beim Silber sind die entsprechenden Zahlen  $5.95 \times 10^{22}$  und  $3.33 \text{ eV}$ , alles bezogen auf  $0^0$ . Die Dichte der B-Elektronen steigt in der Reihe Benzol-Graphit kontinuierlich an.

Der ausgesprochenen Individualität der die kondensierten Aromaten aufbauenden Teilstücke (z. B. beim Anthracen s. u.) tragen wir durch Unterteilung des Gesamtkastenraumes des Moleküls Rechnung; hiermit ist eine entsprechende Aufteilung der Gesamtzahl der B-Elektronen, die erfahrungsgemäß stets gerade ist, in Zweier-, Sechser (Benzol-) und Zehnergruppen (Naphthalinreste) verbunden. Die Zweier-, Sechser- und Zehnergruppen stellen, wie mehrfach ausgeführt wurde<sup>41)</sup>, die kleinsten abgeschlossenen Systeme in der Fülle der möglichen dar; Vierer- und Achtergruppen von B-Elektronen in flachen, ausgesprochen „zweidimensionalen“ Molekülen wie den Aromaten bilden dagegen keine abgeschlossenen Systeme; die Bildung insbesondere der sehr stabilen Sechsergruppen wird angestrebt. Die Zweier-, Sechser-, Zehnergruppen der B-Elektronen der „zweidimensionalen“ Aromaten entsprechen somit den Zweier-, Achter-, Achtzehnergruppen, also den Edelgaschalen der „dreidimensionalen“ Atome und Moleküle. Wie nach W. Kossel<sup>42)</sup> und G. N. Lewis<sup>43)</sup> beim Aufbau von Verbindungen insbesondere die Bildung von Achterschalen angestrebt wird, so bei den kondensierten Aromaten die von Sechsergruppen von B-Elektronen. Näheres s. Abschn. VI.

Die Tafel 1 gibt eine Übersicht über die Flächen, Raumdichten und Nullpunktsenergien der B-Elektronen in einer Anzahl von Aromaten und im Graphit. In Spalte 2 ist die Zahl  $p$  der B-Elektronen je Molekül; beim Graphit beträgt die mittlere Zahl der B-Elektronen pro Benzolsechseck 2. In Spalte 3 ist die Größe der Fläche des Kastens  $F$  in  $\text{Å}^2$  angegeben, den die B-Elektronen einnehmen; dieser Kasten ist bei den einkernigen Aromaten ein Kreiszyylinder, beim Naphthalin setzt er sich aus 2, beim Anthracen aus 3 Zylinderabschnitten zusammen<sup>44)</sup>. Bei den vielkernigen Aromaten erhält man

<sup>37)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences **205**, 30 [1937].

<sup>38)</sup> L. Pauling u. E. B. Wilson, Introduction to Quantum Mechanics [1935], S. 359, 362.

<sup>39)</sup> H. A. Stuart, Molekülstruktur, Berlin 1934, S. 349.

<sup>40)</sup> A. Haas, Materiewellen und Quantenmechanik [1934], Kap. 22.

<sup>41)</sup> E. Hückel, l. c.; O. Schmidt, Mitteil. I, II, III u. V (s. Fußn. 3).

<sup>42)</sup> Ann. Physik **49**, 229 [1916].

<sup>43)</sup> Die Valenz und der Bau der Atome und Moleküle [1927].

<sup>44)</sup> O. Schmidt, Mitteil. II, 98 usw. (s. Fußn. 3).



die Gesamtfläche  $F$  am einfachsten aus der Summe der Zahl der Benzolsechsecke vom Flächeninhalt  $5.24 \text{ \AA}^2$ , vermehrt um die Begrenzungszone, die sich aus der Summe der überschießenden Zylinderabschnitte mit dem Radius  $2.8 \text{ \AA}$ <sup>45)</sup> ergibt. Die Spalte 4 gibt die Zahl  $n$  der B-Elektronen in der Volumeneinheit (ccm) an. Das Volumen wird durch Multiplikation der Fläche  $F$  mit der Kastenhöhe von  $3.25 \text{ \AA}$  erhalten, die identisch ist mit dem doppelten Wirkungsradius des Kohlenstoffatoms von M. Magat<sup>46)</sup> von  $1.63 \text{ \AA}$ ; diese Höhe ist für alle Aromaten und den Graphit die gleiche. Das den B-Elektronen zur Verfügung stehende Volumen ist nicht identisch mit dem Gesamtvolumen des Moleküls, sondern kleiner. Die letzte Spalte gibt die mittlere Nullpunktsenergie  $\epsilon_0$  der B-Elektronen in Elektronenvolt an, die sich aus der Dichte  $n$  gemäß der Fermi-Statistik wie folgt ergibt:

$$\epsilon_0 = 3/40 \times (3/\pi)^{2/3} \times n^{2/3} \times h^2/m \text{ (erg); } 1 \text{ erg} = 6.29 \times 10^{11} \text{ eV.}$$

Tafel 1.

Name	p	F in $\text{\AA}^2$	$n \times 10^{-22}$	$\epsilon_0$ in eV
Benzol .....	6	24.98	7.39	3.82
Diphenyl .....	12	47.55	7.76	3.95
Naphthalin .....	10	38.35	8.03	4.04
Anthracen .....	14	53.03	8.12	4.08
Phenanthren .....	14	52.73	8.17	4.08
Pyren .....	16	56.6	8.70	4.26
Chrysen .....	18	65.79	8.42	4.17
Graphit .....	2	5.24	11.75	5.21

Nunmehr haben wir alle Unterlagen, um die Wellen-, Dichtefunktionen und das Energiespektrum der B-Elektronen zu berechnen, die die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Aromaten bestimmen. Die Grundlagen unserer Überlegungen sind durch die Anwendung des Kastenmodells gegeben, das die „Freiheit“ der B-Elektronen zur Voraussetzung hat. Die aromatische Bindung ist eine metallische Bindung, wie dies im Endglied der Reihe, dem aromatischen Metall Graphit, auf das deutlichste hervortritt.

#### IV. Das Kastenmodell des Benzols.

Wir haben nun zu zeigen, daß die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Benzols, wie der „aromatische Charakter“, die Lage der ersten Absorptionsbande im Ultraviolett, die diamagnetische Anisotropie sich ohne weiteres aus der Vorstellung des Kastenmodells bzw. der vereinfachten Schrödinger-Gleichung ergeben. Als Fundamentalkonstanten benutzen wir hierbei das Ionisationspotential  $I$  des Benzols mit  $9.19 \text{ eV}$ <sup>47)</sup> und den Wirkungsradius des Kohlenstoffatoms von Magat bzw. die Kastenhöhe von  $3.25 \text{ \AA}$  (s. o.). Die Potentia'wände unseres Kastens seien zunächst unendlich hoch und steil, die B-Elektronen „frei“.

