

Die chemische Bindung

Kritische Betrachtung der Systematik, der Ausdrucksweisen
und der formelmäßigen Darstellung

VON WALTER HÜCKEL

I. Einführung

Die Entwicklung der theoretischen organischen Chemie ist seit den dreißiger Jahren in verschiedenen Ländern teilweise in recht unterschiedlicher Richtung gegangen. Der Grund hierfür ist einmal im Krieg, dann aber auch in dem Vorherrschen bestimmter Schulen und der durch sie vermittelten Denkweisen zumal in England und Amerika zu suchen. In Deutschland hat man, nicht zum wenigsten als Folge des Krieges, hiervon zunächst nur wenig Notiz genommen. Heute dagegen übernimmt man in dem Gefühl, nachholen zu müssen, so manches davon unbesehen und findet nicht die Zeit, darüber nachzudenken, inwieweit die Grundlagen der übernommenen Vorstellungen auch wirklich gesichert sind. Dabei muß es jemandem, der die Werke von INGOLD¹⁾ und seiner Schule in England einerseits, von PAULING²⁾ und WHELAND³⁾ und anderer Autoren in Amerika andererseits studiert, auffallen, wie verschieden die Schwerpunkte der theoretischen Betrachtungen liegen. Was die eine Seite nur kurz behandelt, wird von der anderen ausführlich dargestellt und umgekehrt; ein gegenseitiges kritisches Eingehen auf die teilweise doch recht unterschiedlichen Gedankengänge ist kaum zu bemerken. Das kann stutzig machen und mahnt zur Besinnung. Zu einer solchen ist man freilich in der heutigen, zu neuen Erkenntnissen drängenden Zeit im allgemeinen nur ungern bereit; man ist froh, sich an Vorstellungen halten zu können, die sich bewährt zu haben scheinen, und operiert mit ihnen, ohne nach ihren Wurzeln zu fragen, die doch wohl gesund, nicht aber faul sein dürften. Doch sollte man dabei be-

¹⁾ CH. K. INGOLD, Structure and mechanism in organic chemistry. London, G. Bell and Sons Ltd. 1953.

²⁾ L. PAULING, The Nature of the chemical Bond, Cornell university Press. Ithaka, NewYork, 2nd ed. 1948.

³⁾ G. WHELAND, The Theory of Resonance. J. Wiley and Sons. NewYork 5th printing 1949. Resonance in organic Chemistry, J. Wiley and Sons 1955.

denken, ob das Blühen und Gedeihen einer Theorie nicht manchmal darüber hinwegtäuschen kann, daß ihre Wurzeln bei im ganzen guter Gesundheit doch diese oder jene kranke Stelle besitzen, die man rechtzeitig ausschneiden muß, um ein Übergreifen des Krankheitsherdes auf die gesunden Teile zu verhindern. Sonst kann es kommen, daß eines schönen Tages die ganze Theorie so diskreditiert erscheint, daß man sie zu Unrecht ganz über Bord wirft, wie beispielsweise im vorigen Jahrhundert die elektrochemische Theorie von BERZELIUS oder die Substitutionstheorie von DUMAS. Damals, vor einem Jahrhundert, ist über solche theoretische Fragen oft genug ein Streit entbrannt, der manchmal sachlich, manchmal auch im Übereifer unsachlich geführt worden ist, aus dem man aber gelernt hat, zum Nutzen für die kommenden Generationen. Heute sind solche Polemiken aus der Mode gekommen. Dennoch sollte sich ab und zu eine warnende Stimme erheben, wenn Gefahren für eine auf unzureichender Kritik ihrer Grundlagen beruhende Überschätzung einer Theorie gesehen werden. Es kommt nicht von ungefähr, wenn WHELAND in seinen Vorwort zu seiner „Resonance in organic chemistry“ schreiben muß: „It would be undesirable here to omit all mention of the fact that many unusually vitriolic attacks upon the theory of resonance have recently come out of the Soviet Union . . . I have found that these attacks consist almost entirely of personal and political invective“. Das von ihm gebrauchte Wörtchen „almost“ gibt jedoch zu denken. Es gibt sachliche Gründe, die zwar nicht gegen die modernen theoretischen Vorstellungen an sich, wohl aber gegen die bedenkenlose Übernahme einiger moderner theoretischer Gedankengänge und der aus ihnen gezogenen Folgerungen sprechen. Mit ihnen allzu vorurteilslos zu operieren, stellt also eine Gefahr dar, die sich nicht zum wenigsten in Deutschland abzuzeichnen beginnt. Deswegen sollen die nachstehenden Ausführungen darauf aufmerksam machen, wo solche Gefahren liegen. Es ist damit also keine Kritik der Art beabsichtigt, wie sie seinerzeit KOLBE mit seiner Verdammung aller struktur- und stereochemischen Vorstellungen geübt hat.

Vergleicht man die heutigen Gedankengänge mit solchen, die in früheren Entwicklungsperioden der theoretischen organischen Chemie üblich waren, so muß man feststellen, daß sie, zumal was eine zu befürchtende Fehlentwicklung betrifft, sie diesen in so manchem verwandt sind. Der menschliche Geist hat sich eben daran gewöhnt, bestimmte Wege zu gehen, so daß hier eigentlich ein psychologisches Problem vorliegt.

Die Gefahren, die sich damals ergaben und heute wieder abzeichnen, liegen, wie vorweggenommen werden soll, in folgendem. Einmal ist es

die übertriebene Ehrfurcht vor der Bedeutung der Zahl. Man verwischt die Grenzen zwischen exakt meßbaren, also durch Zahl mit Maßeinheit ausdrückbaren Größen und Vorstellungen, welche lediglich zu qualitativ vergleichbaren Skalen führen, d. h. bei dem Versuch, sie zahlenmäßig festzulegen, je nach Art der zugrunde liegenden Vorstellungen und der auf sie angewendeten Rechenverfahren verschieden ausfallen. Im Zusammenhang mit dem Streben, in Zahlen zu denken, steht das manchmal zu einer Sucht ausgeartete Bestreben, additive Schemata zu finden oder wenigstens zu Denkschemata zu gelangen, die im Grunde genommen auf additives Denken zurückgehen, auch wenn ein solches nicht immer offen zutage liegt. Schließlich bestrickt der Zauber der chemischen Formel, die sich in der klassischen Strukturchemie als so fruchtbar erwiesen hat. Nun soll eine solche Formel so gestaltet werden, daß sie über diese klassische Leistung hinaus noch so manche anderen Verhältnisse veranschaulichen, möglicherweise sogar annähernd quantitativ wiedergeben soll. Dadurch wird sie überfordert; nur noch scheinbar bleibt sie anschaulich und täuscht dadurch Erkenntnisse in einem Maße vor, wie man sie in Wirklichkeit gar nicht besitzt.

II. „Prozentualer Ionencharakter“ einer Bindung. Elektronegativitätsreihe der Elemente⁴⁾

In den meisten Fällen ist die Ladung einer durch einen Strich symbolisierten homöopolaren Bindung längs dieser nicht symmetrisch, entsprechend dem nicht symmetrischen Bau der meisten Moleküle. Schon wenn man vom symmetrischen Äthan zum Propan übergeht, gilt dies; in seinen beiden C—C-Bindungen ist der Kohlenstoff an der einen Seite mit 3 Wasserstoffatomen, auf der anderen Seite mit 2 Wasserstoffatomen und einer CH₃-Gruppe verbunden. Aber hier, wie auch bei anderen gesättigten Kohlenwasserstoffen bedingt eine solche Unsymmetrie erfahrungsgemäß nur eine geringe Unsymmetrie in der Ladungsverteilung längs der C—C-Bindung. Binden sich ungleichartige Atome aneinander, so ist die Unsymmetrie größer, der Bindung kommt ein Dipolmoment zu, und wenn sich nicht, wie in den gesättigten Kohlenwasserstoffen infolge der Tetraedersymmetrie des Kohlenstoffatoms, auf Grund besonderer Symmetrieverhältnisse im Molekül, sich diese Momente in ihm nicht kompensieren, so tritt diese Unsymmetrie

⁴⁾ Siehe dazu die Literaturzusammenstellung bei W. HÜCKEL, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, Bd. II, 6./7. Auflage, S. 89 (auch 134). 8. Aufl. S. 100 (auch 147).

in dem Dipolmoment des Moleküls zutage. Die meisten homöopolaren Bindungen besitzen also eine Polarität. Das ein Maß für diese abgebende Bindungsmoment läßt sich aber im allgemeinen wegen des Zusammenwirkens mehrerer Bindungen in einem Molekül nicht angeben. Nicht einmal seine Richtung steht immer von vornherein fest; so ist es heute noch nicht sicher, ob die an sich nur schwach polare C—H-Bindung ihr positives Ende am Wasserstoff, ihr negatives am Kohlenstoff hat oder umgekehrt. Allerdings sprechen quantentheoretische Rechnungen für die Polarität C⁺—H, wegen dabei unvermeidbarer Vernachlässigungen jedoch nicht mit völliger Sicherheit; aus dem Ultrarotspektrum kann man zwar das Vorhandensein eines kleinen Moments, aber nicht dessen Richtung herleiten⁵⁾. Dagegen kann man von vornherein für die Bindung C—Cl das negative Ende des Dipols beim Chlor annehmen wegen dessen starker Elektronenaffinität.

Sehr einfach scheinen dagegen die Verhältnisse auf den ersten Blick bei den Verbindungen von zwei einwertigen Elementen zu liegen. Das sind aber nur sehr wenige: Die Verbindungen der Halogene untereinander im Verhältnis 1:1 — ClF, BrF, BrCl, JCl —, die Halogenwasserstoffe und die Halogenide einwertiger Metalle, welche letztere allerdings zweiatomige Moleküle erst bei hohen Temperaturen bilden. Diese salzartigen Halogenide, die in kristallisiertem Zustande Ionengitter bilden, und die ihnen durch ihre Schwerflüchtigkeit nahestehenden Halogenide des Silbers, Thalliums und ähnlicher Halogenide sollen bei den folgenden Betrachtungen außer Betracht bleiben.

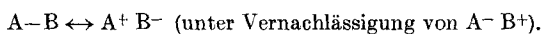
Bei allen diesen Verbindungen des Typus A—B ist nun zwar das Dipolmoment ein Ausdruck für die Polarität der Bindung. Entsprechend seiner für zwei Punktladungen geltenden Definition $\mu = e \cdot a$ kann aber seine Größe allein noch nichts über die Ladungsverteilung in einer Bindung aussagen; dazu muß außerdem noch der Abstand a der Schwerpunkte, in denen man sich die +- und --Ladung vereinigt denken kann, bekannt sein. Verlegt man diesen in die Atomschwerpunkte, so erhält man durch Division des Dipolmoments durch den Atomabstand für diese Schwerpunkte fiktive Ladungen: $x = \frac{\mu}{4,80 \cdot a}$ in bezug auf die Elementarladung 4,80 e. s. e. Diesen kann man einen Sinn unter-

⁵⁾ H. O. PRITCHARD u. H. A. SKINNER, Chem. Rev. 55, 745 (1955), „The concept of electronegativity“, haben das gleiche Problem kritisch behandelt und gelangen in wesentlichen Punkten zu denselben Schlußfolgerungen. Sie gehen in manchem mehr ins einzelne, spüren aber weniger dem Grundsätzlichen in der Denkmethodik nach, als es hier geschehen ist. Die Arbeit wurde mir erst nach der Niederschrift des vorliegenden Aufsatzes bekannt.

legen, wenn man sich die Bindung durch ein Elektronenpaar besorgt denkt. Denn dann ist die Bindung streng heteropolar, wenn je eine Elementarladung in voller Höhe sich in den entgegengesetzt geladenen Atomschwerpunkten befindet, und rein homöopolar, wenn bei $\mu = 0$ sich für den Ort der Atomschwerpunkte deren fiktive Ladung $x = 0$ wird. Man kann, mit anderen Worten, einen bestimmten Abstand festhaltend, vom Ionenpaar aus sich mehr oder weniger stark polare Bindungen verschiedenen Dipolmoments angenähert denken, indem man den Atomen Ladungen zuschreibt, die Bruchteile einer Elementarladung sind.

Hier setzt nun ein Gedankengang PAULINGS ein, der diese Größen fiktiver Ladungen durch einen auf additiven Prinzipien fußenden Gedankengang anschaulich zu machen versucht. Dieser Gedankengang und die weiterführenden Betrachtungen PAULINGS, bei denen er immer wieder auf die Benutzung des additiven Prinzips zurückgreift, sollen Schritt für Schritt kurz geschildert werden; hinterher soll jeder dieser Schritte eine kritische Beleuchtung auf seine Berechtigung hin erfahren.

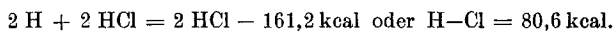
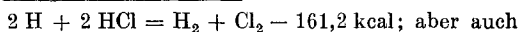
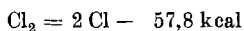
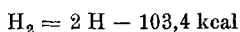
1. Der erste Schritt geht von dem Zusammenhang von Dipolmoment und Polarität einer Bindung aus. Um hier zu einem anschaulichen Bild zu gelangen, wird angenommen, man könne eine ladungsunsymmetrische Bindung ebenso als Zwischenzustand zwischen zwei Grenzstrukturen beschreiben, wie es die bei den Grenzformeln bei Verbindungen mit Mesomerie der Fall ist. Diese Grenzformeln sind hier eine Formel mit rein homöopolarer und eine mit heteropolarer Bindung:



Der Zwischenzustand der wahren Bindung $A^+ \text{---} B$ soll sich dabei ebenso durch eine Überlagerung der Strukturen beschreiben lassen wie bei Verbindungen mit Mesomerie. Ungeachtet dessen, daß bei letzteren die Überlagerung nur durch quantenmechanische Rechnungen erfaßt werden kann, welche unter Zugrundelegung der Grenzstrukturen die wahre Ladungsverteilung ergeben bzw. richtiger annähernd abzuleiten gestatten, wobei die Überlagerung nicht einfach additiv vorzunehmen ist, nimmt PAULING hier eine in erster Annäherung additive Überlagerung an. Damit tut er im Grunde genommen nichts anderes, als daß er die frühere Annahme von zwei Bindungsarten, der Elektrovalenz und der Covalenz, wieder aufgreift und die Aussage, eine polare Bindung setze sich aus Covalenz und Elektrovalenz zusammen, quantitativ durch sein additives Schema festlegt. Wenn beispielsweise bei HCl der

Quotient $x = 0,17$ ist, so soll das einen 17prozentigen Ionencharakter der H—Cl-Bindung bedeuten. Die auf diese Weise abgeleitete prozentuale Ionencharakter der Halogenwasserstoffe bietet für PAULING wichtige Haltepunkte, die ihm nützlich sind, wenn er nun auch auf andere Weise einen prozentualen Ionencharakter für polare Bindungen herleitet. Dieser anderen Ableitungen bedarf es, wenn anders der Begriff allgemeinere Bedeutung bekommen soll, weil, wie bereits gesagt, außer den Halogenwasserstoffen nur ganz wenige Verbindungen eine analoge Rechnungsweise gestatten. Die Resultate dieser anderen Ableitungen müssen für die Halogenwasserstoffe so ausfallen, daß sich für sie der prozentuale Ionencharakter der Halogenwasserstoffe nahezu ebenso groß ergibt wie der aus den Dipolmomenten berechnete.

2. Der zweite Weg besteht in der Verwertung der Bildungsenergien der Verbindungen, die sich mit den Bindungsenergien der Atome in den elementaren Halogenen kombinieren lassen und somit zur Energie führen, die frei wird, wenn sich die Verbindung aus freien Atomen bilden würde. Diese Energien sind zwar niemals direkt gemessen, lassen sich aber, da die Dissoziationsenergien der Halogene (und weiter auch von Sauerstoff, Stickstoff u. a.) in Atomen bekannt sind, ohne weiteres aus der Bildungsenergie herleiten. Da es sich bei den Elementen um Bindungen zwischen gleichartigen Atomen handelt, müssen sie streng homöopolar sein. PAULING postuliert nun zunächst, daß, wären auch die Verbindungen streng homöopolar, ihre Bildungsenergie genau in der Mitte zwischen den Bindungsenergien der Atome in den Elementen liegen müssen, mit anderen Worten, die Bindungsenergien sollten dann streng additiv sein, z. B.



Da dies aber nicht zutrifft, sondern aus den beobachteten positiven Bildungswärmen Δ folgt, daß die Bindungen fester sind — für obiges Beispiel ergibt sich aus $\Delta = 22,1$ H—Cl zu 102,7 kcal —, wird dafür die Ausbildung der Polarität als energiegewinnender Vorgang verantwortlich gemacht. Dabei wird wieder die Analogie zur Mesomerie betont: So wie der Energieinhalt bei Mesomerie geringer ist als der nach dem additiven Schema aus Bindungsenergien berechnete Energieinhalt der fiktiven Grenzstrukturen, so soll auch die Bindung $\text{A}^+ \text{—} \text{B}$ energieärmer sein als $\text{A}^+ \text{B}^-$ und A—B . Deswegen setzt PAULING diese „extra

ionic energy“ gleich dem prozentualen Ionencharakter der Bindung, also im obigen Beispiel bei HCl 22,1 %. Beim Vergleich mit den aus den Dipolmomenten berechneten Zahlen für H—Cl, H—Br und H—J ergibt sich eine mäßig gute Übereinstimmung. Bei den Alkalihydriden mit ihren negativen Bildungswärmen läßt sich ein Energiegewinn infolge Ausbildung einer Polarität nicht herleiten. Deswegen rechnet PAULING für diese anders.

3. Die Übereinstimmung wird hier erreicht und angeblich auch für die Halogenwasserstoffe besser, wenn für die hypothetische rein homöopolare Bindung nicht das arithmetische, sondern das geometrische Mittel der Bindungsenergie zwischen den Atomen des gleichen Elements mit der Bindungsenergie $A^+ - B$ verglichen wird. An Stelle der beobachteten Bildungswärme Δ tritt dann eine von ihr im allgemeinen nicht sehr verschiedene⁶⁾ Größe Δ' . Statt $\Delta = D(A-B) - \frac{1}{2} \{D(A-A) + D(B-B)\}$ heißt es dann also

$$\Delta' = D(A-B) - \{D(A-A) + D(B-B)\}^{1/2}.$$

Allerdings ist die Anwendung dieses Rechenverfahrens stark eingeschränkt dadurch, daß Δ' nicht, wie Δ , eine experimentell direkt gemessene Größe ist, sondern man zu seiner Berechnung die Bindungsenergien zwischen den gleichartigen Atomen in den Elementen genau kennen muß, was nur verhältnismäßig selten der Fall ist. Deswegen benutzt bei seinen weitergehenden Überlegungen PAULING fast durchweg die Δ -Werte, und schließt Beispiele wie die Alkalihydride, bei denen Δ' sich sehr stark von Δ unterscheidet, von den weiteren Betrachtungen aus.

4. Um diese umfassend gestalten zu können, werden die Δ' -Werte teils aus den Dissoziationswärmern mehratomiger Moleküle wie $P_4 \rightarrow 4 P$ oder $S_8 \rightarrow 8 S$, teils aus den Sublimationswärmern von Elementen wie $[C] \rightarrow C$, teils auf anderen Wegen, z. B. O—O aus den thermochemischen Daten für H_2O_2 , Si—Si aus den Bildungswärmern von SiO_2 und SiS_2 , zusammengestellt und auf dieser Grundlage die Bindungsenergien für zahlreiche einfache Bindungen errechnet. Mit ihnen werden in einer im Prinzip gleichen Weise, wie sie oben am Beispiel des Chlorwasserstoffs geschildert worden ist, die Bildungswärmern der einzelnen Bindungen verglichen. Auf das Prinzip der Überlegungen nicht berührende Einzel-

⁶⁾ Setzt man für $D(A-A)$ a und für $D(B-B)$ b , so ergibt sich der Unterschied aus der Reihenentwicklung $\sqrt{a \cdot b} = \frac{a+b}{2} - \frac{1}{8} \frac{(b-a)^2}{a} + \dots$ (für $b-a < a$); d. h. $\Delta' - \Delta > 0$.

heiten hier einzugehen, würde zu weit führen. Erwähnt davon sei beispielsweise, daß die Sublimationswärme des Kohlenstoffs auf den 3P -Zustand des einatomigen Kohlenstoffs bezogen wird; ferner, daß der Δ -Wert für die C—H-Bindung, zu 6,3 kcal angenommen, deswegen nicht $\frac{1}{4}$ der Bildungswärme des Methans aus den Elementen (für die PAULING anscheinend +18,0 kcal einsetzt) = 4,5 kcal ist, weil die C—C-Bindung im festen Kohlenstoff (Diamant), die bei der Bildung von Methan gelöst werden muß, etwas — um 2 bis 3 kcal — stärker ist als in aliphatischen Kohlenwasserstoffen⁷⁾.