<sup>45)</sup> Vergl. Abschnitt IV, S. 108.

<sup>46)</sup> Ztschr. physik. Chem. (B) **16**, 1 [1932].

<sup>47)</sup> W. C. Price u. R. W. Wood, Journ. chem. Physics **3**, 439 [1935].

Die Schrödinger-Gleichung, die für den Zylinderkasten des Benzols in Zylinderkoordinaten zu schreiben ist, liefert für die Energie  $W$  der B-Elektronen die Formel<sup>48)</sup>:

$$W = h^2/8m [(n_{l,p}/\pi r_0)^2 + (q/c)^2] \quad (4)$$

In dieser Formel ist  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum,  $m$  die Elektronenmasse,  $n_{l,p}$  die  $p$ -te Nullstelle der  $l$ . Bessel-Funktion, die den Tafeln zu entnehmen ist<sup>49)</sup>,  $r_0$  der Zylinderradius,  $c$  die Zylinderhöhe;  $l, p, q$  sind Quantenzahlen, von denen  $l$  von 0 an,  $p$  und  $q$  von 1 an die Reihe der ganzen Zahlen durchlaufen;  $q$  ist die axiale Quantenzahl; bei der Nummerierung der Niveaus folgen die Quantenzahlen  $l, p, q$  aufeinander.  $W_{011}$  und  $W_{111}$  sind die beiden untersten Energieniveaus.

Der Virialsatz gibt uns die zweite Gleichung<sup>50)</sup>:

$$2W_{011} + W_{111} = 3I \quad (5)$$

Die Gleichungen (4) und (5) liefern uns die sämtlichen Energieniveaus, also das Energiespektrum sowie den Wert für  $r_0$ . Für die drei untersten Niveaus und den Radius des Zylinderkastens lauten diese:

$$W_{011} = 7.27, W_{111} = 13.03, W_{012} = 17.87 \text{ eV}; r_0 = 2.42\text{Å} \quad 51)$$

In dem ersten, nicht entarteten Zustand sind 2 B-Elektronen, in dem zweiten, zweifach entarteten, deren 4 unterzubringen, so daß auf die beiden untersten Niveaus die 6 B-Elektronen des Benzols entfallen. Da das nächste Niveau 012 4.84 eV höher liegt als 111, so bilden die in 011 und 111 untergebrachten 6 B-Elektronen des Benzols ein abgeschlossenes System.

Der Radius  $r_0$  des die B-Elektronen enthaltenden Zylinders ist mit 2.42 Å erheblich kleiner als der des äußeren Randes des Benzolmoleküls, der sich wie folgt ergibt: 1) Abstand des Kerns eines C-Atoms vom Zentrum 1.42 Å, 2) Abstand des Wasserstoffkerns vom Kohlenstoffkern 1.08 Å, 3) Wirkungsradius des Wasserstoffatoms<sup>52)</sup> etwa 1.3 Å, zusammen 3.8 Å. Die Abgeschlossenheit des Systems und die Kleinheit des Zylinderradius ergeben die Beständigkeit und Reaktionsträgheit, also den aromatischen Charakter des Benzols. Wie wir sogleich sehen werden, ist die Dichteverteilung in diesem Zylinderkasten so, daß die B-Elektronen sich im wesentlichen im Innern des Zylinders und nicht in den Randpartien befinden. Sie können daher nicht oder nur schwer nach außen in Reaktion treten. Wenn Reaktion eintritt, erfolgt sie zunächst in axialer, nicht in radialer Richtung<sup>53)</sup>, entsprechend dem Umstand, daß das Anregungsniveau durch 012 gegeben ist, also eine Erhöhung der letzten, der axialen Quantenzahl aufweist.

Die Differenz von 4.84 eV zwischen den Niveaus 012 und 111 stellt das Anregungspotential dar; dieser Wert entspricht der Lage des Maximums

<sup>48)</sup> O. Schmidt, *Mitteil. I*, 73, Formel (19) (s. Fußn. 3).

<sup>49)</sup> E. Jahnke u. F. Emde, *Funktionentafeln* [1938], S. 168.

<sup>50)</sup> O. Schmidt, *Mitteil. I*, 76 (s. Fußn. 3).

<sup>51)</sup> Die früher in *Mitteil. I*, 77 (s. Fußn. 3) gegebenen Werte differieren etwas von den obigen, da ersteren der ältere, inzwischen überholte Wert des Ionisationspotentials von Boucher mit 9.6 eV zugrunde lag.

<sup>52)</sup> H. A. Stuart, *Molekülstruktur*, Berlin 1934, S. 48.

<sup>53)</sup> O. Schmidt, *Mitteil. II*, 93 (s. Fußn. 3).

der Absorptionsbande im nahen Ultraviolett<sup>54)</sup> mit 2550 Å. Auch die Feinstruktur dieser Bande wird annähernd richtig wiedergegeben: Infolge der Aufspaltung haben wir zwischen dem mit 4 B-Elektronen besetzten Niveau 111 und den mit 2 B-Elektronen zu besetzenden Anregungsniveau 012 8 Übergangsmöglichkeiten, denen die 8 nahe beieinander liegenden Maximas der Absorptionsbande des Benzols im nahen Ultraviolett<sup>54)</sup> entsprechen. Die Berechnung weiterer Absorptionsbanden im fernen Ultraviolett kann nur unter Berücksichtigung der endlichen Höhe des Potentialwalles erfolgen.

Wir haben jetzt die Dichteverteilung der B-Elektronen im Benzol zu berechnen, die die diamagnetische Anisotropie liefert; sie stellt eine besonders charakteristische Eigenschaft der Aromaten dar, da sie in dieser Klasse ungewöhnlich hohe Werte annimmt. Sie wird allgemein auf die Anwesenheit von nicht in einfachen Bindungen unterzubringenden Valenzelektronen, den B-Elektronen, zurückgeführt<sup>55)</sup>.

Unter dem Einfluß eines senkrecht zur Molekülebene angreifenden magnetischen Feldes beschreiben die in der Molekülebene sich „frei“ bewegenden B-Elektronen kreisförmige oder elliptische Bahnen, deren „Radiusmittel“ durch die Form des Moleküls und die radiale Verteilung gegeben ist; letztere wird mit Hilfe des Kastenmodells berechnet. Ein in Richtung der Molekülebene angreifendes magnetisches Feld hat auf die Bahnen der B-Elektronen keinen Einfluß; hieraus ergibt sich die diamagnetische Anisotropie, die die Differenz der diamagnetischen Suszeptibilitäten in Richtung senkrecht zur Molekülebene und in ihr darstellt.

In der klassischen Formel der diamagnetischen Anisotropie  $\Delta K_M$ :

$$\Delta K_M = -\frac{Ne^2}{4mc^2} \frac{\sum \overline{r_k^2}}{p} = -4.248 \times 10^{10} \frac{\sum \overline{r_k^2}}{p} \quad (6)$$

stellt  $N$  die Loschmidtsche Zahl,  $p$  die Zahl der B-Elektronen im Molekül,  $r_k$  den Radius der äquivalenten Kreisbahn dar;  $\sqrt{\overline{r_k^2}}$  bedeutet die Quadratwurzel aus dem mittleren Radiusquadrat, das „Radiusmittel“. Dieser Wert ist bei zahlreichen Aromaten bestimmt. Eine kritische Zusammenstellung hat Lonsdale geliefert<sup>56)</sup>; diese Werte werden wir zum Vergleich heranziehen.

Nun hat E. C. Stoner gezeigt<sup>57)</sup>, daß man aus der Dichteverteilung der Elektronen die diamagnetische Suszeptibilität berechnen kann. Für die Ermittlung der Dichteverteilung benutzte er die Hartree-Methode, die indes wegen ihrer Schwierigkeit nur in wenigen Fällen, wie für Edelgase, benutzt wird. Die mit Hilfe des Kastenmodells in einfacher Weise ermittelte Dichteverteilung liefert uns die „Radienmittel“ und demnach gemäß (6) die diamagnetische Anisotropie. Die Übereinstimmung ist ausgezeichnet<sup>58)</sup>, wie die Tafel 2 zeigt.

<sup>54)</sup> Vergl. Landolt-Börnstein sowie K. L. Wolf u. O. Strasser, Ztschr. physik. Chem. (B) **21**, 389 [1933].

<sup>55)</sup> Vergl. z. B. K. Lonsdale, Proceed. Roy. Soc. London, Ser. A, **159**, 149 [1937]; F. London, Journ. chem. Physics **5**, 837 [1937]; L. Pauling, ebenda **4**, 673 usw. [1936].

<sup>56)</sup> K. Lonsdale, l. c.

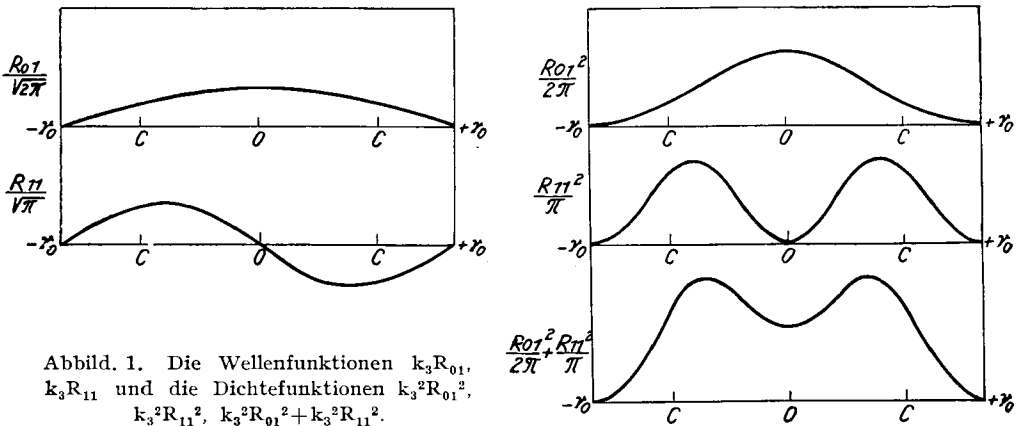
<sup>57)</sup> Proceed. Leeds philos. lit. Soc. Sci. Sect. **1**, 484 [1929].

<sup>58)</sup> Die näheren Einzelheiten werden an anderer Stelle mitgeteilt (Mitteil. V, s. Fußn. 3).

Die Dichtefunktionen sind die Quadrate der Wellenfunktionen, die uns die Schrödinger-Gleichung (2) für  $V = 0$  liefert. Nach Trennung der Variablen liefert die Schrödinger-Gleichung die hier maßgebende radiale Wellenfunktion  $R_{l,p}$ , die die radiale Verteilung angibt. Es ist<sup>59)</sup>:

$$R_{l,p} = k_{l,p} \times I_l(n_{l,p} \times \rho / r_0) \quad (4)$$

hier ist  $I_l$  die Bessel-Funktion vom Zeiger  $l$ ,  $k_{l,p} = k_3$  der Normierungsfaktor und  $\rho$  der Abstand eines Punktes der Basisfläche vom Zentrum.  $k_3$  hat für das Niveau 01 den Wert  $1/\sqrt{2\pi}$ , für 11 den Wert  $1/\sqrt{\pi}$ . Der Verlauf der Wellenfunktionen ist für die Zustände 01 und 11 auf der linken Seite, der der entsprechenden Dichtefunktionen auf der rechten Seite von Abbild. 1 wiedergegeben; die dritte Kurve auf der rechten Seite von oben gibt die Summation von den beiden ersten, also die Gesamtdichteverteilung der



Abbild. 1. Die Wellenfunktionen  $k_3 R_{01}$ ,  $k_3 R_{11}$  und die Dichtefunktionen  $k_3^2 R_{01}^2$ ,  $k_3^2 R_{11}^2$ ,  $k_3^2 R_{01}^2 + k_3^2 R_{11}^2$ .

6 B-Elektronen im Grundzustand an. Man sieht, daß die B-Elektronen sich im wesentlichen im Zylinderinnern aufhalten, während die Randpartien frei sind. Wenn man mit Hilfe dieser letzten Kurve in bekannter Weise<sup>60)</sup> den Mittelwert dieser radialen Dichtefunktion bildet, so findet man: 0.547; wählen wir als Zylinderradius die Einheit, so ist die Wahrscheinlichkeit, die B-Elektronen anzutreffen, in der Entfernung von etwa 0.55 vom Zentrum am größten. Wenn wir also den Wert des Kastenradius  $r_0$  kennen, so ergibt sich das Radiusmittel zu  $r_0 \times 0.547$ . Nun haben wir  $r_0$  aus dem Kastenmodell abgeleitet unter der Annahme, daß die Kastenwände unendlich hoch und steil sind; sie sind aber nur endlich hoch und endlich steil. Das bedeutet, daß die Dichtefunktionen etwas über den Kastenrand hinausgreifen<sup>61)</sup>; die hierfür anzubringende Korrektur beträgt 0.4 Å<sup>62)</sup>. Wir erhalten somit als „Radiusmittel“ für Benzol:

$$\text{Benzol } \sqrt{r_k^2} = 2.82 \times 0.547 = 1.54 \text{ \AA}$$

<sup>59)</sup> O. Schmidt, *Mittel. I*, 74 (s. Fußnote 3).