5. Elektronegativitätsreihe. Die sich nach 4. ergebenden Δ -Werte fügen sich nicht im geringsten einem additiven Schema: „They cannot be represented as differences of terms characteristic of the two atoms in the bond“. Ähnlich wie dort, wo die Δ -Werte sich nicht zur Berechnung des prozentualen Ionencharakters verwerten lassen, PAULING zum geometrischen Mittel an Stelle des arithmetischen greift, so versucht er es hier mit den Wurzeln aus den Δ -Werten. Diese genügen seiner Ansicht nach einem additiven Schema mit solcher Annäherung, daß er daraus Termwerte für die einzelnen Atome herzuleiten sich berechtigt fühlt. Diese besitzen also die Dimension $\sqrt{\text{Energie}}$, wobei PAULING beiläufig die Energien von kcal in Elektronevolt umrechnet, wodurch der Faktor $\sqrt{\frac{1}{23,06}} = 0,208$ hineinkommt. Die „extra ionic energy“ der Bindungen stellt er nunmehr durch die Differenz der Terme der an ihnen beteiligten Elemente dar. In der Reihe der Terme ist der Nullpunkt noch willkürlich. Ursprünglich setzte PAULING den Term für Wasserstoff = 0; später wählte er für H den Wert 2,1. Die Lage des Nullpunktes ist übrigens für alle weiteren Folgerungen unwesentlich, da sich diese nur auf Termdifferenzen stützen.

Innerhalb einer Gruppe des Periodischen Systems ergeben sich so mit zunehmendem Atomgewicht abfallende Elektronegativitäten. Da dieser Abfall zwischen den Elementen der 1. und 2. Periode mit Ausnahme der Alkalimetalle jeweils der größte ist, überschneiden sich die Elektronegativitäten der Gruppen; so kommt beispielsweise für Sauerstoff eine größere heraus als für Chlor und für Stickstoff eine größere als für Schwefel. Beim Vergleich der erhaltenen Zahlen mit den Energiegrößen Ionisierungsenergie und Elektronenaffinität ergibt sich, daß deren Summe⁸⁾, durch 130 geteilt, für Wasserstoff, die Halogene und die Alkalimetalle (für diese letzteren Elektronenaffinität 0) nahezu die Elektro-

⁷⁾ Siehe dazu ausführlich in PAULING, The nature of the chemical Bond, S. 55/56.

⁸⁾ R. S. MULLIKEN, J. chem. Physics **2**, 782 (1934); **3**, 573 (1935).

negativitäten ergibt. Ein weiterer Vergleich, der mit wenigen Ausnahmen gute Übereinstimmung geben soll, wird zwischen den Dipolmomenten der Bindungen und den Elektronegativitätsdifferenzen angestellt.

6. Schließlich sieht sich PAULING veranlaßt, die Elektronegativitätsdifferenzen in Beziehung zu dem prozentualen Ionencharakter der Bindung zu setzen. Der Schwierigkeiten, hierfür eine Skala aufzustellen, ist er sich wohl bewußt. Die für die Halogenwasserstoffe abgeleiteten, für HF freilich nur geschätzten Werte des prozentualen Ionencharakters 5%, 11%, 17% und (geschätzt) 60% geben aber seiner Meinung nach einigermaßen zuverlässige Richtpunktes für den funktionellen Zusammenhang ab. So stellt er die Funktion: % Ionencharakter = $1 - e^{-c(x_A - x_B)^2}$ mit der Konstante $c = 0,25$ auf, welche für die Halogenwasserstoffe 4, 11, 19 und 60% bei $x_A - x_B$ 0,4, 0,7, 0,9 und 1,9 ergibt. Neuerdings⁹⁾ stellt er, ohne Angabe der mathematischen Form des funktionellen Zusammenhangs, eine nicht unwesentlich andere Tabelle auf:

$x_A - x_B$	0,0		0,2		0,4		0,6		0,8	
% Ionencharakter	alt	neu	alt	neu	alt	neu	alt	neu	alt	neu
	0	0	1	1	4	3	8	7	15	12
$x_A - x_B$	1,0		1,2		1,4		1,6		1,8	
% Ionencharakter	alt	neu	alt	neu	alt	neu	alt	neu	alt	neu
	22	18	30	25	39	32	47	40	55	47
$x_A - x_B$	2,0		2,2		2,4		2,6			
% Ionencharakter	alt	neu	alt	neu	alt	neu	alt	neu		
	63	54	70	61	76	68	—	74		

Kritik

K. 1. a) Die Berechnungen beziehen sich auf ein Elektronenpaar, das durch den Bindestrich dargestellt wird. Gerade bei den Halogenwasserstoffen, in denen der Wasserstoffkern in die Elektronenhülle des Moleküls einbezogen wird, ist aber anzunehmen, daß diese insgesamt deformiert wird, d. h. auch die in der Schreibweise $H-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}$: als einsame Elektronenpaare erscheinenden Elektronen, und zwar in der Reihe HF, HCl, HBr, HJ in zunehmendem Maße verschoben werden.

b) Bei seiner Annahme, daß die wahre Bindung sich als durch „Resonanzenergie“ stabilisierter Zwischenzustand zwischen den durch

⁹⁾ Chemie, eine Einführung (deutsche Ausgabe), S. 201. Verlag Chemie, Weinheim, Bergstraße 1955.

A—B und $A^+ B^-$ dargestellten Grenzstrukturen auffassen lasse, spricht PAULING⁷⁾ zwar in Parenthese von einer Polarisation des Anions durch das Kation (S. 46 Z. 13—14), doch glaubt er diese vernachlässigen zu dürfen. An diesem Punkt hat bereits 1946 WALSH¹⁰⁾ mit seiner Kritik eingesetzt, die zwar nicht unmittelbar ausspricht, daß man eine solche Polarisation nicht vernachlässigen dürfe, aber mittelbar auf dasselbe hinausläuft: Für eine wahre Ionenstruktur müsse der Atomabstand wesentlich (appreciably) größer sein als in einer rein homöopolaren Bindung. Eine wesentliche Voraussetzung für die Beschreibung einer Bindung als Zwischenzustand zwischen zwei fiktiven, durch Formeln ausdrückbaren Grenzzuständen ist aber nun gleicher (oder höchstens ganz wenig unterschiedlicher) Atomabstand. Diese Voraussetzung legt PAULING zwar seinen Betrachtungen zugrunde, aber sie stimmt eben nicht. WALSH sagt noch dazu: „Only if possible resonance energy were greater than the energy required (a) to stretch the purely covalent bond to its actual length, (b) to compress the purely ionic bond to its actual length, would covalent \leftrightarrow ionic resonance in a particular bond occur“. Als Beispiel für größere Abstände in Ionenstrukturen und selbst stark polaren Einfachbindungen genügt es, die Abstände bei den Alkali-halogeniden in deren Ionengittern und im Gaszustande anzuführen.

c) Neuere Beobachtungen. PAULING konnte seinen Berechnungen nur HCl, HBr und HJ zugrunde legen, da Messungen von Momenten von anderen Verbindungen des Typus A—B noch nicht vorlagen. Den Wert für HF schätzt er daher, und zwar auf 60% Ionencharakter, legt sich aber dabei doch immerhin soweit fest, daß er über 50% ausmachen müsse: „the bond in this molecule must have just over one-half ionic character“ (S. 46). Die inzwischen ausgeführte Dipolmomentmessung von gasförmigem Fluorwasserstoff hat nun ein Moment von 1,91 bei einem Atomabstand von 1,0 Å ergeben, woraus μ : 4,80 a zu 0,40 folgt, also 40% Ionencharakter nach PAULING entsprechend. Diese eine Feststellung zwingt, selbst wenn man im übrigen PAULING kritiklos folgen will, zu einschneidenden Änderungen in den Zahlenangaben über den prozentualen Ionencharakter und zeigt damit gleichzeitig, auf wie unsicherem Boden man sich dabei bewegt¹¹⁾.

Noch viel größere Unstimmigkeiten ergeben sich, wenn man mit den seither gemessenen Momenten der zweiatomigen Moleküle aus ver-

¹⁰⁾ A. D. WALSH, Trans. Faraday Soc. **43**, 74 (1947) (ingesandt März 1946).

¹¹⁾ Er scheint das selbst zu fühlen: „It must be mentioned that the attempt to discuss bond type in this rough quantitative way . . . cannot be rigorously justified“ (S. 46—47).

schiedenen Halogenen¹²⁾ die Berechnung des prozentualen Ionencharakters heranzieht. Das zeigt unmittelbar folgende Tabelle, in die auch die Berechnungen PAULINGS aufgenommen sind, welche den Abschnitten 2, 3, 5 und 6 entsprechen. Die Abstände, für die unmittelbare Messungen nicht vorliegen, sind dabei additiv aus den Atomradien der Halogene, die sich durch Halbierung der Atomabstände in ihren Molekülen ergeben, berechnet worden; ein hierbei unterlaufener Fehler dürfte nur klein sein, wirkt sich übrigens im Ergebnis kaum aus, das in erster Linie durch die Größe des Dipolmoments bestimmt wird.

	Cl—F	Br—F	J—Cl	J—Br
μ	0,88	1,29	0,9	0,4
a.	1,71	1,86	2,32	2,47
$\mu: 4,80 \cdot a$	0,108	0,144	0,069	0,034
% Ionencharakter	11	14	7	3,5
desgl. aus $\Delta(2)$	26	—	4,0	1,7
desgl. aus $\Delta'(3)$	26	—	5,3	2,0
	(Korr. 40)			
	s. K. 3			
desgl. aus $x_A - x_B$				
alt (6)	22	30	8	4
neu	18	25	7	3
$x_A - x_B$ (5)	1,0	1,2	0,6	0,4

Ganz heraus fällt das Bromfluorid, aber auch für das Chlorfluorid ist die Übereinstimmung außerordentlich schlecht. Diesem Versagen stehen die Rechnungsergebnisse beim JCl und JBr gegenüber, bei denen sich aus der neuen Elektronegativitätsskala nach (6) recht gute Übereinstimmung ergibt, während nach (2) und (3) die Übereinstimmung auch hier schlecht ist.

K. 2. Grundsätzlich ist, wie schon unter K 1 c ausgeführt, die Auffassung der Bildungswärme als Maß für die Mesomerie oder Resonanzenergie falsch. Damit entfällt auch die Möglichkeit, sie zur Grundlage einer Berechnung für den prozentualen Ionencharakter zu verwenden. Davon ganz abgesehen, möge zu den Zahlen der Tabelle noch folgendes bemerkt werden. Da Δ eine unmittelbar gemessene Größe ist, haben die anderen Zahlen der Tabelle 9.1 bei PAULING für die Berechnung des prozentualen Ionencharakters aus Δ gar keine Bedeutung. Deswegen

¹²⁾ Für ClBr kann kein Dipolmoment bestimmt werden, weil es nur im Gleichgewicht mit Cl₂ und Br₂ bekannt ist. Wohl aber läßt sich seine Bildungswärme aus dessen Temperaturabhängigkeit berechnen.

hat eine so erhebliche Korrektur in den dort angegebenen Dissoziationsenergien der Elemente, wie sie sich inzwischen beim Fluor als notwendig erwiesen hat — ~ 37 kcal gegenüber 63,5 bei PAULING — nichts zu sagen.

K. 3. Wohl aber ist dies bei der Berechnung von Δ' der Fall, da hier die Dissoziationsenergien im Produkt auftreten und die Differenzen aus der nach (2) mit Hilfe der Bildungswärme berechneten Bindungsenergien und der Wurzel aus diesem Produkt gebildet werden. Deswegen ändern sich die von PAULING für HF und ClF berechneten Δ' -Werte nicht unerheblich:

	H-F		Cl-F	
	P	neu	P	neu
Bindungsenergie	147,5	135,2	86,8	73,1
$\{D(A-A) \cdot D(B-B)\}^{1/2}$	81,0	62,0	60,6	46,0
Δ'	66,5	73,2	25,8	40,4

Setzt man diese Zahlen für den prozentualen Ionencharakter ein, so ist hier überhaupt keine Übereinstimmung mit den auf anderen Wegen errechneten Zahlen vorhanden. Übrigens kann man sich die Frage vorlegen, ob bei unbefangener Betrachtung die Behauptung PAULINGS zu Recht besteht, daß für die Halogenwasserstoffe die Reihe der Δ' -Werte besser mit zu den aus dem Dipolmoment errechneten Zahlen übereinstimmt als die Δ -Reihe:

	H-F		H-Cl	H-Br	H-J
% aus Moment	P 60	40	17	11	5
	(geschätzt)	(richtig)			
aus Δ	64		22	12	1,6
aus Δ'	66,5	73	25	18	10,5

Ob für HJ 1,6 oder 10,5 eine bessere Annäherung an 5 ist, darüber kann man streiten; für HBr ist die Übereinstimmung bei Δ' erheblich schlechter als bei Δ , für HCl etwas schlechter, für HF nach PAULING desgleichen, nach dem neuen gemessenen Wert für $D(F-F)$ erheblich schlechter.

K. 4. Bedenken gegen die Zweckmäßigkeit, die Energie der C-C-Bindung unter Zugrundelegung des 3P -Zustandes des Kohlenstoffatoms zu berechnen, sind von verschiedenen Seiten geäußert worden¹³⁾.

¹³⁾ Erste kritische Diskussion L. H. LONG u. R. S. W. NORRISH, Proc. Roy. Soc. London (A) 187, 337 (1946). Zusammenstellung der Literatur in W. HÜCKEL, Theoret. Grundlagen der org. Chemie II, 6/7 Aufl. (1954), S. 11–13, dazu weitere 5. Aufl., S. 10 Anm. 1, 8. Aufl. S. 11–14 (1957)

Der von PAULING berechnete Wert von 58,6 entspricht ungefähr der Dissoziationswärme des Chlormoleküls in Atomen und wird der außerordentlichen Stabilität der C—C-Bindung nicht gerecht. Dementsprechend ist auch der für die C—H-Bindung angegebene Wert 87,3 anzuzweifeln, für den neuerdings Werte von 102 bis 105 angegeben werden¹⁴⁾, ebenso natürlich die Werte für die C—Halogen-Bindungen.

K. 5. a) Grundsätzliches Bedenken muß gegen die Willkür geltend gemacht werden, die Funktion $\sqrt{\Delta}$ den weiteren Betrachtungen zugrunde zu legen. Es ist unerfindlich, welche physikalische Bedeutung die Größe $\sqrt{\Delta}$ von der Dimension Energie^{1/2} zukommt. Es scheint, daß PAULING nicht auf Grund physikalischer Überlegungen, sondern einzig und allein deswegen diese Wahl getroffen hat, weil ihm beim Probieren verschiedener Funktionen von Δ die Wurzel daraus als eine Größe aufgestoßen ist, mit der sich mit einer ihm ausreichend erscheinenden Annäherung an die Additivität operieren läßt. Als besonders gutstimmend führt PAULING die Werte für

$$0,208 \quad \left[\begin{array}{ccc} \sqrt{\Delta_{\text{H-Br}}} & + \sqrt{\Delta_{\text{Br-Cl}}} & \sim \sqrt{\Delta_{\text{H-Cl}}} \end{array} \right] \quad \text{an:}$$

0,74 0,18 0,92 ber., gef. 0,98,

wo die Abweichung nur 6% beträgt. Wie sieht es nun aber bei anderen Verbindungen aus? Bleibt man nur einmal bei dem Vergleich zwischen den Halogenwasserstoffen und den zweiatomigen Verbindungen der Halogene untereinander, so findet man:

0,208	$\left[\sqrt{\Delta_{\text{H-X}_1}} + \sqrt{\Delta_{\text{X}_1\text{-X}_2}} = \sqrt{\Delta_{\text{H-X}_2}} \right]$			ber.	gef.	Fehler	in %
H—Cl 0,98	Cl—F 1,05	H—F	2,03	1,67	+0,36	+20,5	
H—J 0,26	J—Cl 0,42	H—Cl	0,68	0,98	-0,30	-30	
H—J 0,26	J—Br 0,27	H—Br	0,53	0,74	-0,21	-28,5	

Die Abweichungen bewegen sich hier zwischen 20 und 30% nach beiden Seiten; bei den andern, von PAULING zusammengestellten Werten finden sich sehr oft ähnlich große prozentuale Unterschiede. Ein unbefangener Beobachter würde daher gar nicht auf den Gedanken kommen, in der Funktion $\sqrt{\Delta}$ eine additive Größe zu sehen. PAULING läßt sich aber dadurch nicht abhalten, großzügig zu mitteln und $0,208 \sqrt{\Delta}$ durch eine als Differenz von zwei Werten X_A und X_B dargestellte Größe zu ersetzen, für welche die Additivität streng gelten soll. Auf die Frage nach der Wahl der Terme X_A und X_D soll erst unter K 6 eingegangen werden.

¹⁴⁾ Siehe dazu W. HÜCKEL, Theoret. Grundlagen der org. Chemie II, 6/7. Aufl., S. 14–16, 8. Aufl. S. 15–17 (1957).

Hier möge nur noch auf die Gewaltmaßnahmen hingewiesen werden, die bei dem Ersatz von $0,208 \sqrt{d}$ durch $X_A - X_B$ notwendig sind, um additiv rechnen zu können und die oben erwähnten Fehler zum Verschwinden zu bringen. Von den aufgezählten Bindungen unterscheidet sich nur fast genau die Hälfte um 10 % und weniger in den Werten von $0,208 \sqrt{d}$ und $X_A - X_B$. Bei der C—H-Bindung beispielsweise besteht ein Unterschied von 25 %! PAULING sagt dabei von seinen x -Werten, auf deren Differenz es hier nur ankommt: „The x -value which leads to the best general agreement for each atom has been selected“. „The best agreement“ soll sich offensichtlich auf die Additivität beziehen.

b) Elektronegativitätsskala und Bindungsmoment.

Aus der PAULING-Skala folgt, daß in der C—H-Bindung der Wasserstoff das positive Ende des Dipols bildet, da die Elektronegativität von H kleiner ist als die von C. Dies Ergebnis stimmt überein mit der um 1930 bevorzugten Annahme über die Richtung der Polarität der C—H-Bindung. Nun haben aber inzwischen Rechnungen von COULSON¹⁵⁾ aus dem Jahre 1942 wahrscheinlich gemacht, daß die Polarität der C—H-Bindung gerade den entgegengesetzten Sinn hat¹⁶⁾. Träfe dies zu, so würde dies die PAULINGSche Skala grundlegend verändern. Da aber COULSON bei seinen Rechnungen gewisse Vernachlässigungen machen muß, ist sein Ergebnis nicht völlig gesichert; eine Entscheidung über den Sinn der Polarität der C—H-Bindung ist bisher noch nicht möglich gewesen. Dagegen ist es sicher, daß ihr Absolutwert klein ist und mit dem von PAULING angenommenen Wert 0,4 übereinstimmt. Immerhin würde, wenn sie den entgegengesetzten Sinn hätte, die von PAULING berechneten Momente der C—Halogenbindungen um 0,8 D vergrößern.

c) In der zum Teil unter der Annahme $C^{-}-+H = 0,4$ D berechneten Übersichtstabelle des Vergleichs von Bindungsmomenten und Elektronegativitätsdifferenzen soll mit wenigen Ausnahmen gute Übereinstimmung herrschen. Demgegenüber lehrt eine unbefangene Statistik folgendes. Von 26 Beispielen ist bei 10 eine sehr gute Übereinstimmung mit Abweichungen $< 10\%$ zu finden, bei 3 eine mäßige bis zu 20 %, bei 14 aber gar keine. Diese Fälle, deren statistische Häufigkeit PAULING freilich nicht hervorhebt, machen auch ihm Kopfzerbrechen: „The reasons for this are not known“ (S. 69). Speziell bezieht er sich dabei auf die C—J-Bindung. Nach der Elektronegativitätsskala haben Kohlenstoff und Jod die gleiche Elektronegativität, die Bindung zwischen ihnen sollte

¹⁵⁾ C. A. COULSON, Trans. Faraday Soc. 38, 433 (1942).