<sup>60)</sup> E. Madelung, *Mathematische Hilfsmittel des Physikers* [1936], S. 222—223.

<sup>61)</sup> O. Schmidt, *Mittel. II*, 98 (s. Fußn. 3).

<sup>62)</sup> Die Einzelheiten werden in *Mittel. V* (s. Fußn. 3) veröffentlicht.

während K. Lonsdale<sup>63)</sup> unter Zugrundelegung der Werte von B. Cabrera und H. Fahlenbrach<sup>63)</sup> 1.56 Å angibt; der zweite in der Literatur mitgeteilte Wert von 1.46 Å wurde auf Grund der Daten von Krishnan und anderen in indirekter Weise ermittelt.

In den einkernigen Aromaten mit dem Bau eines Kreiszyinders ergibt sich das „Radiusmittel“ einfach aus der von den B-Elektronen bedeckten Fläche und der radialen Verteilung; durch Substitution wird diese Fläche verkleinert (s. o.).

Bei den mehrkernigen Aromaten spielt neben der Größe auch die Form der von den B-Elektronen eingenommenen Fläche eine wichtige Rolle: das „Radiusmittel“ ist bei den angulären Verbindungen kleiner als bei den mit annähernd kreisförmiger Begrenzung. Die Verhältnisse werden am einfachsten durch das in Abschnitt III und VI beschriebene „Aufteilungsprinzip“ wiedergegeben. Auf die Einzelheiten der Rechnungen kann an dieser Stelle nicht eingegangen werden. Die Tafel 2 gibt eine Zusammenstellung der mit Hilfe des Kastenmodells ermittelten Werte der diamagnetischen Anisotropie sowie der Versuchsergebnisse; letztere sind der kritischen Zusammenstellung von K. Lonsdale<sup>63)</sup> entnommen. Lonsdale hat zusammen mit Krishnan eine Reihe von Irrtümern früherer Messungen und Berechnungen von Krishnan und seinen Mitarbeitern aufgeklärt und richtiggestellt<sup>64)</sup>.

Tafel 2. „Radienmittel“ nach Lonsdale und Schmidt.

Name	Formel	Radienmittel	
		Lonsdale	Schmidt
Benzol .....	$C_6H_6$	{ 1.56 1.46	1.54
Durol .....	$C_{10}H_{14}$	1.55	1.52
Hexamethylbenzol .....	$C_{12}H_{18}$	1.56	1.50
Diphenyl .....	$C_{12}H_{10}$	1.53	1.47
Naphthalin .....	$C_{10}H_8$	1.64	1.60
Anthracen .....	$C_{14}H_{10}$	1.75	1.73
Phenanthren .....	$C_{14}H_{10}$	1.67	1.67
Pyren .....	$C_{16}H_{10}$	1.86	1.87
Chrysen .....	$C_{18}H_{12}$	1.72	1.74
Graphit .....	—	7.8	7.8

Die gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Versuche ist ein weiterer Beweis für die Brauchbarkeit des Kastenmodells. Bei der Berechnung der „Radienmittel“ wurde von zwei Gesichtspunkten Gebrauch gemacht, die allgemeiner Anwendung fähig sind: 1) der Änderung des Energiespektrums der B-Elektronen durch Substitution, 2) der Unterteilung der B-Elektronen bei höheren Aromaten. Diese werden wir in den beiden nächsten Abschnitten eingehend besprechen.

Das Ergebnis der diamagnetischen Untersuchung läßt sich dahin zusammenfassen, daß die B-Elektronen sich in der Molekülebene so zu bewegen

<sup>63)</sup> Ztschr. Physik **89**, 682 [1934].

<sup>64)</sup> K. Lonsdale u. K. S. Krishnan, Proceed. Roy. Soc. London, Ser. A, **156**, 597 [1936].

scheinen, als ob die A-Elektronen der Kohlenstoffrümpfe des Sechseringes sie nicht wesentlich störten. Das Kastenmodell liefert hierfür folgende Deutung: für die A-Elektronen verläuft das Potential nach  $1/r$ , für die B-Elektronen nach  $V = \text{konst.}$  Die Wellenfunktionen der A- und B-Elektronen gehören also zwei verschiedenen Schrödinger-Gleichungen an, so daß keine Orthogonalität zwischen ihnen vorliegt. Auch der Umstand, daß ein „zweidimensionales Metall“, d. h. eine Metallplatte von wenigen Å Dicke, wie sie in den Schichtebenen des Graphits vorliegt, keine Knotenebene in der Fläche besitzt<sup>87)</sup>, entspricht diesem Ergebnis. Auch das für praktische Zwecke bestimmte Modell für die Deutung der diamagnetischen Anisotropie von Lonsdale<sup>55)</sup>, in dem die B-Elektronen sich in der Kernebene bewegen, stimmt mit diesen Überlegungen überein. Letzten Endes ist das Ergebnis eine Bestätigung der Brauchbarkeit der Hypothese von der „Freiheit“ der B-Elektronen.

Hiernach haben die Wellenfunktionen der B-Elektronen des Benzols im Grundzustand keine Knotenebene in der Kernebene. Das Kastenmodell liefert erst für den angeregten Zustand (axiale Quantenzahl 2) eine Knotenebene in der Kernebene. Das B-Elektron wird also bei der Anregung in axialer Richtung gehoben, und in dieser Richtung findet der chemische Angriff statt, worauf dann ein Umklappen in radialer Richtung erfolgt (vergl. Abschn. VII). Die Beobachtungen beim Graphit stimmen, wie aus den Arbeiten von Ruff, Hofmann u. a.<sup>65)</sup> hervorgeht, mit dieser Auffassung überein: der Sauerstoff greift hier senkrecht zur Basisebene an, um beim vorsichtigen Erhitzen des zunächst gebildeten „Graphitoxides“ im Vak. zum Rande zu wandern und dann das Gitter unter CO- und CO<sub>2</sub>-Bildung abzubauen.

Das Hückelsche Modell liefert dagegen für die Wellenfunktionen der B-Elektronen bereits im Grundzustand eine Knotenebene in der Kernebene.

#### V. Die Änderung des Energiespektrums durch Verkleinerung des Kastenradius bei der Substitution (Rotverschiebung).

Durch Substitution findet offenbar eine Verkleinerung des Kastenraumes in radialer Richtung statt, wenn der Wirkungsradius des Substituenten genügend groß ist. Verkleinerung des Kastenraumes bedeutet eine Erhöhung der mittleren Nullpunktsenergie der B-Elektronen, die sich in einer Erhöhung aller Energieniveaus äußert; die Berechnung mit Hilfe der obigen Gleichung (4) ergibt jedoch, daß für den Zylinderkasten die Energie des Zustandes 111 rascher wächst als die des nächst höheren, des Anregungszustandes 012, so daß die Differenz beider Energieniveaus abnimmt. Das bedeutet aber nichts anderes als Verringerung der Anregungsenergie und Rotverschiebung; diese so häufig beobachtete Erscheinung, für die wir in Abschnitt II, 2 bereits eine Reihe von Beispielen gegeben haben, folgt also mit Notwendigkeit aus dem Kastenmodell. Wir zeigen dies im einzelnen, indem wir unter Zugrundelegung von (4) im Zylinderkasten des Benzols mit  $r_0 = 2.42$  und  $c = 3.25 \text{ \AA}$   $r_0$  systematisch verkleinern; wir ersetzen dabei die Verkleinerung durch den Substituenten an einer bestimmten Stelle durch eine mittlere Verkleinerung des Zylinderradius. Die Tafel 3 gibt die Rechen-

<sup>65)</sup> O. Ruff, Ztschr. Electrochem. **44**, 335 [1938]; U. Hofmann, Ztschr. Electrochem. **42**, 504 [1936]; Angew. Chem. **47**, 37 [1934].

<sup>87)</sup> Bei der Korrektur eingefügte Fußnote (s. S. 116).

ergebnisse;  $DW_{111-011}$  und  $DW_{012-111}$  bedeuten die Energiedifferenz der zugehörigen Niveaus. Die letzte Spalte gibt die zu dieser Differenz gemäß

$$DW = h\nu; \nu = c^*/\lambda; c^* = \text{Lichtgeschwindigkeit}$$

gehörige Wellenlänge  $\lambda$  in Å. Die Spalte 2 gibt Mittelwerte der Flächendichte.

Tafel 3.

$r_0$	B-Elektron. /Å <sup>2</sup>	$W_{011}$	$W_{111}$	$DW_{111-011}$	$W_{012}$	$DW_{012-111}$	$\lambda$
2.42	0.327	7.27	13.03	5.76	17.87	4.84↑	2550
2.38	0.337	7.39	13.34	5.95	17.99	4.65	2640
2.34	0.349	7.53	13.67	6.14	18.12	4.45	2773
2.30	0.361	7.67	14.03	6.36	18.26	4.23	2917
2.26	0.374	7.81	14.40	6.59	18.41	4.01	3077
2.22	0.388	7.97	14.80	6.83↓	18.57	3.77	3273

Mit Verringerung des Kastenradius  $r_0$  steigt also  $DW_{111-011}$ , aber es nimmt  $DW_{012-111}$ , also die Anregungsenergie ab, während die Wellenlänge des Absorptionsmaximums immer größer wird, somit nach Rot wandert.

Nun können wir das Maximum der Absorptionsbande bei den Benzol-abkömmlingen und den kondensierten Aromaten vielfach nicht mit Sicherheit bestimmen, da sich viele Banden überlagern. Beim Naphthalin sind dies, wie Henri und Steiner festgestellt haben<sup>66)</sup>, bereits 17 Banden.

Wir wählen deshalb als Maß der Rotverschiebung die der Bandenkante im nahen Ultraviolett, die bei allen hierher gehörigen Verbindungen durch einen scharfen und steilen Abfall ausgezeichnet ist; wir nehmen stets dieselbe Stelle:  $\log \epsilon$  in Lösung = 1.5. Die Tafel 4 zeigt die Rotverschiebung der Bandenkante bei einer Reihe von aromatischen Kohlenwasserstoffen. D $\lambda$  gibt diese Verschiebung gegenüber Benzol,  $Dr_0$  die zugehörige mittlere Verkleinerung des Zylinderradius  $r_0$  wieder. Aus der Tafel 4 ersieht man, daß die Verschiebung dieser Kante nach dem roten Ende des Spektrums systematisch mit der Zahl der Substituenten wächst und bei den einzelnen Substituenten um so größer ist, je größer ihr Wirkungsradius<sup>52)</sup> bzw. ihre Raumerfüllung nach chemischer Erfahrung ist. Das Toluol z. B. mit nur einer Methylgruppe als Substituenten weist mit  $D\lambda = 90$  Å eine erheblich kleinere Rotverschiebung auf als das Hexamethylbenzol mit  $D\lambda = 220$  oder das Hexaäthylbenzol mit  $D\lambda = 260$  Å. Das Diphenyl zeigt mit  $D\lambda = 360$  Å die stärkste Rotverschiebung unter den einfachen Substitutionsprodukten des Benzols. Die Reihenfolge:

Methyl-, Äthyl-, Phenyl-Rest

entspricht durchaus der Erfahrung des Farbstoffchemikers; sie erhält aber

Tafel 4.

Name	Kante in Å	$D\lambda$	$Dr_0$	Name	Kante in Å	$D\lambda$	$Dr_0$
Benzol .....	2640			1.2.4.5-Tetra-			
Toluol .....	2730	90	0.037	<i>i</i> -propyl-benzol	2830	190	0.073
<i>o</i> -Xylol .....	2795	155	0.06	Hexamethylbzl..	2860	220	0.079
<i>m</i> -Xylol .....	2798	158	0.061	Hexaäthylbenzol	2900	260	0.093
<i>p</i> -Xylol .....	2800	160	0.061	Diphenyl.....	3000	360	0.121

<sup>66)</sup> V. Henri u. P. Steiner, Compt. rend. Acad. Sciences **175**, 421 [1922].

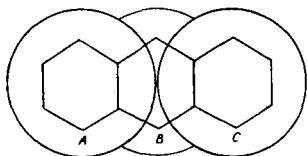
hier durch das Kastenmodell eine verständliche Deutung unter Zuordnung bestimmter Zahlenwerte.

Die Zahlenwerte der Tafel 4<sup>67)</sup> werden benutzt, um die Verkleinerung des Kastenradius  $r_0$  bei der Substitution zu ermitteln und dann gemäß Abschnitt IV das „Radiusmittel“ zu berechnen, das nach (6) die diamagnetische Anisotropie liefert. Auch für die Charakterisierung der Krebskohlenwasserstoffe, die sämtlich kondensierte Aromaten darstellen, sind diese Werte von Bedeutung.