¹⁶⁾ Literatur dazu s. W. HÜCKEL, Theoret. Grundlagen der org. Chemie, Bd. II, 6/7. Aufl., S. 72, 89, 90, 134 (1954), 8. Aufl. S. 76, 100, 101, 147 (1957).

also unpolar sein. Dabei besitzen die gesättigten Halogenide einschließlich der Jodide ein erhebliches, und zwar bei gleichem Kohlenwasserstoffrest fast gleich großes Dipolmoment; nur bei den Methylhalogeniden, die PAULING seiner Tabelle zugrunde legt, sind kleine Unterschiede vorhanden, z. B. ist beim Jodid das Moment rund 0,2 D niedriger als beim Chlorid. Berechnet man unter Benutzung der von PAULING angegebenen Werte¹⁷⁾ den Quotienten $\mu: 4,80 \cdot a$, so ergeben sich folgende Werte für den prozentualen Ionencharakter:

C—F 21%, C—Cl 18%, C—Br 15%, C—J 12%.

Ohne eine wirklich befriedigende Erklärung geben zu können, deutet PAULING an, daß beim Jodid zu einer unsymmetrischen Verteilung der Elektronen des die Bindung besorgenden Elektronenpaares (sie sollte freilich nach der Skala symmetrisch oder wenigstens nahezu symmetrisch sein) eine Unsymmetrie der einsamen Elektronenpaare des Jods hinzukäme. Hier stellt er also einen Faktor in Rechnung, den er bei den Halogenwasserstoffen außer acht läßt (K 1a), wo er infolge der deformierenden Wirkung des Wasserstoffkernes auf die Elektronenhülle des Halogens sicher größer sein müßte als in einer C—Halogen-Bindung. Überdies müßte sich dieser Effekt bei den organischen Jodiden in der Richtung auswirken, daß durch den Kohlenstoff diese einsamen Elektronen vom Jodatome nach außen hin abgedrängt würden, der Kohlenstoff also elektronenabstoßend wirken, d. h. weniger elektronegativ sein müßte, als der Skala entspricht. Übrigens stimmen auch bei den übrigen organischen Halogeniden die aus den von PAULING angegebenen Bindungsmomenten berechneten Werte für den prozentualen Ionencharakter mit den aus den Differenzen der Elektronegativität nicht überein; danach müßten nämlich haben:

C—F 43% (neu 36%), C—Cl 6% (neu 5%), C—Br 2,5% (neu 2%).

Solche Unstimmigkeiten sind übrigens nicht auf die Halogen-Kohlenstoff-Bindungen beschränkt, wie aber hier nicht weiter ausgeführt werden soll.

K. 6. Der empirischen Funktion, welche den funktionellen Zusammenhang zwischen prozentualen Ionencharakter und Elektronegativitätsdifferenzen wiedergeben soll, haftet, wie PAULING selbst durchblicken läßt, eine nicht zu verkennende Willkür an. Durch die neuer-

¹⁷⁾ Rechnet man mit $C^+—H = 0,4$ D, so fallen die Zahlen natürlich höher aus; vgl. G. W. WHELAND, Resonance in organic Chemistry, S. 209: C—Cl 27%, C—Br 24%, C—J 20%.

liche Feststellung, daß aus dem Dipolmoment des Fluorwasserstoffs nach der PAULINGSchen Rechnungsweise ein um $\frac{1}{3}$ (!) niedrigerer Wert für den Fluorwasserstoff herauskommt, wird diese Funktion völlig entwertet. Offenbar hat, um dieser neuen Tatsache Rechnung zu tragen, PAULING neuerdings seine Skala geändert, wobei er aber an die alte so viel Konzessionen macht, daß die neue Skala beim Fluorwasserstoff 50% ergibt; damit weicht sie freilich immer noch um etwa 20% vom „experimentellen“ Wert ab. Die Nebeneinanderstellung der beiden Skalen, die in (6) vorgenommen worden ist, muß bei jedem Unbefangenen das Vertrauen in die Angaben über einen prozentualen Ionencharakter erschüttern.

K. 7. Prinzipielles zur Elektronegativitätsskala. Eine Elektronegativitätsskala legt für jedes Element eine Elektronegativität fest, unabhängig vom Partner, mit dem es eine Bindung eingeht; die Elektronegativität stellt somit eine unveränderliche Atomeigenschaft dar. Sie wird vom PAULING „definiert“, in physikalisch vollkommen unklarer Weise, als „the power (!) of an atom in a molecule to attract electrons in itself¹⁸⁾“. Diese Eigenschaft soll additiven Charakter besitzen. Die hier geübte Denkweise ist im Grunde genommen die gleiche, die man früher in der Theorie der Valenzbeanspruchung angewendet hat, in der man schlechthin eine Affinitätsgröße für jedes Atom und jedes Radikal postulierte. Ganz entsprechende Einwände, die gegen diese heute obsoleete Theorie zu erheben sind¹⁹⁾, lassen sich gegen das Postulat einer unveränderlichen Elektronegativität erheben. Die in (K 6) hervorgehobenen Unstimmigkeiten bei vielen Halogeniden, die PAULING selbst zugeben muß, sprechen eine beredete Sprache für die Unzulänglichkeit des PAULINGSchen Postulats, die sich nicht durch ad hoc geschaffene Hilfs-hypothesen verdecken läßt. Sobald man von dem Postulat einer konstanten Elektronegativität der Atome abgeht, wird es möglich, daß bei geringer Polarität einer Bindung deren Sinn je nach Betätigung der Atome wechseln kann, so z. B. bei der C—H-Bindung je nach den am Kohlenstoff befindlichen Substituenten. Eine solche Möglichkeit erscheint dem experimentierenden organischen Chemiker durchaus einleuchtend.

Ein weiteres grundsätzliches Bedenken richtet sich gegen die Art und Weise der PAULINGSchen Definition der Elektronegativität. Diese erscheint als eine Größe von der Dimension Energie^{1/2}; es ist völlig un-

¹⁸⁾ The Nature of the chemical bond, S. 58. Chemie, eine Einführung, S. 200: „Anziehungskraft (!) für Elektronen in kovalenter Bindung“.

¹⁹⁾ Siehe darüber ausführlich W. HÜCKEL, Theoret. Grundlagen der org. Chemie, Bd. II, 6/7. Aufl., S. 507 ff. (1954). 8. Aufl. S. 572 ff. (1957).

verständlich, was unter einer Größe von dieser Dimension physikalisch zu verstehen ist.

Unter diesen Umständen muß es verwundern, wie sowohl die Elektronegativitätsreihe als auch die Berechnungen des prozentualen Ionencharakters widerspruchlos Eingang in viele Lehrbücher finden konnten. Und doch ist dies verständlich, wenn man zwei Umstände bedenkt. Es wird einmal durch die Zahlen, die PAULING gibt, das Bedürfnis befriedigt, Verhältnisse, die man bisher nur qualitativ erfassen konnte wie gerade die mehr oder weniger starke Polarität einer homöopolaren Bindung, wenigstens annähernd quantitativ wiedergeben zu können, wenn man sich auch weder darüber klar wurde, wie unsicher diese Zahlen sind, noch darüber, welche Sicherheit den zu ihrer Berechnung dienenden theoretischen Grundlagen zukommt. Dann ist ferner bestechend die Einfachheit der Anwendung wegen des Vorherrschens additiven Denkens, ein Umstand, der auch die Hartnäckigkeit, mit der sich die Theorie der Valenzbeanspruchung behauptet hat, verständlich macht.

Schließlich überrascht in der graphischen Darstellung der Elektronegativitäten, die PAULING gibt, der Zusammenhang mit den Gruppen und Perioden des periodischen Systems. Aber darüber braucht man sich nicht zu wundern. Die verschiedensten Eigenschaften analog gebauter Verbindungen sind innerhalb einer Gruppe des Periodischen Systems regelmäßig abgestuft; dabei ist der Sprung beim Übergang von der 1. zur 2. Periode jedesmal besonders groß. Wenn also irgendwie Eigenschaften in Rechnungen eingesetzt werden, muß im Endergebnis qualitativ dieses Ergebnis wieder erscheinen, vorausgesetzt, daß die Ansätze nicht gar zu töricht sind.

Grundsätzlich sind die Schwierigkeiten, welche sich für die Aufstellung einer Elektronegativitätsreihe für Atome in Molekülen ergeben, darin zu suchen, daß die Aufstellung einer Reihe oder Skala nicht zwangsläufig mit der Möglichkeit, diese mit meßbaren Größen zu verknüpfen, verbunden ist, wie bereits in der Einleitung vermerkt wurde.

Ein Vergleich möge den Unterschied zwischen Skala und meßbarer Größe anschaulich machen. Für die Temperatur lassen sich, wenn man den Ausdehnungskoeffizienten von Flüssigkeiten zugrunde legt, nur Skalen aufstellen, in welchen die Temperaturen verschiedener Körper zwar in derselben Reihenfolge erscheinen, aber mit unterschiedlichem Abstand je nach der stofflichen Natur der Flüssigkeit des Thermometers. Wählt man Wasser als Thermometerflüssigkeit, so wird die Skala im Gebiet von $+4^{\circ}$ mehrdeutig. Gäbe es zahlreiche Flüssigkeiten, die sich

bei der thermischen Ausdehnung wie Wasser oder gar noch komplizierter verhielten, würde die Aufstellung einer Temperaturskala auf Grund der thermischen Ausdehnung unmöglich sein, weil bei zahlreichen solcher Skalen sich Widersprüche in der Reihenfolge ergeben würden. Eine eigentliche exakte „Messung“ der Temperatur ist erst durch das in guter Annäherung als universell anzusehende Gasthermometer, genauer noch durch die mit diesem in Beziehung gesetzte thermodynamische Temperaturskala möglich, und weiter durch das T^4 -Gesetz der Strahlung eines schwarzen Körpers.

Historisch sei, die Elektronegativitätsreihe betreffend, noch bemerkt, daß der erste Versuch, eine solche auf Grund der Eigenschaften allgemein elektrochemischer „Art und Eigenschaften“ von Verbindungen, und zwar der „stärksten Oxyde“ der Elemente, aufzustellen, bereits von BERZELIUS²⁰⁾ gemacht worden ist. Auch er geht dabei von der Vorstellung aus, daß die chemischen Verbindungen polar gebaut sein müssen und daß die „Affinität“ der Elemente zueinander, für die er ein „Maß“ anzugeben nicht imstande ist, durch polare Gegensätze bedingt sei. In der von ihm gegebenen „ungefähren“ Ordnung der Elemente steckt ein richtiger Kern und ein Fortschritt insofern, als in ihr die letzten Endes auf ANGELUS SALA zurückgehende, später von STAHL, WENZEL, RITTER und VOLTA genauer aufgestellte Spannungsreihe in erweiterter Form wiederzuerkennen ist. Durch meßbare Größen ausgedrückt werden kann diese aber nur für eine beschränkte Anzahl der von BERZELIUS in seiner Reihe untergebrachten Elemente, indem man entweder in wäßriger Lösung die Potentialdifferenzen VOLTAScher Ketten oder für Einzelatome deren Elektronenaffinität mißt, jeweils immer einen analogen Vorgang betrachtend. Durch das starre Festhalten an der mit der Aufstellung der Reihe verbundenen Theorie des elektrochemischen Dualismus haben sich BERZELIUS und mit ihm eine Reihe anderer Forscher den Weg zu besserer Erkenntnis verbaut. Die gleiche Gefahr bergen die modernen Elektronegativitätsreihen in sich, wie jedem Unvoreingenommenen schon aus dem einen Beispiel klar wird, daß nach PAULING zwischen Kohlenstoff und Jod kein Unterschied in der Elektronegativität bestehen soll.

III. 1. Additives Denken in der Strukturchemie

Der gewaltige Fortschritt, den die Schaffung der Strukturchemie in der organischen Chemie einleitete, ist nicht auf die Anschaulichkeit

²⁰⁾ J. J. BERZELIUS, Lehrbuch der Chemie III, 1. 3. Auflage 1827, S. 66--67.

ihrer Formelbilder zurückzuführen, sondern wesentlich mitbedingt durch die Vereinfachung der Problematik, die dadurch erreicht worden ist, daß durch die Einführung des Begriffes der Bindung zwischen den einzelnen Atomen eine Erklärung der „Atomverkettung“ zu geben ist. Dadurch wird das Problem der gegenseitigen Wechselwirkungen der gesamten, in einem Molekül vereinigten Atome aufgelöst zu Problemen von Einzelbeziehungen zwischen zwei Nachbaratomen, Beziehungen, die man als unabhängig voneinander in den Strukturformeln der organischen Chemie als Bindestriche wiederfindet. Dadurch, daß zur Aufrechterhaltung des Prinzips der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs die Einführung einer Bindungsart allein nicht genügt, sondern zur einfachen noch die doppelte und dreifache Bindung hinzutreten müssen, entsteht keine wesentliche Einschränkung in der Vereinfachung der Probleme, da man ja auch die verschiedenen Bindungsarten in den Formelbildern als selbständig, jede mit einem ihr eigenen Symbol, in Erscheinung treten läßt. Ihre experimentelle Rechtfertigung findet diese Darstellung in den ungeahnten Möglichkeiten, welche sich für die Strukturaufklärung durch Substitutions-, Additions- und Abspaltungsvorgänge ergeben, die jeweils nur eine Bindung erfassen und daher, im Prinzip wenigstens, ein Abtasten des Moleküls an jeder beliebigen Stelle gestatten. Voraussetzung dafür ist allerdings ein genügender Unterschied in der Geschwindigkeit des Reagierens der einzelnen Stellen bzw. der Bindungen im Molekül gegenüber verschiedenen Reagenzien, ein für die chemische Forschung sehr wesentlicher Faktor, über den aber die Strukturformeln ihrer ganzen Anlage nach nichts aussagen können (s. darüber noch weiter unten). Von den verhältnismäßig wenig zahlreichen Ausnahmefällen, in denen die Struktur bei chemischen Reaktionen verändert, das Prinzip der möglichst geringen Strukturänderung also verletzt wird, glaubte man — mit Recht — zunächst absehen zu dürfen.

Die Vereinfachung der Problematik der organischen Chemie, wie sie uns in den Strukturformeln entgegentritt, ist, wie alle Vereinfachungen wissenschaftlicher Probleme, mit Abstraktionen verbunden. Man läßt also, teils bewußt, teils unbewußt, bestimmte Faktoren außer acht. Zu diesen gehört die Wechselwirkung entfernterer Atome aufeinander wie auf die Bindungen, an denen sie nicht selbst beteiligt sind; hinzu kommen, da es drei verschiedene Bindungsarten gibt, die gegenseitigen Beeinflussungen dieser Bindungen untereinander. Dadurch, daß man solche Wirkungen außer acht läßt, entsteht aber überhaupt erst das übersichtliche, vereinfachte Bild von der Struktur eines Moleküls, welche das Molekül aus Atomen und den Bindungen zwischen Nachbaratomen zusammengesetzt erscheinen läßt. Diese Zusammensetzung ist

eine additive: Additives Denken, das besonders einfach ist²¹⁾, hält damit seinen Einzug in die organische Chemie. Seine Rechtfertigung findet es über das Strukturbild hinaus in den verschiedenen additiven Eigenschaften wie Verbrennungswärme, Molrefraktion und anderen mehr, bei denen die Forderung der Additivität zwar nicht streng, aber doch mit im allgemeinen guter Annäherung erfüllt ist. Abweichungen von der Additivität hat man auf die Vernachlässigung der oben genannten Wechselwirkungen zurückzuführen, die als um so stärker anzunehmen sind, je größer die Abweichungen sind. Auch die bei chemischen Reaktionen festzustellenden Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit strukturechemisch gleichartiger Bindungen, beispielsweise die sehr verschiedene Geschwindigkeit der Hydrolyse von primären und tertiären Halogeniden, Unterschiede, wie sie ja überhaupt erst das Abtasten eines Moleküls an seinen strukturechemisch gleichartigen Bindungen gestatten, sind auf die bei der Aufstellung des Strukturbildes vernachlässigten Wechselwirkungen entfernterer Atome aufeinander wie auf Bindungen, an denen sie nicht beteiligt sind, und der verschiedenen Bindungen untereinander zurückzuführen.

Die Bedeutung dieser Wechselwirkungen für die chemische wie für die physikalische Erforschung der Struktur sollte also eigentlich für jeden, der experimentell Strukturforschung treibt, offen zutage liegen. Der Gang der Entwicklung der Strukturchemie lehrt jedoch, daß dies nicht bei allen Forschern der Fall gewesen ist. Vielmehr ist das Maß, in dem der einzelne Forscher sich teils bewußt, teils unbewußt der bei der Aufstellung der Strukturformeln gemachten Abstraktionen bedient, von Fall zu Fall recht verschieden. In der Frühzeit der Strukturchemie haben sich darüber am klarsten die russischen Chemiker BUTLEROW und MARKOWNIKOW ausgesprochen.

So hat MARKOWNIKOW bereits 1865 eigens eine Abhandlung, betitelt: „Über den Einfluß, den die Atome im Molekül aufeinander ausüben“, verfaßt²²⁾. BUTLEROW sah, als er von „Zwitterstrukturen“ bei Verbindungen wie Cyanwasserstoff und Cyansäure sprach, daß man die Strukturformeln nicht „allzu wörtlich“ auffassen dürfe: „Eine solche Ansicht (nämlich daß diesen Stoffen eine im Sinne der klassischen Strukturlehre zu formulierende Struktur nicht zukommen kann) schließt

²¹⁾ W. OSTWALD, Z. physik. Chem. **3**, 417 (1889): „Wie denn vom menschlichen Geiste keine andere Form, unter welcher die gemeinschaftliche Wirkung verschiedener Elemente stattfinden kann, vorstellbar ist, als die der Summe“.

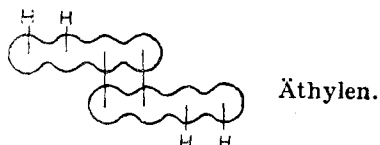
²²⁾ W. W. MARKOWNIKOW, Kasan 1865; wiederveröffentlicht in „Zum Andenken an W. W. MARKOWNIKOW, Moskau 1905, Verlag Borisenko. Vgl. Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 4255 (1905).

allzu absolute Vorstellungen von der chemischen Struktur aus“ [„und ist, wie mir scheint, fähig, einige Erscheinungen, wie z. B. das Auftreten von Nebenprodukten, zu klären“]²³⁾. „Allzu absolut“ kann dabei nur im Sinne eines ausschließlich additiven Denkens, einer wortwörtlichen Auffassung von Strukturbildern gemeint sein.

COUPER, der als erster Bilder von der Art der heutigen Strukturformeln auf Grund experimenteller Untersuchungen mit einleuchtender Begründung entworfen hat, konnte zu einer solchen kritischen Einstellung deswegen nicht gelangen, weil er bald nach seiner großen Leistung durch einen Sonnenstich die Fähigkeit zu wissenschaftlicher Arbeit verlor. Verwunderlicher erscheint es auf den ersten Blick, daß KEKULÉ nicht dazu kam, sich wenigstens gelegentlich klar im gleichen Sinne wie BUTLEROW und MARKOWNIKOW zu äußern — ein für die Entwicklung der organischen Chemie nachteiliger Umstand. Man kann ein solches Ver-säumnis aber verstehen, wenn man weiß, auf welchem Wege KEKULÉ zu den Grundprinzipien der Strukturchemie gelangt ist, und auf welches besonders schwierige Problem, nämlich das Benzolproblem, er dabei alsbald gestoßen ist.