## VI. Die abgeschlossenen Gruppen von B-Elektronen und das „Aufteilungs-Prinzip“.

Sowohl das Hückelsche<sup>28)</sup> als auch das Kastenmodell<sup>68)</sup> liefern abgeschlossene Gruppen von B-Elektronen bei den Besetzungszahlen 2, 6, 10; daß diese nicht mit den entsprechenden Ziffern der Edelgasschalen 2, 8, 18 zusammenfallen, liegt an dem ausgesprochen flachen Bau der Aromaten, der besonders auffällig bei den Schichten des Graphits hervortritt. Die Dicke dieser Schichten ist mit 3.3 Å außerordentlich klein, andererseits findet die Leitung praktisch ausschließlich in diesen Schichten statt, senkrecht hierzu ist sie zu vernachlässigen<sup>20)</sup>. Der Graphit ist daher als „zweidimensionales Metall“ zu betrachten<sup>69)</sup>; seine Schichten entsprechen den monomolekularen Metallfilmen von A. C. B. Lovell<sup>70)</sup>.

Wir bauen also die kondensierten Aromaten aus Zweier-, Sechser- und Zehnergruppen auf und betrachten dementsprechend das Anthracen, bestehend aus zwei äußeren Benzolkernen, die durch eine Äthangruppe zusammengehalten werden (Abbild. 2). Der C-C-Ab-



Abbild. 2. Anthracen. 2 Kreiszylinder A u. C, ein Zwickel B, 14 B-Elektronen (6+6+2).

stand dieser Gruppe ist von dem normalen von 1.5 Å auf 2.84 Å vergrößert, so daß die A-Elektronen wegen ihrer schwachen Koppelung den Charakter von B-Elektronen angenommen haben. Dementsprechend betrachten wir die Mono- bzw. Dibenzanthracene als bestehend aus einem Sechser- ~~und~~ einem Zehnersystem bzw. zwei Zehnersystemen, die durch eine Zweiergruppe zusammengehalten werden. Analog verfahren wir bei den anderen kondensierten Aromaten. Als Grundlage

benützen wir zu allen Abschätzungen den Radius des Benzolzylinders mit 2.42 Å<sup>71)</sup>.

Wir geben als Beispiel die Rechnung beim Anthracen. Mit einem Vielfachen des Radius von 2.42 Å beschreiben wir zunächst um die Zentren der 3 Benzolkerne A, B, C Kreise bzw. Kreisstücke, wie es Abbild. 2 zeigt. Als dann planimetrieren wir den Inhalt eines äußeren Vollkreises und des inneren Zwickels B aus und bestimmen in erster Näherung die Dichte der B-Elek-

<sup>67)</sup> Die Zahlenwerte sind teils den Tabellen von Landolt-Börnstein entnommen, teils entstammen sie eigenen Messungen.

<sup>68)</sup> O. Schmidt, Mitteil. I, II u. III (s. Fußn. 3).

<sup>69)</sup> Handbuch der Physik 24, Teil 2 [1933], S. 420.

<sup>70)</sup> Proceed. Roy. Soc. London, Ser. A 157, 311 [1936].

<sup>71)</sup> Korrigierter Wert gegenüber dem früheren von 2.35 Å, hervorgerufen durch die Wahl eines neueren Wertes für das Ionisationspotential des Benzols: 9.19 statt 9.62 eV.



tronen je  $\text{\AA}^2$ ; die so erhaltenen Zahlen sind für A und C wie im Benzol also  $0.33/\text{\AA}^2$ , für den Zwickel B  $0.52/\text{\AA}^2$ . Diese Zahlen sind indes noch nicht genau: es ist zu berücksichtigen, daß die beiden äußeren Zylinder durch die beiden Mesokohlenstoffatome als Substituenten eingedrückt und deshalb ihr Radiusmittel verkleinert wird. Dadurch erhöht sich die mittlere Dichte auf  $0.34/\text{\AA}^2$ , also geringfügig; sie sinkt andererseits etwas, weil die Potentialwand nicht unendlich hoch und steil ist und die Dichtefunktionen daher etwas über den Kastenrand übergreifen; für den Zwickel B ergibt sich zunächst eine Verkleinerung des Volumens und eine Dichteerhöhung durch Übergreifen der Dichtefunktionen aus den beiden Nachbarräumen A und C; andererseits wird wegen der erheblich höheren Dichte im Raum B ein stärkeres Übergreifen der Dichtefunktionen über den Rand des Zwickels B nach den Räumen A und C eintreten: das Endresultat ist eine Erhöhung der obigen Dichtewerte von A und C und eine Erniedrigung des von B auf etwa  $0.34$  bzw.  $0.48$  B-Elektronen/ $\text{\AA}^2$ . Der Wert für die Zweiergruppe im Anthracen mit etwa  $0.48$  ist beträchtlich und erreicht beinahe den des Graphits ( $0.52$  B-Elektronen/ $\text{\AA}^2$ ); man sieht, wie berechtigt hier die Bezeichnung „metallische Bindung“ ist. Wir sehen auch, daß die B-Elektronen der Sechsergruppen und der Zweiergruppen sich energetisch erheblich unterscheiden, denn zur größeren Dichte gehört nach der Fermi-Statistik auch die größere Nullpunktsenergie. Die Zwickelform des Raumes B in Abbild. 2 zeigt uns, daß die B-Elektronen der Zweiergruppe von der Mitte nach außen gedrängt werden, da wegen der Form des Zwickels im Innern wenig Platz ist. Das macht sich röntgenographisch geltend: Wie Robertson fand<sup>72)</sup>, zeigen die „peaks“ an den Kohlenstoffatomen der beiden äußeren Ringe des Anthracens eine niedrigere Elektronendichte als die an den beiden Mesokohlenstoffatomen; der Effekt liegt nach Robertson außerhalb der Fehlergrenzen. Im Sinne der vorstehenden Ausführungen findet dies folgende Deutung: In den beiden Räumen A und C haben wir annähernd die normale Dichteverteilung wie im Benzol, d. h. ein großer Teil der B-Elektronen befindet sich im Innern des Kohlenstoffrings; im Zwickel B dagegen ist die negative Ladung aus dem Innern nach den Kernen der Mesokohlenstoffatome gedrückt. Die B-Elektronen der Zweiergruppen liefern bei den kondensierten Aromaten den höchsten Beitrag zum Radiusmittel, indem sie beim Einschalten des Magnetfeldes Bahnen beschreiben, die mehrere Benzolkerne umfassen<sup>73)</sup>.

Die Unterteilung der B- bzw. Leitungselektronen ist nicht ohne Präzedenzfall; zur Deutung der Supraleitfähigkeit ist von verschiedenen Seiten die Annahme besonderer Supraleitungselektronen gemacht worden<sup>74)</sup>.

Die an und für sich schon hohe Dichte der B-Elektronen im Zwickel B kann nun durch Substitution im Zwickel oder durch Dichteerhöhung in den Nachbarräumen A und C<sup>75)</sup> noch weiter gesteigert werden. Dies ist das charakteristische Merkmal der Krebskohlenwasserstoffe. Alle wirksamen Krebskohlenwasserstoffe enthalten Zweiergruppen, deren Dichte

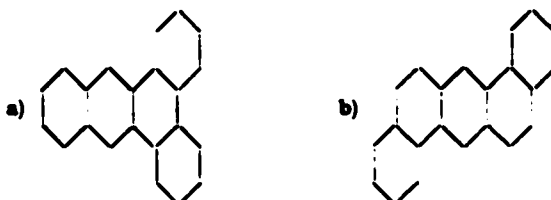
<sup>72)</sup> J. M. Robertson, *Proceed. Roy. Soc. London, Ser. A*, **140**, 79 [1933].

<sup>73)</sup> O. Schmidt, *Mitteil. V* (s. Fußn. 3).

<sup>74)</sup> Vergl. K. Steiner u. P. Grassmann, *Supraleitung*, Sammlung Vieweg, Heft 112, [1937], S. 62.

<sup>75)</sup> Dichteerhöhung in den Nachbarräumen bedeutet stärkeres Übergreifen der Dichtefunktionen nach dem Raum B, also hier Dichteerhöhung.

gegenüber dem Normalzustand auf einem der beiden Wege oder auf beiden erhöht ist. Es gibt keinen wirksamen Krebskohlenwasserstoff, der nicht Zweiergruppen enthielte. Typische Beispiele hierfür sind die beiden Dibenzanthracene 1.2.3.4 a) und 1.2.5.6 b), von denen nur letzteres wirksam ist. Man sieht ohne weiteres, daß a) aus einer Zehner- und zwei Sechsergruppen, b) dagegen aus zwei Zehner- und einer Zweiergruppe besteht:



Da die Dichte der B-Elektronen im Naphthalin größer ist als im Benzol, bewirkt der Ersatz einer Phenylgruppe im Anthracen durch eine Naphthylgruppe ein Steigen der Dichte im Raum B, da der Beitrag zur Dichte des Nachbarräumens bei endlicher und gleicher Höhe der Potentialwand mit der Dichte im Eigenraum wächst<sup>61</sup>). Ersetzt man beide Phenylgruppen des Anthracens durch Naphthylreste, so erhält man im 1.2.5.6-Dibenzanthracen bereits einen Krebskohlenwasserstoff mittlerer Wirksamkeit. Noch stärker als die Einführung der zweiten Zehnergruppe wirkt die Substitution an einem der beiden Mesokohlenstoffatomen, so ist das 10-Methyl-1.2-benzanthracen von erheblich größerer cancerogener Wirkung; führt man außerdem noch in den noch verbliebenen Benzolkern kleine Substituenten ein, so kommt man zum 5.10-Ace-1.2-benzanthracen (Cholanthren), das zu den wirksamsten Krebskohlenwasserstoffen gehört<sup>76</sup>).

Die meisten wirksamen Krebskohlenwasserstoffe sind Abkömmlinge des Anthracens; in allen sind Zweiergruppen enthalten, deren B-Elektronen eine hohe Dichte besitzen. Dies sind die aktiven Stellen des Krebs-K.W.-Stoffs. Sie sind auch vielfach die Orte des chemischen Angriffs bei der Oxydation mit Bleitetraacetat, der Kupplung mit Diazoverbindungen, der Kondensation mit Maleinsäureanhydrid<sup>76</sup>). Es ist offenbar nötig, daß diese Stellen nahe an die zu infizierende Zelle bzw. deren Bestandteile herankommen, da die zwischenmolekularen Kräfte sehr rasch mit der Entfernung abnehmen. Infolgedessen verringern oder verhindern sperrige Substituenten in der Nähe der Zweiergruppen die cancerogene Wirkung; auch Diffusionsfähigkeit und eine gewisse Beständigkeit, z. B. gegenüber den oxydativen Einflüssen des Mediums, sind erforderlich<sup>77</sup>).

Die hohe Dichte bzw. hohe Nullpunktsenergie der B-Elektronen der Zweiergruppen in den kondensierten Aromaten bedeutet, daß diese in den obersten Niveaus des Grundzustandes untergebracht sind. Erhöhen wir die Dichte weiter, so sinkt die Anregungsenergie, wie wir es bei der Benzolsubstitution sahen. Es bedarf also in einem solchen Falle einer geringeren Arbeit, um den angeregten Zustand herzustellen. Ein angeregter Zustand enthält aber ein ungepaartes Valenz-Elektron und besitzt daher nach unseren

<sup>76</sup>) L. F. Fieser, zahlreiche Veröffentlichungen, bes. Amer. Journ. Cancer **34**, 37 [1938].

<sup>77</sup>) O. Schmidt, Mitteil. II, 104 (s. Fußn. 3).

bisherigen Erfahrungen Elektronenaffinität<sup>78)</sup>, die den Quantensprung in einem Nachbarmolekül erleichtert. Der niedrigste Quantensprung in einer Eiweißkette ist der eines B-Elektrons einer Doppelbindung; solche sind im Grundzustand im wesentlichen in den CO-Gruppen, also zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff, vorhanden. Die Überführung des betreffenden B-Elektrons in den angeregten Zustand bedeutet Aktivierung dieser CO-Gruppe, die nun leicht chemische Veränderungen wie Enolisierung erleidet. Findet diese mit Hilfe des Wasserstoffatoms des benachbarten optisch aktiven Kohlenstoffatoms statt, so verschwindet dessen Aktivität. Beim Rückgang der Enolisierung tritt nach bekannten Grundsätzen Racemisierung ein. In der Tat beobachten Kögl und Erxleben beim Krebsprozeß die teilweise Racemisierung der Aminosäuren des Zelleiweiß<sup>79)</sup>. Auch Spaltungen der Eiweißkette werden durch das Auftreten der C—C-Doppelbindung gemäß der Spaltungsregel<sup>80)</sup> erleichtert. Auf die näheren Einzelheiten der Deutung des Mechanismus der Anregungsvorgänge in der krebserkrankten Zelle kann hier nicht eingegangen werden; es sei auf das Original verwiesen<sup>81)</sup>. Das Resultat ergibt sich aber schon aus dieser kurzen Schilderung: Der Krebskohlenwasserstoff ist hiernach ein Katalysator zur Umwandlung des Zelleiweißes, dessen Wirksamkeit auf der Elektronenaffinität seines leicht herstellbaren, angeregten Zustandes beruht<sup>82)</sup>.