III. 2. Denken in ganzen Zahlen und dessen Grenzen

KEKULÉ war nicht etwa, seinen ersten Berufsabsichten als Architekt entsprechend, von Haus aus der Architekt in der organischen Chemie, dem architektonische Bilder von den Molekülen vorschwebten. Für ihn bildeten, auf Anregungen hin, die er in England von ODLING und aus den Arbeiten von FRANKLAND empfangen hatte, die ganzzahligen Verhältnisse der Atome, die später auf die Wertigkeit, von ihm Atomigkeit genannte Eigenschaft der Atome zurückgeführt wurden, den Ausgangspunkt. Um diese veranschaulichen zu können, schuf er Bilder, die alles andere eher als Abbilder der Moleküle angesehen werden können, sondern lediglich die Zahl der Verhakungen bei den einzelnen Atomen unmittelbar erkennen lassen, z. B. für Äthylen:



Dennoch war es von diesen Schemata kein weiter Weg mehr zu den sich alsbald einbürgernden Strichvalenzformeln COUPERS, welche die Bin-

²³⁾ A. M. BUTLEROW, Ausgewählte Arbeiten in der organischen Chemie, wiederveröffentlicht Moskau 1951, S. 371–372.

dungen anschaulich hervortreten lassen, und den lange in Vergessenheit geratenen Formeln LOSCHMIDTS, zumal dieser Weg in der Schreibweise der Typen CH. GERHARDTS vorgezeichnet war. In noch höherem Maße kann dies für die von KOLBE benutzten, die Kohlenstoffradikale der Typentheorie auflösenden Formelbilder gelten, die unmittelbar zu den richtigen Strukturformeln führen mußten, sobald man in ihnen die Zahl der Atome auf Grund der richtigen Atomgewichte korrigierte. KEKULÉ zögerte denn auch nicht, sich der Strukturformeln zu bedienen, die seinen architektonischen Empfindungen entgegenkamen, aber es war nicht diese Geometrie der Struktur, sondern eben das arithmetische Geheimnis der Valenzzahlen gewesen, das ihn dahin geführt hatte. Wie stark ihn nun aber diese Geometrie gepackt hatte, läßt sich an seiner bereits 1863 konzipierten, aber erst 1865 veröffentlichten Sechseckformel des Benzols erkennen. Im Bestreben, diese geometrische Vorstellung, die ungefähr gleichzeitig mit KEKULÉs Veröffentlichung auch LOTHAR MEYER gekommen ist — LOSCHMIDT ist bemerkenswerterweise nicht zu ihr gelangt —, mit seinen Valenzvorstellungen zu verbinden, stieß er aber auf ein über die Ringstruktur hinausgehendes „Benzolproblem“. KEKULÉ erkannte, daß mit der Vorstellung des aus 6 Atomen bestehenden Benzol-„Ring“ erst nur eine Seite des Problems gelöst war; die andere Seite, die erst mehr als 60 Jahre später 1931, auf Grund der Fortschritte der theoretischen Physik erstmalig durch E. HÜCKEL²⁴⁾ als wirklich gelöst angesehen werden kann, wurde er wenigstens vorläufig durch seine Oscillationshypothese der Doppelbindungen gerecht, welche, durchaus originell, dem damaligen Stande der Wissenschaft entsprach. Im Benzol trat nun aber KEKULÉ ein Molekül entgegen, dessen Struktur auch nicht mehr annähernd in seinen chemischen — und, wie später erkannt wurde, auch in seinen physikalischen — Eigenschaften mit seiner Strukturformel übereinstimmt, wenn man dieser 4-wertigen Kohlenstoff zugrunde legt und aus ihr dann durch additive Betrachtungsweise die Eigenschaften herauslesen will. Weder kommt die Zahl der isomeren Substitutionsprodukte, also die sechszählige Symmetrie, richtig heraus, noch die Widerstandsfähigkeit des Benzolkerns, bei dem das Charakteristikum der Doppelbindung, die Additionsfähigkeit, zwar nicht vollständig aufgehoben, aber doch so weit vermindert ist, daß jedem einsichtigen Chemiker klar sein muß, daß der Bindungszustand der Atome im Benzol ein anderer sein muß als in einer ungesättigten aliphatischen Verbindung. Hierfür gab auch die KEKULÉsche Oscillationshypothese, welche wenigstens ein Verständnis für die

²⁴⁾ E. HÜCKEL, Z. Physik **70**, 204 (1931); **72**, 310 (1931).

Zahl der isomeren Substitutionsprodukte ermöglichte, keine befriedigende Erklärung. Deshalb sah sich A. v. BAEYER zu seinen berühmten, experimentell hervorragenden und die Wissenschaft stark fördernden Arbeiten über die „Konstitution“ des Benzols veranlaßt, die freilich, was die Erreichung des ursprünglich gesteckten Zieles anbelangt, unbefriedigend geblieben sind. Durch das Benzol war nun aber KEKULÉ, weil es sich eigentlich den additiven Grundprinzipien der Strukturchemie nicht fügte, so weit von diesen abgelenkt worden, daß er ihnen kein Interesse mehr zuwenden mochte, zumal anscheinend schon damals schweres persönliches Schicksal seine wissenschaftliche Produktivität gemindert hat.

„Gewöhnliche Doppelbindungen sind im Benzol nicht vorhanden“, das, was eigentlich schon KEKULÉ gewußt hat, war, auf breitester Basis erhärtet, die Schlußfolgerung, die man aus BAEYERS Untersuchungen ziehen mußte. Im BAEYERSchen Laboratorium war aber auch, nachdem BAEYER resigniert seine Forschungen über die Konstitution des Benzols abgeschlossen hatte, ein Interesse für die Reaktionen von Doppelbindungen latent geblieben, was sich zeigte, als THIELE dort seine berühmten Untersuchungen über konjugierte Doppelbindungen begann. Sie ließen erkennen, daß zwischen diesen und isolierten Doppelbindungen ein charakteristischer Unterschied besteht. Sehr häufig — wie THIELE meinte, fast immer — reagiert ein konjugiertes System als Ganzes und vielfach in anderer Weise als eine isolierte Doppelbindung bei Additionsreaktionen. Es waren also Wechselwirkungen zwischen den Bindungen $-C=C-C=C-$, $C=C-C=O$ usw. anzunehmen. Sie erschienen THIELE nach den chemischen Erfahrungen so stark, daß er die Annahme eines neuartigen Bindungszustandes für erforderlich hielt. Diese stellte er durch seine Schreibweise mit Partialvalenzen dar. Z. B. soll das Bild $-C-C-C-C$ bedeuten, daß die mittlere Bindung eines konjugierten Systems, die nach einer 1,4-Addition als Doppelbindung erscheint, keine gewöhnliche einfache Bindung mehr ist, und die beiden äußeren Bindungen keine normalen Doppelbindungen mehr sind, so daß die Addition nicht an ihnen, sondern an den Enden des konjugierten Systems stattfinden. Später zeigte sich jedoch, daß außer 1,4- auch 1,2-Additionen, und zwar gar nicht so selten vorkommen, wie THIELE meinte, also die beiden äußeren Doppelbindungen doch gegenüber bestimmten Reagenzien ihren Charakter als solche bewahren. Die Partialvalenzhypothese gibt also kein restlos befriedigendes Bild vom Bindungszustand im konjugierten System; außerdem haften ihr auch prinzipielle innere Schwächen an, die aus dem damaligen Stand der Wissenschaft zu erklären sind.

Aber sie sind, und das ist das Wesentliche, der erste bewußte Versuch, auf breiterer Grundlage über den additiven Grundgedanken der Strukturchemie hinauszukommen. In geläuterter Form kann ein Grundgedanke von ihr auch in die modernen Vorstellungen über die konjugierten Systeme übernommen werden.

Bis es so weit war, mußte freilich ungefähr ein Vierteljahrhundert vergehen, denn erst dann war die theoretische Physik so weit, sich mit dem Problem der chemischen Bindung in organischen Verbindungen beschäftigen zu können. Die ab 1916 entwickelte Elektronentheorie der Valenz von LEWIS und LANGMUIR, nach der ein Bindestrich der Strukturformel einem Elektronenpaar entspricht, bahnte zwar ein tiefer gehendes physikalisches Verständnis der chemischen Bindung an, führte aber in dieser Form noch nicht über das additive Strukturschema hinaus.

Hinzukommen mußte noch die Vorstellung des Elektronenspins zusammen mit der Erkenntnis, daß im allgemeinen²⁵⁾ nur Elektronenpaare mit antiparallelem Spin bindend wirken, sowie die Erkenntnis, daß es verschiedene Arten von Elektronenzuständen gibt. Auf dieser Grundlage sind die klassischen Strichsymbole der einfachen, doppelten und dreifachen Bindung folgendermaßen zu deuten.

III. 3. Physikalische Deutung der ganzzahligen Atomverhältniszahlen und die bei dieser Deutung gezogenen Grenzen der Annahme feststehender Bindungstypen

Die einfache Bindung wird durch ein Elektronenpaar bewerkstelligt, dessen Ladungsverteilung rotationssymmetrisch — genauer nahezu rotationssymmetrisch infolge Störung der Rotationssymmetrie durch entferntere Atome — um die Verbindungslinie der Atome ist, welche durch die einfache Bindung verbunden sind. Den Zustand, in dem sich die Elektronen hierbei befinden, nennt man den σ -Zustand; man spricht kürzer auch von σ -Elektronen und von σ -Bindung. σ -Elektronen sind recht fest gebunden; sie besitzen eine hohe Eigenfrequenz, die einer Lichtabsorption im äußersten Ultraviolett entspricht. Ihr Spin ist stets antiparallel, die Bindung infolgedessen diamagnetisch.

Die doppelte Bindung wird durch zwei Elektronenpaare bewerkstelligt; beide wirken bindend. Das eine Paar befindet sich in einem σ -Zustand mit nahezu rotationssymmetrischer Ladungsverteilung, der gegenüber dem bei der einfachen Bindung nur wenig verändert erscheint infolge einer in erster Annäherung zu vernachlässigenden Wechsel-

²⁵⁾ Ausnahme z. B. ein Elektronenpaar im O_2 .

wirkung mit dem zweiten Paar. Dieses besitzt eine ganz andere Symmetrie der Ladungsverteilung, die als digonal zu bezeichnen ist: Die höchste Ladungsdichte befindet sich in einer Ebene, welche durch die doppelt gebundenen Atome gelegt ist, die geringste in der Ebene senkrecht dazu, wo sie im Grenzfalle Null ist, so daß man diese Ebene als Knotenfläche bezeichnen kann. Diese Art der Ladungsverteilung zwingt die 4 direkt mit zwei doppelt gebundenen Kohlenstoffatome verbundenen Atome so stark in eine Ebene, daß einer Drehung dieser 4 Atome um die doppelte Bindung ein Widerstand entgegengesetzt wird, der stark genug ist, um cis-trans-Isomere zu stabilisieren. Das gleiche gilt für die doppelte Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff — Oxim- und Hydrazonisomerie und andere — sowie für die doppelte Bindung zwischen zwei Stickstoffatomen — Stereoisomerie der Azo- und Azoxyverbindungen und andere —, wenn die doppelt gebundenen Atome nur drei oder zwei Substituenten tragen, die dann mit ihnen in eine Ebene gezwungen werden. Den Zustand der Elektronen mit der Ladungsverteilung digonaler Symmetrie, der Stereoisomerie ermöglicht, nennt man den π -Elektronenzustand und bezeichnet die in ihm befindlichen Elektronen als π -Elektronen. Sie binden die Atome auch, aber schwächer als die σ -Elektronen, weshalb eine Doppelbindung nicht doppelt so stark ist wie eine einfache Bindung. Sie selbst sind entsprechend lockerer gebunden als die σ -Elektronen, besitzen niedrigere Frequenzen, die durch sie bewirkte Lichtabsorption liegt nicht so weit im Ultraviolett draußen, bei der C=C-Bindung immerhin noch bei etwa 200 $m\mu$, bei der C=O-Bindung schon bei etwa 280 $m\mu$. Sie sind es, die bei Anlagerungsreaktionen der Doppelbindung in Funktion treten. Ihr Spin ist in organischen Molekülen²⁶⁾ antiparallel, sie liefern daher ebenfalls einen Beitrag zum Diamagnetismus.

Die dreifache Bindung wird durch ein Paar σ -Elektronen und zwei Paare von π -Elektronen bewirkt; die Knotenebenen der durch die letzteren bedingten Ladungsverteilungen stehen aufeinander senkrecht. Dadurch werden die dreifach gebundenen Atome mit den an ihnen haftenden Substituenten in eine lineare Lage gezwungen.

Diese auf physikalischer Grundlage beruhenden Bilder der drei Bindungsarten legen die Symmetrien der Ladungsverteilung fest. Obwohl dabei die Bindungen für sich allein, ohne Substituenten, betrachtet werden, geben sie für die Wechselwirkungen mit diesen doch Raum, indem sie einmal eine gewisse Störung der Symmetrieverhältnisse durch

²⁶⁾ Der sehr seltene Fall, daß π -Elektronen mit parallelem Spin bindend wirken, ist im Sauerstoffmolekül verwirklicht. Vgl. ²⁵⁾.

diese zulassen, und ferner auch keine quantitativen Aussagen über die Festigkeiten der Bindungen machen, wenn man von dem qualitativ festgelegten Verhältnis bei σ - und π -Bindungen absieht. Solche Aussagen kann man selbst bei konkreten Annahmen über die Substituenten, im einfachsten Falle Wasserstoff, nur näherungsweise machen. Es gibt dafür zwei, methodisch auf verschiedene Weise vorgehende Näherungsverfahren. Diese lassen sich dann auch auf die subtileren Wechselwirkungen zwischen benachbarten Bindungen anwenden.

Das erste Näherungsverfahren besteht in einer Verallgemeinerung des von HÉITLER und LONDON für die Berechnung des Wasserstoffmoleküls benutzten Verfahrens. Dieses geht von den zunächst getrennt gedachten Wasserstoffatomen aus, die man dann einander nähert, wobei die sich herstellende einfache Bindung durch Wechselwirkung zwischen den Atomen und Elektronen herauskommt, wenn letztere antiparallelen Spin besitzen. Auf das Äthylen ausgedehnt, besteht die Erweiterung dieses Verfahrens darin, daß jedem der beiden Kohlenstoffatome ein π -Elektron zugeschrieben wird und der Gesamtzustand des Moleküls von bestimmten Zuständen der getrennten Atome aus angenähert wird. Hierbei treten zwei vom Abstand der Atome abhängige Energiegrößen in Erscheinung:

1. Das COULOMB-Integral I_0 ; es gibt die elektrostatische Wechselwirkungsenergie der beiden Atome aufeinander wieder, soweit diese von den π -Elektronen herrührt.

2. Das Austauschintegral I^{27}). Es stellt eine Wechselwirkungsenergie dar, welche durch die Austauschbarkeit der beiden π -Elektronen bedingt ist.

Strukturen²⁸⁾, in denen die zwei π -Elektronen sich bei einem Atom befinden, sogenannte polare Strukturen, werden nach dem ersten Näherungsverfahren nicht erfaßt; ihre Berücksichtigung würde das Verfahren praktisch undurchführbar machen. In vielen Fällen fällt die Vernachlässigung dieser Strukturen kaum ins Gewicht, wenn man den Gesamtzustand eines Moleküls durch Überlagerung von Einzelzuständen annähern will, aber in manchen Fällen dürfen sie doch nicht vernachlässigt werden.

Das erste Näherungsverfahren wird in erster Linie dadurch kompliziert, daß die strenge Behandlung eines Mehrelektronenproblems im gewöhnlichen, dreidimensionalen Raum nicht möglich ist; vielmehr

²⁷⁾ Von L. PAULING meist mit α bezeichnet.

²⁸⁾ In welcher Beziehung diese zu möglichen Zuständen des Moleküls bestehen, darüber s. W. HÜCKEL, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie II, 6./7. Aufl., S. 409, am Beispiel des Äthylens. 8. Aufl. S. 453 (1957).

kann nur eine Behandlung im höherdimensionalen Raum das Austauschintegral liefern.

Das zweite Näherungsverfahren erfaßt die Wechselwirkung mehrerer Elektronen im wesentlichen dadurch, daß es sie auf das Verhalten eines einzelnen Elektrons in einem dreidimensionalen Kraftfeld zurückführt, das von den Atomkernen und der statistischen Ladungsverteilung der übrigen Elektronen herrührt. Es wird dabei jedem π -Elektron ein bestimmter Zustand mit einer zugehörigen Eigenfunktion und Ladungsdichte im Raum zuerteilt, ähnlich wie in der alten BOHRschen Atomtheorie einem Elektron in einem Atom eine bestimmte „Bahn“ im Raume zugeschrieben wurde. Anders als dort erstreckt sich aber die an Stelle der „Bahn“ zu setzende Eigenfunktion durch das ganze Molekül über alle Atome, welche π -Elektronen besitzen. Nach MULLIKEN spricht man daher von „molecular orbitals“, Molekülbahnen in wörtlicher Übersetzung (orbit = Bahn eines Himmelskörpers in der Astronomie), in einer abgekürzten, aber zumal in deutscher Übersetzung mißverständlichen Ausdrucksweise; etwas länger, aber dafür klarer erscheint im Deutschen der Ausdruck „molekulare“ — d. h. sich auf das ganze Molekül erstreckende — Elektronenzustände. Bei diesem Verfahren werden die polaren Zustände mit erfaßt.

Der innere Zusammenhang zwischen erstem und zweitem Näherungsverfahren ist von R. S. MULLIKEN²⁹⁾, G. HERZBERG³⁰⁾ und F. HUND³¹⁾ dargelegt worden.

Bei der Behandlung des Äthylens nach dem zweiten Näherungsverfahren treten wie beim ersten Näherungsverfahren zwei charakteristische Wechselwirkungsenergien auf. Von diesen ist eine wieder ein COULOMB-Integral α . Es mißt aber hier eine andere elektrostatische Wechselwirkung, nämlich die zwischen einem Elektron, das sich bei einem Atom befindet, und zwei Nachbaratomen dieses Atoms. Es ist also nicht mit der Größe I_0 des ersten Näherungsverfahrens identisch. Ebenso bedeutet die zweite Wechselwirkungsenergie β etwas ganz anderes als I dort; sie mißt hier die nur wellenmechanisch zu erfassende charakteristische Koppelungsenergie, häufig Resonanzintegral genannt, was aber nichts mit der sogenannten „Resonanz“ zwischen den Strukturen nach dem ersten Näherungsverfahren zu tun hat. Das Verhältnis der Energiegrößen I (bzw. α) und β , die sich nach den beiden verschiedenen Verfahren ergeben, ist aber einigermaßen, nämlich innerhalb von Abwei-

²⁹⁾ R. S. MULLIKEN, *Physic. Rev.* [2] **32**, 186, 761 (1928); **33**, 730 (1929).

³⁰⁾ G. HERZBERG, *Z. Physik* **57**, 601 (1929).

³¹⁾ F. HUND, *Z. Physik* **51**, 759 (1928); **63**, 719 (1929).

chungen bis zu 20 %, konstant. Außerdem schwanken selbst beim gleichen Verfahren die Werte je nachdem, welche experimentellen Daten man zugrunde legt. Es ist bisher überhaupt nicht möglich, die Absolutwerte dieser Energien, auch der später zu besprechenden Wechselwirkungsenergien allein aus den heutigen Vorstellungen vom Atombau und chemischer Bindung herzuleiten. Verfeinerungen des ursprünglichen Näherungsverfahrens zeigen, daß alle auf diese groben Rechnungen sich stützenden und an sie anknüpfenden Darstellungsweisen nur ein recht rohes Bild von den wirklichen Verhältnissen geben können; auf sie soll hier aber nicht weiter eingegangen werden.

III. 4. Gegenseitige Beeinflussung von Bindungen. Grenzen der additiven Betrachtungsweise

Die Wechselwirkung zwischen benachbarten Bindungen tritt, wenn man von dem Sonderfall des Benzolrings absieht, am deutlichsten bei konjugierten Doppelbindungen in Erscheinung. Hierüber vermag nun eine Rechnung nach dem zweiten Näherungsverfahren folgendes auszusagen, was am Beispiel des Butadiëns erläutert sei. Es sind, der klassischen Strukturformel mit zwei Doppelbindungen entsprechend, 2 Paare von π -Elektronen vorhanden. Sie sind aber nicht, wie in dieser Formel, in den beiden endständigen Bindungen lokalisiert, sie beeinflussen sich vielmehr über die mittlere Bindung hinweg so, daß sich ihre Ladung über das ganze Molekül verteilt, die molekularen Elektronenzustände oder „Molekülbahnen“ also das ganze Molekül umfassen. Sind die Doppelbindungen nicht konjugiert, sondern durch eine CH_2 -Gruppe getrennt, so erscheinen sie durch diese „abgeriegelt“; die für die Konjugation charakteristische Art der gegenseitigen Beeinflussung ist dann aufgehoben, sie verteilen sich dann nicht mehr über das gesamte Molekül hinweg. Die Ladungsverteilung der π -Elektronen läßt sich nun unter gewissen vereinfachenden Annahmen, so z. B. gleicher Atomabstand für alle Bindungen, berechnen. Ein Paar wirkt bei allen drei Bindungen bindend, also festigend, infolge eines Gewinnes an Koppelungsenergie, der für die mittlere Bindung am größten ist. Das zweite Paar wirkt bei den beiden äußeren Bindungen ebenfalls bindend, indem dort der gleiche Betrag an Koppelungsenergie gewonnen wird wie beim ersten, bei der mittleren Bindung aber lockernd; insgesamt ist also für dieses zweite Paar der Gewinn an Koppelungsenergie geringer als beim ersten. Für beide Paare zusammengenommen kommt aber ein mehr als doppelt so großer Gewinn an Koppelungsenergie heraus als bei zwei isolierten Doppelbindungen, das konjugierte System muß also

energieärmer sein als ein System von isolierten Doppelbindungen, in Übereinstimmung mit der Erfahrung.

Für die einzelnen Bindungen ergibt sich dabei folgendes Bild. Die beiden äußeren Bindungen erscheinen stärker als eine einfache Bindung, da zu der jeder von ihnen enthaltenen σ -Bindung die π -Elektronenbindung hinzukommt; die Verstärkung ist aber nicht so groß wie bei einer gewöhnlichen Doppelbindung wegen der Mitbeteiligung der π -Elektronen an der mittleren Bindung, die äußeren Bindungen sind also etwas schwächer als eine gewöhnliche Doppelbindung. Bei der mittleren Bindung ist der durch das erste bindende Paar von π -Elektronen bewirkte Gewinn an Koppelungsenergie größer als der durch das zweite, lockernde bedingte Verlust, die mittlere Bindung ist also auch stärker als eine einfache Bindung, aber noch lange nicht so stark wie eine Doppelbindung. Sie unterscheidet sich von einer einfachen Bindung durch die Mitbeteiligung von π -Elektronen an ihr. Diese Beteiligung geht aber nicht so weit, daß infolge der Ladungsverteilung der π -Elektronen um sie die Bindung starr wird wie eine gewöhnliche Doppelbindung; die freie Drehbarkeit erscheint nicht aufgehoben, die Substituenten sind nicht so fest in einer Ebene gehalten, daß cis-trans-Isomere existenzfähig sind, obwohl eine ebene Lage auch hier bevorzugt erscheint, in der zwei Formen der Kette möglich sind:

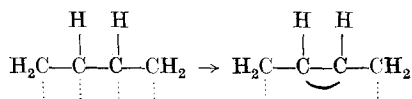


Umgekehrt entspricht an den beiden äußeren Bindungen die Ladungsverteilung der π -Elektronen noch so weitgehend der bei einer doppelten Bindung, daß in substituierten konjugierten Systemen die Möglichkeit der cis-trans-Isomerie an ihnen bestehen bleibt. Die Erfahrung lehrt allerdings, daß deren Isomerisierung leichter erfolgt als bei cis-trans-Isomeren mit einer Doppelbindung, was nach dem Ergebnis der Rechnung verständlich ist.

Die unterschiedliche Stärke der mittleren Bindung auf der einen und den beiden äußeren Bindungen auf der anderen Seite macht eine Korrektur einer der der Rechnung zugrunde liegenden Voraussetzung notwendig: Die Atomabstände können nicht alle gleich sein. Der Abstand der beiden mittleren Atome muß, weil die Bindung zwischen ihnen stärker ist als bei einer einfachen Bindung, kürzer sein als bei dieser; umgekehrt müssen die Abstände in den beiden äußeren Bindungen ein wenig größer sein als bei einer isolierten Doppelbindung.

Die Verkürzung der mittleren Bindung hat sich unter anderem beim Butadien wie beim Cyclopentadien durch Elektronenbeugung am gasförmigen Molekül nachweisen lassen; der Atomabstand beträgt nur 1,46 Å gegenüber 1,54 Å in einer gesättigten Verbindung. Die Vergrößerung des Abstandes in den beiden äußeren Bindungen gegenüber einer Doppelbindung hat sich bisher nicht experimentell nachweisen lassen; er beträgt $1,34 \pm 0,02$ Å wie bei einer isolierten Doppelbindung. Dennoch erscheint es durchaus möglich, daß er vorhanden ist, aber innerhalb der Fehlergrenze der Meßmethode liegt, weil die nach der Theorie zu fordernde Schwächung der beiden äußeren Bindungen gegenüber einer isolierten Doppelbindung verhältnismäßig wesentlich geringer ist als die Verstärkung der mittleren Bindung gegenüber einer einfachen Bindung. Die Berücksichtigung des Unterschiedes in der Länge der beiden äußeren Bindungen und der mittleren bei der Rechnung kompliziert diese nicht unerheblich, kann aber deren grundsätzliches Ergebnis nicht beeinflussen. Da es sich aber auch dann noch um eine Näherung handelt, und mit kleinen Änderungen in den Energiewerten der einzelnen Bindungen nichts Neues gewonnen wird, ist eine solche Rechnung bisher nicht durchgeführt worden.

Diese Verstärkung der mittleren Bindung kommt in der THIELEschen Symbolik eines konjugierten Systems



richtig zum Ausdruck; diese Symbolik kennzeichnet durch die gebogene Linie, zu der sie bei den mittleren Partialvalenzen zusammengefaßt werden, die Mitbeteiligung von π -Elektronen und läßt gleichzeitig erkennen, daß diese mittlere Bindung keine wahre Doppelbindung ist, wenn auch eine solche aus ihr bei einer 1,4-Addition wird. Die Aufteilung der beiden Doppelbindungen in eine normale Bindung und 4 Partialvalenzen entspricht der Kennzeichnung der 4 π -Elektronen, doch kommt bei ihrer Absättigung an den beiden mittleren Atomen nicht richtig heraus, daß an deren Bindung die π -Elektronen wesentlich weniger beteiligt sind als an den beiden äußeren Bindungen. Es liegt dies daran, daß THIELE nichts von der unterschiedlichen bindenden Wirkung der sich auf das ganze Molekül verteilenden Paare von π -Elektronen, von denen das eine die mittlere Bindung lockert, wissen konnte. Deswegen kommen auch seine allein an den Enden verbleibenden Partialvalenzen falsch heraus, welche die 1,4-Addition zum Gesetz machen, was aber, wie schon oben angeführt wurde, nicht der Fall ist. Der Ge-

winn an Koppelungsenergie, der nach dem Formelbild von THIELE allein durch Stärkung der mittleren Bindung zustande kommt, erstreckt sich nicht auf ein π -Elektronenpaar, sondern auf beide Paare, wenn er auch bei dem andern viel geringer ist.

IV. „Doppelbindungscharakter“ und Bindungsordnung³²⁾

Die Beteiligung von π -Elektronen an der mittleren Bindung eines konjugierten Systems führt zu einer Verstärkung dieser Bindung gegenüber einer normalen C—C-Bindung und damit auch zu einer merklichen Verkürzung des Atomabstandes. Da nun auch in einer Doppelbindung π -Elektronen mit, und zwar bindend, wirken, die Bindung über die Festigkeit der C—C-Bindung hinaus verstärken, wodurch der Atomabstand verkürzt wird, hat sich vielfach eingebürgert, mit PAULING von einem „Doppelbindungscharakter“ dieser mittleren Bindung zu sprechen. Dieser Ausdruck ist zum mindesten im Deutschen, wohl auch im Französischen, irreführend und mißverständlich, während er im Englischen tragbar erscheint, wenngleich er auch dort zu Mißdeutungen Anlaß zu geben geeignet ist. Im Englischen bedeutet nämlich „character“ nicht allein das, was man im Deutschen unter „Charakter“ versteht, sondern kann darüber hinaus auch Art, Beschaffenheit, Eigenschaft bedeuten. Damit erscheint er umfassender als der engere Begriff „Charakter“ im Deutschen, wo man darunter eine Summe von besonders hervorstechenden Eigenschaften, von besonderen Merkmalen, versteht. Auch im Französischen hat „caractère“ nicht die allgemeinere Bedeutung wie „character“, kann vielmehr, der oben gegebenen Auslegung von „Charakter“ im Deutschen entsprechend, mit „signe distinctif“ umschrieben werden.

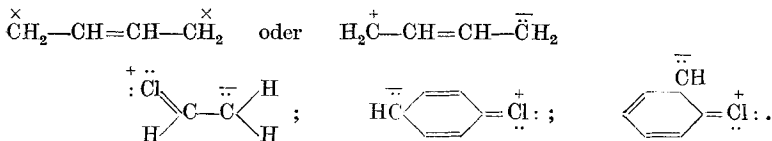
Betrachtet man von diesem Standpunkt aus die „hervorstechenden Eigenschaften“ einer Doppelbindung, so wird der Chemiker darunter zunächst ihre Fähigkeit zu Additionsreaktionen, dann ihre Starrheit gegen eine Verdrehung um ihre Achse, welche die cis-trans-Isomerie bedingt, verstehen. Der Physiker wird darüber hinaus die besondere Art des Zusammenwirkens von einem σ -Elektronenpaar mit um die Verbindungslinie der Atome rotationsymmetrischer Ladungsverteilung und von einem schwächer bindenden π -Elektronenpaar, dessen Ladungsdichte in der durch die Substituenten an den doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen festgelegten Ebene Null ist, beschreiben; diese

³²⁾ Man könnte im Deutschen sinngemäßer wohl „Bindungsgrad“ sagen, doch sei hier an der wörtlichen Übersetzung von „Bond Order“ festgehalten.

Vorstellung liefert die physikalische Erklärung der beiden, vom Chemiker bemerkten Eigentümlichkeiten einer Doppelbindung.

Weder dieses Bild, noch die daraus folgende Starrheit gegen Verdrehung und Additionsfähigkeit trifft nun für die mittlere Bindung in einem konjugierten System zu: Weder finden an ihr Additionen statt, noch ist die Drehbarkeit um sie aufgehoben, wenn auch diese, wie sich theoretisch berechnen läßt, etwas mehr behindert ist als bei einer einfachen Bindung. Ebenso wenig gilt dies in allen anderen Fällen, in denen PAULING von „Doppelbindungscharakter“ einer in der klassischen Strukturformel als Einfachbindung erscheinenden Bindung spricht, z. B. bei der C—Cl-Bindung im Chlorbenzol. Was PAULING damit meint, ist freilich ohne Schwierigkeit zu erfassen: Die Mitbeteiligung von π -Elektronen, unter die auch bestimmte einsame Elektronenpaare zu rechnen sind, an Bindungen, die in den klassischen Formeln als einfache Bindungen erscheinen. Die klassischen Formeln bringen dies nur in dem Falle, wo diese Beteiligung stöchiometrisch ist, nämlich in der doppelten und dreifachen Bindung, zum Ausdruck; dann, und auch nur dann, sind die charakteristischen Eigenschaften der „ungesättigten Verbindungen“ zu finden. Die nichtstöchiometrische Verteilung von π -Elektronen auf mehrere Bindungen, auf ein „Bindungssystem“, die zuerst THIELE erahnt hat, ist aber grundsätzlich etwas anderes als das Mitwirken eines π -Elektronenpaares in einer ganz bestimmten Bindung. Daß infolge der damit verbundenen Wechselwirkung mehrerer, „konjugierter“ Mehrfachbindungen untereinander oder auch mit einsamen Elektronenpaaren von unmittelbar an ihnen befindlichen Substituenten eine mit Verringerung des Atomabstandes verbundene Bindungsverstärkung eintritt, ist das einzige, was solche „Bindungen mit Doppelbindungscharakter“ mit den klassischen Mehrfachbindungen gemeinsam haben.

Die Beteiligung der π -Elektronen in den in Betracht kommenden Bindungssystemen läßt sich, unter starker Übertreibung der tatsächlichen Verhältnisse, durch klassische Formeln so darstellen, daß in diesen die „Bindungen mit Doppelbindungscharakter“ tatsächlich als Doppelbindungen erscheinen:



Solche Formeln sind insofern von Wert, als sie durch ihre Konstruierbarkeit diejenigen Bindungssysteme erkennen lassen, in denen mit

Wechselwirkungen von π -Elektronen über mehrere Bindungen hinweg zu rechnen ist, und zeigen, nach welchen Richtungen hin die dabei stattfindenden Elektronenverschiebungen gehen bzw. gehen können. Daß sie sich im allgemeinen weit von der wahren Elektronenverteilung des Moleküls im Grundzustande entfernen, für welche gewöhnlich die klassische Formel noch die beste Annäherung darstellt, ist von vornherein betont worden. Man pflegt dies durch eine Mesomerie zwischen klassischer Formel und den übrigen konstruierbaren Formeln auszudrücken, von denen die letzteren verhältnismäßig wenig am Grundzustand beteiligt sind. An Stelle des Ausdrucks „Mesomerie“, den CH. K. INGOLD eingeführt hat, benutzen PAULING und seine Schule den Ausdruck „Resonanz“, worauf weiter unten noch einzugehen sein wird.

Sofern man sich auf die hier skizzierte Deutung der Formelbilder als „Grenzformeln“, von denen keine der wahren Elektronenverteilung im Grundzustand (und auch nicht in angeregten Zuständen) entspricht, beschränkt, und, die quantitativen Verhältnisse nur grob durch die verschieden starke Beteiligung der ihnen entsprechenden Elektronenverteilungen am Grundzustand andeutend, sich ein ungefähres Bild von der wahren Elektronenverteilung machen will, so ist dagegen nichts zu sagen. PAULING hat nun aber, weit darüber hinausgehend, das, was er „Doppelbindungscharakter“ nennt, quantitativ durch Zahlenangaben festlegen zu können geglaubt. Die dabei geübte Denkweise ist die gleiche, die er benutzt, um die Elektronenverteilung in einer nicht symmetrischen homöopolaren Bindung durch einen „prozentualen Ionencharakter“ quantitativ auszudrücken. Ganz entsprechend führt er hier, additiv denkend, den „prozentualen Doppelbindungscharakter“ ein. Die experimentellen Grundlagen liefern ihm, dem sich der „character of double bond“ nur in der Bindungsverstärkung und den verringerten Atomabständen offenbart, die Atomabstände, für die er selber mit seiner Schule reichliches Material beigebracht hat; für die Bindungsstärken, auf die man unter anderem aus Ultrarot- oder RAMAN-Frequenzen schließen könnte, lag ihm ausreichendes Beobachtungsmaterial nicht vor.

Die Änderung der Atomabstände bei Bindungen mit Doppelbindungscharakter gegenüber dem normalen Abstand $C-C = 1,54 \text{ \AA}$ wird nun als ein Maß für die Stärke der π -Elektronenbeteiligung an solchen Bindungen angesehen. Unter der Voraussetzung, daß bei gleich starken Veränderungen stets dieselben Wechselwirkungen dafür verantwortlich zu machen sind, d. h. mit anderen Worten, daß nicht verschiedene Faktoren bei der Abstandsveränderung mitwirken, ist dies erlaubt; davon, inwieweit diese Voraussetzung als zutreffend an-

gesehen werden kann, wird weiter unten noch die Rede sein. Es fehlt aber immer noch ein Maßstab.

Einen solchen kann man überhaupt nur finden, wenn eine eindeutige Beziehung zwischen Abstand und den Wechselwirkungsenergien zwischen den Atomen, bzw. den sie bestimmenden Größen besteht. Dafür muß als Vorbedingung erfüllt sein, daß der funktionelle Zusammenhang zwischen Abstand und Bindungsenergie unabhängig von der Art der Verbindung ist, eine Voraussetzung, die für verschiedene Atomarten und Bindungen keineswegs erfüllt zu sein braucht. PAULING nimmt dies aber stillschweigend an, wie unter anderem aus seiner weiter unten erörterten Berechnungsweise des Doppelbindungscharakters einer C—C-Bindung hervorgeht. Der Umstand, daß es, wie weiter unten ausgeführt werden wird, auch noch andere Berechnungsweisen für „Bindungsordnungen“, in denen sich ein „Doppelbindungscharakter“ widerspiegelt, gibt, lehrt, daß man den Abstand je nach Wunsch oder Zweckmäßigkeit mit verschiedenen, mit der Bindungsenergie in Zusammenhang stehenden Größen in Beziehung setzen kann; da nun hierbei keineswegs immer die gleiche Skala herauskommt, folgt, daß ein in Zahlen ausgedrückter Doppelbindungscharakter keinen physikalischen Sinn hat. Sieht man aber hiervon zunächst einmal ab, indem man — willkürlich — eine dieser Berechnungsweisen, hier die von PAULING, zur Grundlage weiterer Betrachtungen macht, so erhebt sich als zweite Frage, inwiefern der von PAULING gewählte „Maßstab“ vernünftig ist. PAULING zieht keine meßbare physikalische Größe heran, die er in funktionelle Beziehung zum Abstand setzt, sondern begnügt sich mit einer empirischen Funktion als Maßstab für den Zusammenhang zwischen Atomabstand und Doppelbindungscharakter, von der er einige Punkte sicher zu kennen glaubt. Sie muß zunächst so beschaffen sein, daß für $1,54 \text{ \AA}$ 0%, für den normalen C—C-Abstand $1,34 \text{ \AA}$ 100% herauskommt. Außer diesen Endpunkten der Skala glaubt PAULING noch zwei Fixpunkte als festliegend ansehen zu dürfen; es sind dies die Abstände der Kohlenstoffatome im Graphit und im Benzol. Den prozentualen Doppelbindungscharakter für diese beiden Stoffe leitet er aus folgender Überlegung ab.

Bei der gleichmäßigen Verteilung der π -Elektronen auf die Ringbindungen entfallen beim Graphit, in dessen Gitter von jedem Atom 3 solcher Bindungen ausgehen, auf jede $\frac{2}{3}$ Elektronen, beim Benzol kommt auf jede Ringbindung 1 Elektron. Da eine Bindung normalerweise durch 1 Elektronenpaar besorgt wird, ist dies beim Graphit $\frac{1}{3}$, beim Benzol $\frac{1}{2}$ der dafür notwendigen Zahl. Deshalb setzt PAULING für die Bindungen im Graphitgitter $P = 33\frac{1}{3}\%$, im Benzol 50% Doppel-

bindungscharakter ein, für die Atomabstände die experimentell ermittelten Werte, 1,42 Å und 1,39 Å. Als Funktion, die den nunmehr festgelegten Kurvenpunkten entspricht, findet er:

$$r = r_1 - (r_1 - r_2) \frac{3P}{2P + 1}$$

oder, aufgelöst nach P und dieses in Prozenten ausgedrückt.

$$P \% = \frac{100(r_1 - r)}{2r + r_1 - 3r_2}$$

(Abstände: r_1 einfache, r_2 doppelte, r die jeweils betrachtete Bindung). Diese Funktion steht nun aber, auch abgesehen von ihrem empirischen Charakter, auf schwachen Füßen. Das am schwersten wiegende Bedenken richtet sich gegen die Nähe im Abstand der beiden mittleren, den Kurvenverlauf entscheidend festlegenden Punkte. Der Unterschied ist nur 0,03 Å bei einer Genauigkeit der Abstandsmessungen von etwa 1 %, das ist 0,01 bis 0,015 Å; als bester Wert für Benzol gilt heute nicht mehr 1,39, sondern 1,40 Å. Selbst solche geringfügige Änderungen im Abstand müssen erhebliche Änderungen in der Form der Funktion im Gefolge haben. Ein weiteres Bedenken läßt sich gegen die Auffassung vorbringen, daß die Ringbindungen im Benzol genau „Andert-halbfachbindungen“ im Sinne $C-C + \frac{1}{2} C=C$ seien, also „exakt“ 50 % Doppelbindungscharakter haben. Zwar führt das erste Näherungsverfahren zu dieser Vorstellung hin, aber nur unter bestimmten Vernachlässigungen, so daß von einer „Exaktheit“ nicht die Rede sein kann; es sei jedoch hiervon an dieser Stelle abgesehen.