## VII. Rückblick und Folgerungen.

Die Untersuchungen nahmen ihren Ausgangspunkt vom „aromatischen Charakter“<sup>37)</sup>. Ich stellte mir die Aufgabe, die Reaktionsträgheit der Aromaten trotz der formelmäßig vorhandenen Doppelbindungen durch ein rechenbares Modell wiederzugeben. Diese Trägheit läßt sich am einfachsten so beschreiben, daß man sich die sonst so reaktiven B-Elektronen von einem hohen Potentialwall eingeschlossen denkt; sie können alsdann mit der Außenwelt nicht in Reaktion treten. Damit war das in der mathematischen Physik viel benutzte Kastenmodell gegeben und ebenso die Beziehungen zur Sommerfeldschen Metalltheorie mit ihrem Postulat der „Freiheit“ der „eingespernten“ Leitungselektronen, die nach der hier benutzten Definition ebenfalls B-Elektronen sind<sup>83)</sup>.

Da das Endglied der Reihe der Aromaten, der Graphit, ein wahres Metall ist und in der ganzen Reihe die mittlere Nullpunktsenergie der B-Elektronen um ein Vielfaches höher ist als ihre Bindungsenergie, so darf man die aromatische Bindung als eine metallische bezeichnen. Dies Resultat ist nun an und für sich nicht so erstaunlich, denn es ist schon von vielen Seiten, so von J. C. Slater<sup>84)</sup>, von N. F. Mott und H. Jones<sup>85)</sup> und anderen darauf

<sup>78)</sup> Vergl. Keevil, Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 2104 [1937]; Keevil hat die Elektronenaffinität von Radikalen, die ja ungepaarte Valenzelektronen enthalten, in zahlreichen Arbeiten nachgewiesen.

<sup>79)</sup> F. Kögl u. H. Erxleben, Ztschr. physiol. Chem. **258**, Heft 2 u. 3 [1939].

<sup>80)</sup> O. Schmidt, Ztschr. Elektrochem. **43**, 853 [1937].

<sup>81)</sup> O. Schmidt, *Mitteil.* II, 106 u. *Mitteil.* IV, 195 (s. Fußn. 3).

<sup>82)</sup> O. Schmidt, *Mitteil.* IV, 195 (s. Fußn. 3).

<sup>83)</sup> Hiermit soll durchaus nicht gesagt sein, daß z. B. auch die B-Elektronen der Olefine das Maß der „Freiheit“ der Leitungselektronen haben.

<sup>84)</sup> Rev. mod. Physics **6**, 225 [1934].

<sup>85)</sup> l. c. S. 133.

hingewiesen worden, wie ähnlich der Charakter der Leitungselektronen und der der homoeopolaren Valenz ist. Dies bedeutet indes wenig, denn in dem hier vorgetragenen Sinne haben die A-Elektronen der Aromaten keinen metallischen Charakter. Entscheidend ist vielmehr der Nachweis, daß wir hier für die B-Elektronen der Aromaten in guter Annäherung

$$V(x, y, z) = \text{konst.}$$

setzen dürfen, so daß wir die vereinfachte Schrödinger-Gleichung (2) mit  $V = 0$  benutzen können. Erst dies ermöglicht eine einfache Rechnung.

Das Kastenmodell erhält nunmehr statt eines groben, mehr oder weniger willkürlichen Bildes eine tiefere Bedeutung: Die B-Elektronen sind in der Tat „eingesperrt“. Alle mit aromatischen Substanzen reagierenden Stoffe, wie die Halogene, die Sauerstoffsäuren von Stickstoff und Schwefel sind durch hohe Elektronenaffinität ausgezeichnet<sup>86)</sup>. Der erste Schritt zur Reaktion ist die Hebung eines B-Elektrons unter dem Einfluß des diese Hebung fördernden elektronenaffinen Agens in den angeregten Zustand — beim Benzol 012 — in axialer Richtung, wie oben ausgeführt (axiale Quantenzahl 2).

Die Benützung des Kastenmodells stellt ein Näherungsverfahren dar, dessen Berechtigung durch den Erfolg bewiesen wird. Wie stets beim Rechnen mit Vielkörperproblemen sind weitgehende Vernachlässigungen unvermeidlich, da sonst die Gleichungen unlösbar werden. Der Prüfstein der praktischen Brauchbarkeit des Modells ist die Erfüllung der Forderung, die wesentlichen Eigenschaften der Aromaten mit einfachen Mitteln zu liefern. Es scheint mir, daß das Modell diese Forderung erfüllt.

Wir fassen noch einmal kurz die bisherigen Leistungen des Kastenmodells zusammen: die einfache Deutung des aromatischen Charakters; die einfache Berechnung der Dichteverteilung und des Energiespektrums der B-Elektronen und daher die richtige Wiedergabe der Anregungsenergie beim Benzol, seinen Homologen und dem Naphthalin, sowie die richtige Angabe der Lage der Absorptionsbanden im nahen Ultraviolett; die einfache Deutung der Substitution als eine Verkleinerung des Kastenvolumens, das durch den Substituenten eine Eindrückung erfährt; die gute Übereinstimmung der auf Grund der Dichteverteilung berechneten „Radiennittel“ und damit der diamagnetischen Anisotropie mit dem Versuch; die Charakterisierung der Krebsskohlenwasserstoffe durch den Nachweis der Anwesenheit von Zweiergruppen besonders hoher Elektronendichte und niedriger Anregungsenergie. Zweifellos sind die Möglichkeiten der Anwendung des Kastenmodells auf dem Gebiete der aromatischen und allgemein der organischen Verbindungen noch lange nicht erschöpft, wie ich zeigen werde; ich hoffe, daß dieses anschauliche, relativ leicht rechenbare Modell unter den Chemikern Freunde findet.

<sup>86)</sup> O. Schmidt, *Mitteil.* 11, 93 (s. Fußn. 3).

<sup>87)</sup> J. E. Lennard-Jones u. H. Woods, *Proceed. Roy. Soc. London* **120**, 727 [1928]; *Handbuch der Physik* **24**, Teil 2 [1933], S. 420 u. 421.