Unter teilweiser Benutzung des Gedankengangs von PAULING, ihn aber in seinen Grundlagen nicht unwesentlich korrigierend, haben PENNEY³³⁾ und etwas später COULSON³⁴⁾ an Stelle des in Prozenten ausgedrückten Doppelbindungscharakters den Begriff „bond order“, Bindungsordnung, eingeführt. Ihre kritische Einstellung richtet sich gegen die oben bereits erwähnte Voraussetzung des PAULINGschen Ansatzes, es genüge der Atomabstand allein als Maß für die beim Zustandekommen einer verkürzten Bindung statthabenden Wechselwirkungen von π -Elektronen. Sie halten darüber hinaus die Berücksichtigung energetischer Faktoren für notwendig, die man aus dem bei der Konjugation stattfindenden Energiegewinn entnehmen kann. Die Art und Weise, wie dies in komplizierter quantentheoretischer Rechnung geschieht, ist freilich bei PENNEY und COULSON verschieden. In einem

³³⁾ W. G. PENNEY, Proc. Roy. Soc. London (A) **158**, 306 (1937).

³⁴⁾ C. A. COULSON, Proc. Roy. Soc. London (A) **169**, 413 (1939).

heiklen Punkte stimmen sie mit PAULING überein: Den Rechnungen sind ebenfalls die nur wenig verschiedenen Atomabstände in Graphit und Benzol bei gleichzeitig erheblich verschiedener bond order zugrunde gelegt, so daß ihr Ergebnis empfindlich von der Größe dieser kleinen Differenz abhängig ist, ungeachtet dessen, daß die Zahlen für diese beiden Stoffe³⁵⁾ andere sind als bei PAULING:

	PAULING	entspr. bond order	PENNEY	COULSON
Graphit	33 $\frac{1}{3}$ %	1,33	1,45	1,53
Benzol	50%	1,50	1,62	1,67

Auch die Form der Funktion ist eine andere; die Abhängigkeit zwischen Atomabstand und bond order kommt einer linearen näher als bei PAULING.

In den Begriff „bond order“, so wie ihn PENNEY und COULSON verstehen, gehen — jedenfalls nach der von WHELAND^{35a)} gegebenen Ableitung — in komplizierter Weise zwei in verschiedenen Maßen, Länge und Energie, zu messende Faktoren ein. Beide Male läuft die Betrachtungsweise auf eine in Zahlen ausdrückbare Klassifizierung der Bindungen hinaus. Darüber hinaus kann man mit ihnen nicht weiter rechnen; fallen sie doch selber je nach der Berechnungsart verschieden aus. Sie täuschen eine quantitative Kenntnis von Bindungseigenschaften vor, die man in Wirklichkeit nicht besitzt.

Anders wäre es, könnte man für die Bindung charakteristische Energiegrößen, wie sie aus den Ultrarot- und RAMAN-Frequenzen zu entnehmenden Kraftkonstanten folgen, der Rechnung zugrunde legen. Das hat man auch versucht; auf den dabei beschrittenen, nur scheinbar erfolgreichen Weg wird nachher noch einzugehen sein. Als PAULING seine Überlegungen anstellte, war das darüber vorliegende Beobachtungsmaterial noch ganz unzureichend.

Es ließ sich jedoch eine andere Energiegröße finden, welche man einer Skala der Bindungsordnung glaubte zugrunde legen zu können. Diese ist das Ionisierungspotential, welches an den entscheidend wichtigen Verbindungen exakt gemessen worden ist. Mit dessen Hilfe stellt WALSH³⁶⁾ zwei Skalen auf. Diese unterscheiden sich dadurch, daß die eine nur den Grad der Beweglichkeit der π -Elektronen, welcher sich unmittelbar im Ionisierungspotential zu erkennen gibt, erfaßt; die andere

³⁵⁾ Weitere Beispiele finden sich zusammengestellt in G. W. WHELAND: The Theory of resonance S. 108, table 44 (PAULING) und S. 110, table 4, 5 (PENNEY und COULSON).

^{35a)} G. W. WHELAND, Resonance in organic Chemistry S. 189f.

³⁶⁾ A. D. WALSH, Trans. Faraday Soc. 42, 779 (1946).

nimmt noch das Ionisierungspotential eines Elektrons der σ -Bindung, 12,0 Elektronenvolt, mit hinein, so daß für die von zwei Elektronen besorgte σ -Bindung noch die Energiegröße 24,0 Elektronenvolt hinzukommt. Diese Zahl kann mit genügender Annäherung für die einfache, doppelte und dreifache Bindung als Konstante eingesetzt werden, obwohl streng genommen die σ -Elektronen in diesen verschiedenen Bindungsarten nicht genau gleich fest gebunden sind. Die Fixpunkte fallen in den beiden Skalen entsprechend verschieden aus. In der ersten Skala ist für die nach WALSH als „bewegliche Bindungsordnung“ bezeichnete Größe für die C—C-Einfachbindung, da diese keine π -Elektronen besitzt, 0, für die C=C-Doppelbindung im Äthylen 1,00, da diese 1 wahres π -Elektronenpaar besitzt. Nach der zweiten Skala liegt die Doppelbindung im Äthylen fest mit 2,00 = σ -Bindung + π -Bindung; die einfache Bindung bekommt mit 1,07 einen höheren Wert als 1, weil ihre Bindungsordnung aus $\frac{\sigma + \pi\text{-Bindung}}{2}$ berechnet wird und ihre σ -Bindung fester ist als dieser Mittelwert. Dieses Vorgehen, die „bewegliche“ Bindungsordnung einer π -Bindung zu einer nicht auf der gleichen Basis definierten „bond order“ einer σ -Bindung zu addieren, bei dem man so verfährt, als ob beide mit dem gleichen Maß gemessen sein, findet man auch bei anderen Definitionen der Bindungsordnung wieder. Es ist in keinem Falle statthaft, doch soll hier auf diesen Punkt nicht weiter eingegangen werden, weil er gleichzeitig an anderer Stelle von E. HÜCKEL ausführlich behandelt werden wird^{36a)}.

Die so definierte Bindungsordnung läßt sich nun sekundär zu den Atomabständen in Beziehung setzen. In einer graphischen Darstellung bekommen die sie wiedergebenden Punkte Lagen, welche nicht weit von der Kurve PAULINGS entfernt sind. WALSH versagt sich aber, sie durch einen analytischen Ausdruck wiederzugeben, unter anderem auch deswegen, weil C—C-Abstände zwischen C=C = 1,34 Å und C \equiv C = 1,20 Å bisher nicht beobachtet worden sind. Die aus dem Ionisierungspotential abgeleitete Bindungsordnung für die dreifache Bindung hat den isolierten Wert 3,07; auf ihn trifft man, wenn man in der graphischen Darstellung die Verbindungslinie Benzol—Äthylen über letzteres hinaus verlängert.

Wegen der Parallelität von Bindungsenergie und Atomabstand kann die wenig unterschiedliche Lage der PAULINGSchen Kurve und der Werte von WALSH nicht überraschen. Ein strenger Vergleich der unterschiedlichen Werte lehrt sogar, daß die Übereinstimmung nicht so gut ist, wie man nach der graphischen Darstellung meinen möchte. Beispielsweise erhält die mittlere C—C-Bindung im Butadien 18%

^{36a)} E. HÜCKEL, Z. Elektrochemie 1957, im Druck.

Doppelbindungscharakter; nach WALSH ist deren Bindungsordnung, entsprechend ausgedrückt³⁷⁾, 12%, das sind also Zahlen, die sich um rund 30% unterscheiden.

Über die Beziehung zu den Atomabständen hinaus hat WALSH seine Bindungsordnung in Beziehung zu den Kraftkonstanten und Energien der Bindungen, soweit diese bekannt sind, gesetzt. Im ersten Falle findet er annähernde Proportionalität, im zweiten die zu erwartende Parallelität. Ungeachtet dessen ist er sich klar darüber, daß seine Definition der Bindungsordnung nur eine Möglichkeit darstellt³⁸⁾, es mithin nicht ausgeschlossen ist, daß man auch andere Definitionen würde als zweckmäßig ansehen können. Solche sind tatsächlich auch von anderer Seite vorgeschlagen worden; soweit sie zur Zeit der Konzeption von WALSH schon bekannt waren³⁹⁾, werden sie von diesem auch diskutiert, später sind noch weitere hinzugekommen⁴⁰⁾. Von der „Richtigkeit“ der einen oder der anderen Definition läßt sich dabei nicht sprechen. In dieser Hinsicht gilt für die Überlegung von WALSH das gleiche wie für die anderen Versuche, Bindungsordnungen zu definieren, welche die einfache, doppelte und dreifache Bindung auf die ganzzahligen Werte 1, 2, 3 oder diesen sehr nahe liegende Zahlen festlegen. Sie ist hier als Beispiel gewählt worden nicht etwa, weil sie besondere Bedeutung besitzt, sondern weil sie sich ohne Zuhilfenahme schwieriger theoretischer Vorstellungen darlegen läßt.

Zu PAULING zurückkehrend, erscheint es bei dieser Sachlage mehr als bedenklich, mit ihm ganz allgemein die Verkürzung von einfachen Bindungen gegenüber ihrer normalen Länge als durch einen „Doppelbindungscharakter“ als Ursache bedingt anzusehen und diesen quantitativ durch eine Prozentzahl auszudrücken. Nur ein Beispiel sei noch erörtert, aus dem die Willkür dieses Rechenverfahrens hervorgeht.

Der normale Abstand C—Cl ist zu 1,76 Å aus Messungen an gesättigten Chloriden, z. B. CCl₄, zu entnehmen. Außerdem gelangt man zu der

³⁷⁾ A. D. WALSH, a. a. O., S. 784 oben.

³⁸⁾ A. D. WALSH, a. a. O., S. 789 unter Summary.

³⁹⁾ z. B. J. E. LENNARD-JONES u. C. A. COULSON, Trans. Faraday Soc. **35**, 811 (1939). R. S. MULLIKEN, C. A. RIEKE u. W. G. BROWN, J. Amer. chem. Soc. **63**, 41 (1939).

⁴⁰⁾ z. B. W. GORDY, J. chem. Physics **14**, 305 (1946); J. E. EARL, Chem. and Ind. **1955**, 173 (Unter Einbeziehung des Atomabstandes wird eine Funktion für die „Bond order“ aufgestellt). — C. A. COULSON „best correlation curve“ (mit korrigiertem C—C-Wert für Diamant 1,50), Proc. Roy. Soc. [London] (A) **207**, 95, Fig. 26 (1951).

Eine ausführliche kritische Betrachtung der Versuche, Bindungsordnungen zu definieren, und dabei gemachter prinzipieller Fehler bringt der Vortrag von E. HÜCKEL auf der Hauptversammlung der Bunsengesellschaft Juni 1957, Z. Elektrochemie, im Druck.

gleichen Zahl von den Atomradien aus durch additive Rechnung:

$$\frac{C-C}{2} = 0,77 + \frac{Cl-Cl}{2} = 0,99.$$

(Diese Berechnungsweise wird dort, wo direkte Abstandsmessungen nicht vorliegen, allein zugrunde gelegt.) Da es nun aber eine „normale“ C=Cl-Doppelbindung nicht gibt, wird für die Berechnung des Doppelbindungscharakters einer „zu kurzen“ C—Cl-Bindung die Verkürzung der Bindung in Å bei C—Cl mit der gleich großen Verkürzung der C—C-Bindung verglichen, z. B. ⁴¹⁾

Vinylchlorid	C—Cl	Verkürzung	Doppelbindungscharakter
	1,69 Å	0,07 Å	16%
Butadiën	C ₂ —C ₃	~	~
	1,46 Å	0,08 Å	18%
weiter im Trichloräthylen		1,71 Å = -0,05 Å = 10%	
Tetrachloräthylen		1,73 Å = -0,03 Å = 5%	

Die Prozentzahlen sind aus der für C—C konstruierten Kurve entnommen. Es wird also der Absolutwert der Bindungsverkürzung als Maß für den Doppelbindungscharakter angesehen, ungeachtet dessen, daß die C—Cl-Bindung um ungefähr 10 % länger ist als die C—C-Bindung, anders als diese ein erhebliches Dipolmoment, eine andere Bindungsenergie und andere Kraftkonstanten besitzt. Lediglich qualitativ besteht beispielweise beim Vinylchlorid und Butadiën eine Analogie darin, daß bei ersterem ein einsames Elektronenpaar des Chlors, als π -Elektronenpaar behandelt, an der C—Cl-Bindung mitbeteiligt erscheint, und bei letzterem π -Elektronen der Doppelbindungen an der mittleren Bindung beteiligt sind.

Danach ist es klar, daß die Prozentzahlen, die den Doppelbindungscharakter „messen“ sollen, zu irgendwelchen weiteren Rechnungen nicht zu gebrauchen sind. Tatsächlich sind sie dazu auch nie mißbraucht worden, weder an den hier besprochenen noch an anderen Beispielen, wie z. B. den Borhalogeniden, in denen die Bindung des Chlors an das Zentralatom 33 $\frac{1}{3}$ % Doppelbindungscharakter haben soll ⁴²⁾. Die Zahlen befriedigen lediglich das formale Bedürfnis nach einer Skala. Dies muß, im Grunde genommen resignierend, WHELAND eingestehen, wenn er schreibt ⁴³⁾: „Most of the remaining values given are of quite reasonable magnitude, but it should be evident that no great quantitative significance can be assigned to them“. Und weiter weist er an der

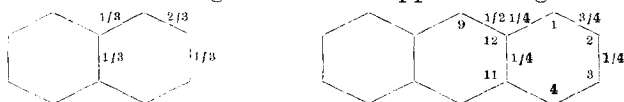
⁴¹⁾ L. PAULING, The Nature of the chemical Bond, S. 216.

⁴²⁾ L. PAULING, The Nature of the chemical Bond, S. 238.

⁴³⁾ G. W. WHELAND, Resonance in org. Chemistry, S. 186.

gleichen Stelle auf die Unsicherheit hin, die den für die „reinen“ Doppelbindungen mit Ausnahme der C=C-Bindung eingesetzten Werten anhaften. Ferner macht er auf den hier noch nicht erwähnten Umstand aufmerksam, daß merkliche Änderungen in den Bindungslängen gelegentlich auch beobachtet sind, wenn man vernünftigerweise keine mesomeren Strukturen und Formeln mit Doppelbindungen formulieren kann: „variations in bond length are often encountered even when there are no obvious and reasonable possibilities for resonance“.

Immerhin hat PAULING versucht, in der gleichen Art und Weise, wie er beim Benzol und Graphit den Doppelbindungscharakter zu $\frac{1}{2}$ bzw. $\frac{1}{3}$ festgelegt hat, das gleiche beim Naphthalin und Anthracen zu tun und daraufhin unterschiedliche Bindungslängen vorherzusagen. Obwohl man heute allgemein weiß, daß diese rohe Betrachtungsweise überholt ist, sei dennoch kurz darauf eingegangen, weil daraus hervorgeht, daß man mit so groben schematischen Überlegungen nicht weiter kommt. Er teilt den einzelnen Bindungen einen durch die nachstehenden Formeln zum Ausdruck gebrachten Doppelbindungscharakter zu:



Die Röntgenstrukturanalyse hat nun folgendes ergeben: Beim Naphthalin erscheint zwar, wie vorausgesagt, die 1,2-Bindung verkürzt, die anderen Bindungen sind jedoch nicht gleich lang wie im Graphit mit Ausnahme der 1,9-Bindung, die anderen beiden kürzer. Beim Anthracen ist wieder die 1,2-Bindung verkürzt, doch nicht ganz so stark, wie man bei $\frac{3}{4}$ -Doppelbindungscharakter erwarten sollte, sondern ebensolang wie im Naphthalin. Von den übrigen Bindungen ist nur die Bindung 11,12 entsprechend der Voraussage etwas länger als im Graphit, die Bindung 1,12 besitzt die gleiche Länge wie im Graphit, die Bindung 2,3 ist kürzer, obwohl sie länger sein sollte. Auf weitere Einzelheiten soll nicht eingegangen werden; dies erscheint um so berechtigter, als heute wohl allgemein diese primitive Berechnungsweise als überholt angesehen wird⁴⁴⁾.

Wie schwierig das Problem in Wirklichkeit ist, lehrt eine vergleichende Betrachtung von H. O. PRITCHARD und F. H. SUMNER⁴⁵⁾.

⁴⁴⁾ Vergleiche zum Beispiel J. M. ROBERTSON u. J. G. WHITE, J. chem. Soc. London **1956**, 929, bei dem Hinweis auf eine ältere Arbeit von ihnen, ebenda **1947**, 1001.

⁴⁵⁾ H. O. PRITCHARD u. F. H. SUMNER, Trans. Faraday Soc. **51**, 457 (1953). Vgl. ferner T. H. GOODWIN u. V. VAND, J. chem. Soc. London **1955**, 1687: „It is also clear that benzene and graphite are unsatisfactory standards for correlated orders and lengths in polycyclic compounds, since graphite . . . has no edge effects“ . . . It amounts to the same thing to say the approximations used in calculated bond orders are, in fact, to naive to cover all typ of compound adequately.

Aus dieser geht hervor, daß von 6 verschiedenen Methoden der Berechnung von Bindungslängen wie von Bindungsordnungen beim Naphthalin keine zu einer befriedigenden Übereinstimmung mit dem Experiment führt. Gleichwohl haben in einigen anderen Fällen komplizierte quantitative Berechnungen der Atomabstände zu recht befriedigenden Resultaten geführt, so z. B. beim 1,2; 5,6-Dibenzanthracen⁴⁶).

Nunmehr sei noch auf den Versuch eingegangen, die aus RAMAN- und Ultrarotfrequenzen sich ergebenden Kraftkonstanten, die im allgemeinen auf etwa 5% genau gemessen werden können, einer Skala für die Bindungsordnung zugrunde zu legen. Er ist von H. SIEBERT⁴⁷) gemacht worden. Wenn auch auf den ersten Blick erfolgversprechend erscheinend, führt er, wie eine genaue Analyse zeigt, doch nicht weiter. Die Art und Weise, wie dabei mit Zahlen operiert wird, ist lehrreich für die Beurteilung eines Denkens, das sich in der Auffindung von Zahlenbeziehungen erschöpft und dabei letzten Endes doch keine neue Erkenntnis vermittelt.

Dazu sei der wesentliche mathematische Kern des Problems herausgeschält, ohne daß dabei auf im Zusammenhang damit angestellte physikalische Erörterungen eingegangen sei.

Ausgangspunkt für die funktionellen Beziehungen zwischen Kraftkonstanten und Bindungsgrad (diesen Ausdruck gebraucht SIEBERT durchweg) ist die Feststellung, daß zunächst für die einfache, doppelte und dreifache Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen erstere sich roh wie 1:2:3 verhalten. Die Annäherung an dieses Verhältnis ist insofern nicht überraschend, als die Bindungen von 1, 2 und 3 Elektronenpaaren entgegengesetzten Spins besorgt werden. Für die Bindungsenergien gilt eine Zunahme im selben Sinne, aber mit viel weniger guter Annäherung, was nur nebenbei bemerkt sei unter Hinweis darauf, daß bei ihnen die Verhältniszahlen kleiner sind, als dem Bindungsgrad entspricht, bei den Kraftkonstanten aber größer, nämlich etwa 1:2,1 bis 2,2:3,3. Man kann daher den Bindungsgrad nicht einfach der Kraftkonstanten, proportional ansetzen, ohne für die klassische doppelte und dreifache Bindung von den Werten 2 und 3 abzugehen.

⁴⁶) J. M. ROBERTSON u. J. G. WHITE, J. chem. Soc. London 1956, 925; Rechnungen von C. VROELANT u. R. DAUDEL, Bull. Soc. chim. France [5], 16, 36, 217 (1949); C. R. Acad. Sci. Paris 228, 399 (1949); N. PH. BUI HOI, Bull. Soc. chim. France [5] 16, 211 (1949). J. M. ROBERTSON u. J. G. WHITE gehen hier (S. 929) von dem früher angestellten Vergleich der mit Hilfe des Doppelbindungscharakters erhaltenen Bindungslänge ab.

⁴⁷) H. SIEBERT, Z. anorg. allg. Chem. 268, 13, 177; 271, 65 (1952); 273, 24, 34 (1953); 275, 210, 225 (1954).

Durch Überlegungen, die hier nichts zur Sache tun, weil sie an die mathematische Seite des Problems nicht rühren, kommt SIEBERT dazu, den Bindungsgrad N als Produkt des Quotienten der Kraftkonstanten f und die Quotienten der Radien r der sich bindenden Atome zu definieren:

$$N = \frac{f_N}{f_1} \cdot \frac{r_N}{r_1}.$$

Durch die Bezugnahme auf die für die einfache Bindung geltenden Größen f_1 und r_1 werden also die für die jeweils betrachtete Bindung geltenden Ordnungen (Bindungsgrade) N „gemessen“.

Der Bindungsgrad bleibt dabei im wesentlichen durch das Verhältnis der Kraftkonstanten bestimmt, weil diese sich mit zunehmender Zahl der Bindungen viel stärker — um rund eine Zehnerpotenz mehr beim Übergang von der einfachen zur dreifachen Bindung — ändern als die Radien bzw. Atomabstände. Somit stellt die Multiplikation des Verhältnisses $f_N:f_1$ mit dem Quotienten $\frac{r_N}{r_1}$ eine geringfügige Korrektur an dem Verhältnis 1:2,2:3,3 dar. Da beide Quotienten antibat sind, wirkt sich dies dahin aus, daß es für die Kohlenstoffverbindungen ziemlich genau auf 1:2:3 reduziert wird.

Eine solche Reduktion kann man auch durch eine andere antibate Funktion erreichen. Etwas derartiges führt SIEBERT durch, wenn er, um das Verhältnis der manchmal nicht oder nur ungenau bekannten Radien zu umgehen, den oben gegebenen Ausdruck für den Bindungsgrad ersetzt durch

$$N = 0,69 \frac{f_N}{f_1} + 0,37, \text{ denn dies ist gleich } \frac{f_N}{f_1} \left(0,69 + 0,37 \frac{f_1}{f_N} \right).$$

Die antibate Funktion, die hier auftritt, ist der reziproke Wert der Kraftkonstanten. Da dieser sich im wesentlichen nur zwischen $1/3$ und 1 bewegt, ist die als Zusatzglied auftretende Korrektur des Wertes $\frac{f_N}{f_1}$ nicht sehr verschieden von der durch die Multiplikation mit $\frac{r_N}{r_1}$ bewirkten; immerhin machen sich bei der Annäherung an den Wert $\frac{f_1}{f_N} = 1$ doch solche Unterschiede geltend, daß SIEBERT selbst die Gleichung für Werte von $N = 1,5$ (und damit auch für Werte von $\frac{f_N}{f_1} = 1,5$ abwärts bis 1) als nicht mehr brauchbar ansieht.

Aus der Möglichkeit, den antibaten Korrekturfaktor $\frac{r_N}{r_1}$ durch eine andere antibate Funktion zu ersetzen, die ungefähr dasselbe leistet,

folgt, daß dem auf die eine oder die andere Weise berechneten Werte von N keine physikalische Bedeutung zukommen kann⁴⁸⁾. Das scheinbar dennoch etwas Vernünftiges herauskommt, liegt eben daran, daß — mag man korrigieren wie man will⁴⁹⁾ — immer noch primär das Verhältnis der Kraftkonstanten selbst beherrschend bleibt. Der einzige Grund, weshalb man nicht bei diesem als Maß für den Bindungsgrad stehen bleibt, ist nur der, weil es nicht genau für die klassischen Bindungszustände der doppelten und dreifachen Bindung die ganzen Zahlen 2 und 3 liefert. Dies wird durch die Berechnungsweise nach SIEBERT nur vertuscht. Wenn nunmehr infolge der von SIEBERT eingeführten Korrektur nicht nur für die klassischen Mehrfachbindungen der organischen Chemie ganzzahlige Werte erhalten werden, sondern auch für eine Reihe anderer Verbindungen, so besagt das nur, daß das Radienverhältnis sich von der einfachen zur doppelten bzw. dreifachen Bindung mit der Vergrößerung der Kraftkonstanten ungefähr in dem gleichen Maße verkleinert wie in den mehrfachen Bindungen der organischen Chemie, d. h. um rund $\frac{1}{10}$ des Kraftkonstantenverhältnisses beim Übergang von der einfachen zur dreifachen Bindung. Deswegen ist es aber keineswegs berechtigt, von gleichartigen Bindungszuständen zu sprechen und diese mit denselben Namen zu belegen wie in der organischen Chemie. Wenn erhebliche Abweichungen von der Ganzzahligkeit gefunden werden, liegt das in der Hauptsache daran, daß im Vergleich zur einfachen Bindung die Kraftkonstanten selbst wesentlich stärker von der Ganzzahligkeit abweichen, als dies bei den klassischen einfachen, doppelten und dreifachen Bindung der Fall ist. Dadurch, daß man diese Abweichung des Bindungszustandes durch eine Zahl ausdrücken will, ist keinerlei neue Erkenntnis gewonnen, da dieser Zahl eine reale physikalische Bedeutung nicht zukommt; man weiß damit nämlich im Grunde genommen nicht mehr, als man durch unmittelbare Angabe des Kraftkonstantenverhältnisses ohnehin schon weiß.

Im Gegenteil, die Angabe einer Zahl für den Bindungsgrad täuscht etwas vor, was gar nicht möglich ist, nämlich die Art einer chemischen Bindung zu messen. Das Wechselspiel der den Zusammenhalt der Atome besorgenden Elektronen ist — und das zeigt sich bereits bei den klassischen Bindungszuständen der organischen Chemie — derart, daß es

⁴⁸⁾ Ähnlich kommt den in den empirischen Zustandsgleichungen der Gase, etwa der von A. WOHL oder der von D. BERTHELOT, auftretenden Konstanten keine physikalische Bedeutung zu; dagegen wohl den Konstanten a und b in der von der WAALSSchen Gleichung, bei deren Einführung VAN DER WAALS physikalische Überlegungen zugrunde gelegt hat.

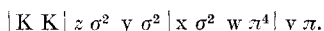
⁴⁹⁾ So führt z. B. J. GOUBEAU (Z. angew. Chem. **69**, 78 (1957)) für Fluoride noch eine weitere, ausdrücklich als empirisch bezeichnete Korrektur ein.

durch eine Maßzahl nicht zu erfassen ist. Die durch eine solche vorge-tauschte Klassifizierbarkeit in eine Reihenordnung bedeutet vielmehr einen Rückschritt. Dieser wird jedem chemisch Denkenden gerade in einer Anzahl von Fällen klar, in denen SIEBERT eine gute, ja zum Teil vorzügliche Annäherung an die Ganzzahligkeit findet. Danach sollen beispielsweise CS_2 und NO „Doppelbindungen“ enthalten. Das entspricht der alten Schreibweise für diese Verbindungen, die dazu diente, die Wertigkeit der Elemente in ihnen abzuzählen. Will man darin wirklich nicht mehr sehen als dieses Abzählen, so kann man ihr auch heute noch in einer Anzahl von Fällen eine Berechtigung nicht absprechen, so bei den Beispielen CO_2 und CS_2 ; bei Verbindungen wie NO erscheint sie aber ganz abwegig, ja irreführend. Die Fälle sind nicht ganz gleich gelagert.

Inwiefern man den Bindungszustand im CO_2 mit Hilfe der Grenzformeln freilich nur recht grob umschreiben kann, wird in Abschnitt VI ausgeführt werden; folgerichtig müßte er für CS_2 ganz entsprechend umschrieben werden. Nun stimmt aber das nach SIEBERT korrigierte Kraftkonstantenverhältnis für CO_2 nicht auf eine Ganzzahligkeit, was einer solchen Umschreibung entsprechen würde, für CS_2 aber wohl, und so sieht sich SIEBERT veranlaßt, im Schwefelkohlenstoff „Doppelbindungen“ anzunehmen. Dagegen weiß heute jeder organische Chemiker, daß ungeachtet eines gewissen Additionsvermögen der Kohlenstoff-Schwefelbindung in ihm, wie es sich beispielsweise bei der Xanthogenatbildung äußert, im Einklang mit den physikalischen Eigenschaften — Lichtbrechung, Dispersion und anderes — im Schwefelkohlenstoff ebenso wenig wie im Kohlendioxyd wirkliche Doppelbindungen vorliegen. Die Bindung kommt sowohl im CO_2 und CS_2 nicht einfach durch Zusammenwirkungen eines σ -Elektronenpaares mit rotationssymmetrischer Ladungsverteilung und eines π -Elektronenpaares mit einer höchsten Ladungsdichte in einer Ebene senkrecht zur Verbindungslinie der Atomkerne zustande, sondern es sind stark die einsamen Elektronenpaare am Sauerstoff bzw. am Schwefel mit an der Bindung beteiligt; hinzu kommt noch, daß die zwei vom Kohlenstoff ausgehenden Bindungen sich gegenseitig so stark beeinflussen, daß sie nicht gesondert betrachtet werden können. Der Fall liegt also grundsätzlich anders als beim Allen $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$: In diesem stehen einmal keine einsamen Elektronenpaare an den Endatomen zur Verfügung, und dann ist die gegenseitige Beeinflussung der hier „wahren“ Doppelbindungen gering, weil die Ebenen der höchsten π -Elektronendichten in beiden Bindungen senkrecht aufeinander stehen (Allenisomerie VAN'T HOFFS!).

Im NO -Molekül, das 1 Elektron weniger enthält als das Stickstoffmolekül, sind sämtliche Valenzelektronen im Wechselspiel an der Bindung

beteiligt, nicht nur 2 von jedem Atom, wie es eine Formel $N=O$ mit einer Doppelbindung zum Ausdruck bringen würde. Man weiß seit über einem Vierteljahrhundert aus den quantenmechanischen Betrachtungen von MULLIKEN und HUND, daß eine solche Beschreibung ein völlig falsches Bild gibt, man vielmehr sämtliche Valenzelektronen in den Kreis der Betrachtungen ziehen muß, um den Bindungszustand zu charakterisieren, indem man sie in Elektronengruppen von σ - und π -Charakter zusammenfaßt⁵⁰⁾. Die Elektronenkonfiguration des NO wird demnach:



In Worten: Zwischen N und O besteht eine Art Dreifachbindung ($x \sigma^2 w \pi^4$) wie im N_2 und CO, aber durch das einsame, auf dem M-Niveau befindliche p-Elektron im Gegensatz zu diesem gelockert ($v \pi$). Eine Strichvalenzformel, welche diese Bindungsverhältnisse ungefähr zum Ausdruck bringen kann, wäre $:N \equiv \overset{\times}{O}:$ (\times lockernd) zu schreiben; dabei ist freilich das Miteinbeziehen der einsamen Elektronenpaare in die Bindung nicht zum Ausdruck gebracht.

Daß nun die korrigierte Kraftkonstantenfunktion zu einem ganzzahligen Werte führt, ist ein Zufall. Immerhin ist die Stellung des NO in der Reihe N_2 , CO, NO bezüglich der Kraftkonstanten ohne weiteres zu verstehen; das ist deswegen möglich, weil sich in ihr im wesentlichen ja doch das Kraftkonstantenverhältnis $f_N:f_1$ widerspiegelt. Das Stickstoffmolekül steht mit der höchsten Kraftkonstanten an der Spitze. Dies ist dadurch bedingt, daß bei der hohen Symmetrie des Moleküls sich außer den in einer Art „Dreifachbindung“ $:N \equiv N:$ betätigten Valenzelektronen auch die in der Formel erscheinenden einsamen Elektronenpaare gleichmäßig und stark in den „Bindungsmechanismus“ einbezogen sind. Beim Kohlenoxyd ist dies wegen der Unsymmetrie nicht im gleichen Maße der Fall; es gilt hier, den Ladungsunterschied der Atomkerne durch einen entsprechenden Bau der Elektronenhülle weitgehend auszugleichen, was, wie das sehr kleine Dipolmoment zeigt, auch gelingt. Die Bindung wird aber dadurch schwächer als im N_2 . Für Stickstoffoxyd gilt dasselbe; die Bindung ist aber wegen des lockernden p-Elektrons weiter gelockert, was einen weiteren Rückgang der Kraftkonstanten f_N zur Folge hat.

Die von MULLIKEN gewählte Wiedergabe des Bindungszustandes befriedigt zwar nicht alle Wünsche des Chemikers, der den Bindungszustand mit dem Reaktionsvermögen in Beziehung gesetzt wissen

⁵⁰⁾ Siehe z. B. die Darstellung bei W. HÜCKEL, Anorganische Strukturchemie, Kap. 6, bis S. 406f. und 425 (Stuttgart, 1948, F. ENKE).

möchte, so wie das bei den additionsfähigen doppelten und dreifachen Bindungen in der organischen Chemie der Fall ist. Aber sie steht in einer verständlichen Beziehung zur Valenzstrichschreibweise — wenn auch beim Stickoxyd nicht gerade zur Formel $N=O!$ —, und läßt daher erkennen, wo diese unzureichend bleiben muß und wo dieser Grenzen gesetzt sind. Dagegen werden diese durch die zahlenmäßige Angabe einer Bindungsordnung nur verwischt.

Indirekt schuld an dieser Entwicklung ist einmal die Einführung der verschwommenen Vorstellung eines „Doppelbindungscharakters“ durch PAULING, ferner auch dessen Bestreben, Begriffe zahlenmäßig festzulegen, die keine meßbaren Größen sind, und dabei, übertrieben ausgedrückt, sich an Zahlen und dem Operieren mit ihnen zu berauschen, zumal wenn dabei nahezu stimmende quantitative Beziehungen herauszukommen scheinen. Eine neue Erkenntnis wird aber bei dieser Methode, Wissenschaft zu treiben, nicht gewonnen.

Im Gegenteil, für die anorganische Chemie, speziell ihrer Struktur- und Konstitutionslehre, ist damit nur ein Rückschritt verbunden. Die dabei geübte Denkweise ist in ihrem Wesen grundsätzlich nicht verschieden von der vor einem halben Jahrhundert geübten, als die den Strukturformeln der organischen Chemie nachgebildeten Strukturformeln für anorganische Verbindungen ihren Einzug in die chemische Wissenschaft hielten, ein Vorgang, welcher die theoretische Entwicklung der anorganischen Chemie durch Lenkung in falsche Bahnen entscheidend gehemmt hat und der Verbreitung der Koordinationslehre hinderlich gewesen ist. Wenn jetzt in einer Reihe von Fällen „wahre Doppelbindungen“ für anorganische Verbindungen in Anspruch genommen werden, daneben auch noch zwischen einfacher, doppelter und dreifacher Bindung liegende gebrochene Bindungsordnungen, so tritt hier wieder, wie früher, das Bestreben in Erscheinung, die in der organischen Chemie so bewährten Strichvalenzformeln in irgend einer Weise auch für die anorganische Chemie nutzbar zu machen. Einige Formeln, so die von SIEBERT gegebene Formel für die Schwefelsäure, die er jetzt wieder mit zwei $S=O$ -Doppelbindungen schreibt, lassen die Verwandtschaft zur alten Denkweise deutlich erkennen. Dabei ist über die von etwa 1916 an durch LEWIS, LANGMUIR und andere gewonnene Erkenntnis, daß die Strichvalenzdenkweise der organischen Chemie nur in ganz seltenen Fällen auf anorganische Verbindungen übertragen werden kann, und man dort anders zu denken genötigt ist, hinweggegangen, und man steht dort, wo man vor 1916, mancherorts auch noch lange darüber hinaus, innerlich sogar teilweise bis heute gestanden hat und stehen geblieben ist.

V. Zur „Theorie“ der „Resonanz“

Die Formulierungen der Bindungszustände, welche PAULING dazu verleitet haben, von dem Doppelbindungscharakter einer Bindung zu sprechen, dienen als Hilfsmittel bei der Berechnung der Bindungszustände nach dem ersten Näherungsverfahren. Denn dieses geht davon aus, von fiktiven Grenzzuständen her, die einer ganzzahligen Verteilung der Elektronen auf Atome und Bindungen entsprechen, sich also mit Formeln der klassischen Strukturchemie schreiben lassen, die wahre Verteilung der Elektronen im Molekül anzunähern, die irgendwo zwischen diesen Grenzstrukturen liegen muß. Wie bei der Anwendung dieses Verfahrens auf die Bindung im Wasserstoffmolekül von den zunächst getrennt gedachten Atomen ausgegangen wird (S. 130), so geht man nunmehr von fiktiven Zuständen aus, in denen die π -Elektronen lokalisiert sind. Unter bestimmten Voraussetzungen ist dabei im Prinzip auch ein Rechenverfahren anwendbar, das eine gewisse Analogie mit der Berechnung der Eigenfrequenzen eines aus gekoppelten Resonatoren gleicher Frequenz bestehenden System aufweist. Wegen dieser, freilich nicht sehr weitgehenden Analogie hat man den Ausdruck „Resonanz“ auf das zur „Überlagerung“ der fiktiven Grenzzustände benutzte Rechenverfahren übertragen, das überdies keineswegs für alle strukturchemisch formulierbaren Grenzzustände anwendbar ist. Das Prinzip dieses Rechenverfahrens ist im wesentlichen dasselbe, das W. HEISENBERG⁵¹⁾ für das Helium entwickelt hat; es wurde von L. PAULING auf organische Moleküle übertragen. Seine Analogie zu mechanischen Systemen sei hier kurz skizziert⁵²⁾, um ein Urteil über die ihm gezogenen Grenzen gewinnen zu können.

Zwei gekoppelte Pendel können, wenn ihre Eigenfrequenzen gleich sind oder sich nur wenig unterscheiden, in Resonanz treten und dabei zwei Hauptschwingungen, eine symmetrische und eine antisymmetrische, ausführen; bei schwacher Koppelung unterscheiden sich diese nur wenig von der Eigenfrequenz der Pendel. Analog gibt es bei der Überlagerung zweier Strukturen eine symmetrische und eine antisymmetrische Möglichkeit, wobei der ersteren die kleinere Energie und Frequenz zukommt. Beim mechanischen Analogon der Pendel können nun als Folge der Überlagerung der Hauptschwingungen Schwebungen auftreten, in deren Verlauf die Energie während einer halben Schwe-

⁵¹⁾ W. HEISENBERG, Z. Physik 38, 411 (1926).

⁵²⁾ Ausführliche Darstellung insbesondere der Analogie s. z. B. in G. W. WHELAND, The Theory of Resonance, S. 18f; Resonance in Organic Chemistry, S. 622f. Advanced organic Chemistry, S. 404f. H. B. WATSON, Modern theories of organic chemistry, S. 13f. Oxford University Press London. Second edition 1941.

lungsperiode von einem Pendel zum anderen wandert; daher gibt es einen Zeitpunkt, zu dem das eine Pendel ruht, während das andere schwingt. Für diesen Vorgang gibt es bei der rechnerischen Behandlung der Überlagerung von Strukturen kein Gegenstück⁵³). Deshalb schon erscheint es bedenklich, beim ersten Näherungsverfahren von „Resonanz“ zu sprechen. Der wesentlichste Punkt, weshalb es sich verbieten sollte, hierbei von Resonanz zu sprechen, ist jedoch folgender. Resonanz bedeutet in der Physik einen Vorgang, hier aber nur ein Rechenverfahren, bei dem sich wesentliche Züge der mathematischen Behandlung zweier gekoppelter, schwingungsfähiger mechanischer Systeme wiederfinden.

Die hier bestehende Analogie ist im einzelnen in mehreren Lehrbüchern auseinandergesetzt, so daß sich ein Eingehen darauf erübrigt; sie ist aber dort nicht selten überbetont worden. Deshalb sieht man in den Darstellungen vielfach nicht die Grenzen, die dieser Analogie gezogen sind. Doch finden sich auch kritische Darstellungen, die sie so unmißverständlich erkennen lassen, daß hier im wesentlichen ein Hinweis auf sie genügt⁵⁴). Mit einer gewissen Unbedenklichkeit ist nun aber selbst von Forschern, die sich über diese Verhältnisse klar waren, der Ausdruck „Resonanz“ bzw. „quantenmechanische Resonanz“ auf Fälle übertragen worden, wo ein analoges Rechnen wie in der Mechanik nicht mehr möglich ist, und ein Begriff „Theorie der Resonanz“ geschaffen worden, der über die Leistungsfähigkeit des Rechenverfahrens nach dem Resonanzprinzip hinausgeht. Dieser Begriffsbildung ist man hauptsächlich, den Darstellungen von PAULING und WHELAND entsprechend, in Amerika gefolgt. In England ist man dagegen geneigt, aus der Entwicklung der theoretischen organischen Chemie in der Schule von INGOLD heraus, den Ausdruck „Mesomerie“ zu benutzen und ihn begrifflich der „Resonanz“ gleichzusetzen, was man auch in Deutschland häufig tut.

⁵³) Ausführlich sind die Grenzen, die der Analogie von mechanischer und quantenmechanischer Resonanz gezogen sind, auseinandergesetzt von E. HÜCKEL, Z. Elektrochem. **43**, 752 (1937). In den Darstellungen der Lehrbücher werden sie meist stillschweigend übergangen oder höchstens angedeutet.

⁵⁴) Zuerst E. HÜCKEL, Z. Elektrochem. **43**, 752ff. (1937). Hier wird der Ausdruck „Resonanz“ beim quantenmechanischen Rechenverfahren wegen der Unvollkommenheit der Analogie als unzweckmäßig, weil irreführend, abgelehnt. Ohne zu dieser ablehnenden Stellung zu gelangen, stellt neuerdings G. W. WHELAND das ganze Problem einwandfrei dar: Resonance in organic chemistry, S. 632ff. (1955) (J. WILEY and Sons, New York). Nicht so deutlich lassen sich die Grenzen der Analogie aus seiner Darstellung in „The Theory of Resonance“, S. 18ff. entnehmen, wo man mehr oder weniger zwischen den Zeilen zu lesen genötigt ist, wenn man sich über sie unterrichten will.

Die Voraussetzungen für die Anwendbarkeit des Resonanzrechenverfahrens hat WHELAND⁵⁵⁾ übersichtlich zusammengestellt.

1. Den Strukturen eines Moleküls müssen gleiche oder nahezu gleiche Atomlagen zugeschrieben werden können.

2. Die Lagen der Elektronen dürfen für die verschiedenen Strukturen nicht zu sehr verschieden sein.

3. Die Zahl ungepaarter Elektronen muß gleich sein. Hinzuzufügen ist noch:

4. Der zu den verschiedenen Strukturen gehörende Gesamtspin muß denselben Wert haben. (Zwei Strukturen, welche die ersten drei Bedingungen erfüllen, aber sich dadurch unterscheiden, daß in einer ein Elektronenpaar parallelen, in der anderen antiparallelen Spin hat, kann man also nicht „überlagern“).

5. Eine notwendige Folge dieser Voraussetzungen ist, daß die Strukturen dieselbe oder nahezu dieselbe Stabilität haben müssen⁵⁶⁾.

Erfüllt sind alle diese Voraussetzungen für die beiden KEKULÉ-Strukturen des Benzolringes als Grenzstrukturen. Deshalb mögen die weiteren Betrachtungen vom Benzolproblem ausgehen.

Für das Benzol liefert das 1. Näherungsverfahren eine Wechselwirkungsenergie zwischen den beiden KEKULÉ-Strukturen, die einen recht erheblichen Energiegewinn diesen gegenüber bedeutet. Dieser ist von PAULING Resonanzenergie genannt worden. Bei der Berechnung dieser Differenz aus den Wechselwirkungsenergien der π -Elektronen in einer isoliert gedachten KEKULÉ-Struktur und in der überlagerten Struktur hebt sich das in beiden Werten steckende COULOMB-Integral I_0 heraus, so daß nur ein Unterschied der Austauschenergien I (bzw. α) übrig bleibt. Durch seine Größe, deren Absolutwert das Näherungsverfahren nicht liefert, ist also die Stabilität des Benzols bestimmt.

Aber, wie eine genauere Überlegung zeigt, wird sie dadurch nicht vollständig, sondern nur zu einem, wenn auch dem wesentlich größeren Teile gegeben. Zur Erfassung des Bindungszustandes genügen nämlich die zwei KEKULÉ-Strukturen nicht. Es läßt sich zeigen, daß dazu im ganzen 5 Strukturen benötigt werden. Allgemein berechnet sich die Zahl der für das 1. Näherungsverfahren erforderlichen Strukturen aus

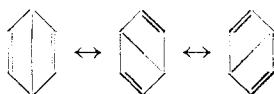
⁵⁵⁾ G. W. WHELAND, The Theory of Resonance, S. 7–15; Resonance in organic chemistry, S. 12–24.

⁵⁶⁾ Resonance in organic chemistry, S. 20.

der Zahl n der nicht lokalisierten Bindungen (beim Benzol = 3) nach der Formel

$$Z = \frac{(2n)!}{n!(n+1)!} \quad (57)$$

Es lassen sich zwar noch mehr Strukturen angeben, aber diese sind dann nicht mehr unabhängig voneinander. Die voneinander unabhängigen Strukturen, bei denen keine sich kreuzenden Bindungen vorkommen, nennt man nach PAULING kanonische Strukturen. Beim Benzol müssen also zu den zwei KEKULÉ-Strukturen noch 3 weitere Strukturen hinzugenommen werden. Als solche wählt man zweckmäßig die drei DEWAR-Strukturen:



Sie sind energiereicher als die KEKULÉ-Struktur⁵⁸⁾ und tragen daher weniger zum Energieinhalt bei; sie sind weniger am Grundzustand des Benzols beteiligt als die beiden KEKULÉ-Strukturen. Die 3 DEWAR-Strukturen zusammenfassend, kann man auf sie in ihrer Gesamtheit das Resonanzrechenverfahren anwenden. Doch ist dies nicht für sämtliche 5 kanonische Strukturen insgesamt möglich, weil zwischen KEKULÉ- und DEWAR-Struktur keine „Resonanz“ besteht: Die Lagen der Atome, Zahl und paarweise Spins der Elektronen sind zwar dieselben wie bei den KEKULÉ-Strukturen, die Lage der Elektronen dazu aber verschieden, mithin ist die Voraussetzung 2 für das Resonanzrechenverfahren nicht erfüllt. Deshalb kommt für die DEWAR-Struktur eine nicht unwesentlich andere, und zwar höhere Energie heraus als für die KEKULÉ-Struktur. Darauf wird in den meisten Darstellungen

⁵⁷⁾ Eigentlich müßten freilich auch noch polare Strukturen berücksichtigt werden, die aber beim 1. Näherungsverfahren durchweg außer acht gelassen werden, weil es bei ihrer Berücksichtigung mathematisch undurchführbar würde. Es wird nur abgeschätzt, daß ihr Beitrag beim Benzol recht gering sein muß: „The correctness of this expectation has not yet, however, been tested by an actual numerical calculation“ (WHELAND, Resonance in organic chemistry, S. 642). Wollte man das Näherungsverfahren noch weiter treiben, so müßte man außer den kanonischen Strukturen auch solche mit sich kreuzenden Bindungen berücksichtigen (WHELAND, a. a. O., S. 653), und welche quantitative Bedeutung diese im Vergleich mit polaren Strukturen haben, läßt sich nicht abschätzen.

⁵⁸⁾ L. PAULING nennt sie deshalb „angeregte Strukturen“, ein unglücklich gewählter, weil leicht irreführender Ausdruck, denn sie sind nicht etwa identisch mit den angeregten Zuständen eines Moleküls, sondern von diesen, die realisierbar sind, dadurch grundsätzlich unterschieden, daß die fiktiv sind.

nicht aufmerksam gemacht; PAULING⁵⁹⁾ wie WHELAND⁶⁰⁾ übergehen diesen Punkt in ihren zusammenfassenden Darstellungen, vermeiden es allerdings auch, von „Resonanz“ zwischen KEKULÉ- und DEWAR-Struktur zu sprechen, sondern reden schlechthin nur von einem Beitrag der DEWAR-Strukturen. Dabei ist dieser Punkt grundsätzlich wichtig, denn an ihm scheiden sich die Begriffe Resonanz und Mesomerie. Die Durchführung des Resonanz-Rechenverfahrens ist zwar an die Voraussetzung nicht gar zu verschiedener Lagen der Elektronen geknüpft, die Durchführung des 1. Näherungsverfahrens an sich aber nicht. Ebenso wenig kennt die Vorstellung von der Mesomerie, die lediglich postuliert, daß die Elektronenverteilung bestimmter Verbindungen zwischen zwei oder mehr Formeln liegt, eine solche Einschränkung. Wenn also \leftrightarrow als Mesomeriezeichen zwischen die 5 kanonischen Strukturen gesetzt wird, so ist das ganz in Ordnung; PAULING wie WHELAND vermeiden freilich auch dies. Bei dieser Verschleierung durch die Schöpfer der „Resonanztheorie“ selbst⁶¹⁾ kann es nicht wundernehmen, daß in der Literatur ziemlich allgemein Resonanz gleich Mesomerie gesetzt wird, zumal WHELAND an anderen Beispielen, bei denen er von Resonanz spricht, nicht kritisch erörtert, ob die Voraussetzung verhältnismäßig kleiner Unterschiede in der Elektronenverteilung erfüllt ist oder nicht. Zweifellos ist bei vielen von ihnen das Resonanzrechenverfahren nicht durchführbar, weshalb man statt von „Resonanz“ (falls man diesen Ausdruck überhaupt beibehalten will) dort von Mesomerie sprechen muß.

Neuerdings stellt allerdings WHELAND⁶²⁾ die Sachlage klar dar, freilich ohne daraus die notwendige Konsequenz hinsichtlich der Begriffsbildung „Resonanz“ zu ziehen. „Wenn die Strukturen A und B sich erheblich (widely) in der mittleren Lage der Atomkerne oder der Elektronen unterschieden, überlappen sich die entsprechenden Funktionen Θ_A und Θ_B nicht . . . Daraus folgt, daß Resonanz nicht möglich ist“. Hiermit sind Fälle wie die KEKULÉ- und DEWAR-Struktur des

⁵⁹⁾ L. PAULING, The nature of the chemical Bond, S. 146.

⁶⁰⁾ G. W. WHELAND, The Theory of Resonance, S. 59. Dagegen nimmt die ausführliche quantenmechanische Behandlung des Problems, wie sie WHELAND in „Resonance in organic chemistry“, S. 631f. u. S. 653f. wiedergibt, darauf Rücksicht.

⁶¹⁾ Bei G. W. WHELAND, Advanced organic chemistry, S. 420, könnte man den Satz „they (nämlich Strukturen wie die DEWAR-Struktur) permay be presumed to resonate“ so auffassen, als ob auch G. W. WHELAND das Vorliegen von Resonanz bei KEKULÉ- und DEWAR-Strukturen als gegeben ansieht, aber daß dies wirklich seine Meinung sei, kann man daraus nicht herleiten, und aus seinen Darstellungen in „The Theory of Resonance“ and „Resonance in organic chemistry“ geht hervor, daß dem nicht so ist.

⁶²⁾ G. W. WHELAND, Resonance in organic chemistry, S. 606.

Benzols oder auch die Nebeneinanderstellung von Ionenstruktur und homöopolare Struktur, etwa $H^+ Cl^-$ und $H-Cl$ dahin gekennzeichnet, daß sich das Resonanzrechenverfahren darauf nicht anwenden läßt. Gleichwohl läßt sich dennoch in einer Reihe von Fällen dieser Art ein Näherungsverfahren⁶³⁾ zur Berechnung des Bindungszustandes durchführen, bei dem eine (nicht additive) Überlagerung der Strukturen vorgenommen wird.

Für dieses Vorgehen läßt sich eine Analogie bei mechanischen (und elektrischen) schwingungsfähigen, miteinander gekoppelten Systemen anführen: Im Falle, daß die Frequenzen dieser Systeme nicht gleich oder nahezu gleich sind, finden erzwungene Schwingungen statt: Eine Wechselwirkung ist infolge der Koppelung auch hier vorhanden, sie führt aber nicht zur Resonanz, welche nunmehr bei der Behandlung gekoppelter Systeme als ein Sonderfall erzwungener Schwingungen erscheint. Es wird aber niemandem einfallen, allgemein das Auftreten erzwungener Schwingungen als Resonanz zu bezeichnen.

Bei diesem Vergleich mit mechanischen Systemen darf man allerdings nicht vergessen, daß das Rechenverfahren, welches bei der Überlagerung von Strukturen mit erheblich unterschiedlicher Elektronenverteilung und unterschiedlicher Energie angewendet wird, nichts mit der Behandlung erzwungener Schwingungen in der klassischen Physik zu tun hat, während immerhin bei Strukturen gleicher oder annähernd gleicher Elektronenverteilung und Energie eine, wenn auch nicht sehr weitgehende, Analogie mit der rechnerischen Behandlung von in Resonanz tretenden Systemen vorhanden ist.

Bei der Durchführung der Näherungsrechnungen, deren Prinzip WHELAND in seinem Werke: „Resonance in organic chemistry“ eingehend schildert, zeigt sich ganz klar, wo die Anwendbarkeit des eigentlichen Resonanzrechenverfahrens aufhört und Ergänzungen dazu erforderlich werden⁶⁴⁾. Dennoch hat sich in Anlehnung an die Ausdrucksweise von PAULING und WHELAND weitgehend eingebürgert, allgemein von Resonanz zwischen Strukturen zu sprechen, die auseinander durch Elektronenverschiebung hervorgehen, unabhängig davon, ob sie gleiche oder nahezu gleiche Energie haben, im Verhältnis kanonischer Strukturen zueinander stehen oder nicht. Im Zusammenhang damit steht auch die Benutzung des Ausdrucks Resonanzenergie als Maß für die

⁶³⁾ A. a. O., S. 606–607. Dazu bemerkt G. W. WHELAND: Der Irrtum, welcher hierbei hineingebracht wird, dürfte nicht groß genug sein, um die qualitativen Schlüsse der folgenden Diskussion ungültig zu machen. Mit diesen Definitionen und Näherungen wird . . .

⁶⁴⁾ S. 67 bei kanonischen Strukturen; S. 642 bei nicht kanonischen Ionenstrukturen.

verhältnismäßige Stabilität von Molekülen, für die man Strukturen mit verschiedener Elektronenverteilung hinschreiben kann.

Der Grund, weshalb PAULING und WHELAND so wenig Wert darauf legen, ihren Resonanzbegriff scharf abzugrenzen, ist darin zu suchen, daß sie beispielsweise den Beitrag der DEWAR-Strukturen zum Grundzustand des Benzols als eine nur geringfügige, daher unwesentliche Korrektur ansehen: „They can, therefore, be ignored in a qualitative discussion like the present one, and we shall refer to him very little hereafter“, schreibt z. B. WHELAND⁶⁵). Dabei haben PAULING und WHELAND selbst gefunden⁶⁶), daß auf diese Korrektur immerhin 20% des gesamten Energiegewinns entfallen, die zu dem nach dem Resonanzrechenverfahren aus den KEKULÉ-Strukturen berechneten Energiegewinn hinzuzuzählen sind. Diese Art der additiven Berechnung gibt sich klar aus der von WHELAND S. 637 gegebenen Formel der Wellenfunktion für das Benzol im Grundzustand zu erkennen. Man zählt nun einfach beide Energiegewinne zusammen und nennt diese Summe schlechthin Resonanzenergie. Dabei ist sie nicht das Ergebnis der Rechnung mit 5 miteinander in Resonanz stehenden Strukturen, sondern stellt die Summe von zwei recht verschiedenen Resonanzenergien dar, deren eine aus der Resonanz zwischen 2, die andere von 3 Strukturen erhalten worden ist. Das ist irreführend. Deswegen und weil auch sonst der Ausdruck „Resonanzenergie“ zu Mißverständnissen führt, lehnt ihn E. HÜCKEL grundsätzlich ab und spricht statt dessen von einem „Sonderanteil der Austauschenergie“; man kann aber auch, auf die Mesomerievorstellung zurückgreifend, von „Mesomerieenergie“ sprechen.

Im Zusammenhang damit sind auch Ausdrucksweisen wie „Resonanzstabilisierung“ oder „Stabilität durch (oder infolge von) Resonanz“ prinzipiell zu verwerfen. Hier kommt noch hinzu, daß, abgesehen von der Fragwürdigkeit des Ausdrucks Resonanz, die Vorstellung erweckt wird, als würde das Molekül durch einen zwischen den Elektronen stattfindenden physikalischen Vorgang stabilisiert. Ein solcher findet aber gar nicht statt; es müßte eigentlich in jedem Falle ein besonderer Kommentar gegeben werden, was in Wirklichkeit damit gemeint ist, nämlich Verteilung von π -Elektronen auf mehrere Atome und Bindungen. Die Möglichkeit einer solchen Verteilung ist vorhanden, wenn sich bei gleicher Lage aller Atome den Doppelbindungen verschiedene Lagen

⁶⁵) G. W. WHELAND, *The Theory of Resonance*, S. 59 und *Resonance in organic chemistry*, S. 637: „Hence, a fairly good wave function can still be obtained, if the DEWAR-structures are ignored“.

⁶⁶) L. PAULING u. G. W. WHELAND, *J. chem. Physics* **1**, 362 (1933).

geben oder einsame Elektronenpaare, bei Radikalen auch ungepaarte Elektronen, verschieden verteilen lassen. Fast durchweg nehmen in den so auseinander hervorgehenden Formeln die Elektronen so stark unterschiedliche Lagen ein und die Energien sind so sehr verschieden, daß das eigentliche Resonanzrechenverfahren gar nicht anwendbar ist.

Gegen den Ausdruck „Resonanzstabilisierung“ muß man sich auch deswegen verwahren, weil er zu falschen Schlüssen verleiten kann. Solche sind aus möglichen Formulierungen für Zwischenzustände bei chemischen Reaktionen gezogen worden. Kann man für solche mehrere Grenzformeln hinschreiben, so gibt es, so glaubt man, ein Zwischenprodukt mit relativem Energieminimum. Dieser Schluß wäre richtig, wenn die konstruierten Grenzformeln reelle Zustände eines Moleküls wiedergeben würden, die sich während des Reaktionsgeschehens ausbilden können. Das tun sie aber, wie alle Grenzformeln, nicht; die durch sie wiedergegebenen Zustände sind fiktiv, und so bleibt auch das auf diese bezogene relative Energieminimum eine Fiktion. Selbstverständlich ist es denkbar, daß ein Molekül durch Aufnahme von Aktivierungsenergie zunächst in einen angeregten Zustand versetzt wird, von diesem aus es dann auf einen anderen, etwas energieärmeren, herabfällt, von diesem aus es erneut auf einen etwas höheren gehoben werden muß, bevor es auf das Energieminimum des Endzustandes herabfällt. Man darf aber diese etwas energiereicheren Nachbarzustände dann aber nicht mit den Grenzformeln identifizieren und behaupten, daß sich durch diese wiedergegebene Zustände infolge „Resonanz stabilisieren“. In Wirklichkeit bringt man nämlich mit dieser Sprechweise eigentlich nur zum Ausdruck, daß die als Grenzformeln hingeschriebenen Strukturformeln einen höheren Energieinhalt vortäuschen — indem man nämlich mehr oder weniger unbewußt die Energien der in ihnen erscheinenden Bindungen additiv zusammenzählt —, als dem wahren Zwischenzustand entspricht. So täuscht man sich darüber hinweg, daß man über die im Reaktionsknäuel sich abspielenden Vorgänge, die in Verschiebungen, bzw. Quantensprüngen von Elektronen und Atomkernen bestehen, in Wirklichkeit doch nichts Genaueres weiß.

Die etwas großzügige Art, summarisch von Resonanzenergie auch da zu sprechen, wo untereinander nicht „resonanzfähige“ Strukturen am Grundzustand des Moleküls beteiligt sind, wird jedoch verständlich und damit entschuldbar, wenn man sich die Grenzen der Leistungsfähigkeit der Näherungsverfahren nach der quantitativen Seite hin vor Augen hält. WHELAND⁶⁷⁾ sagt darüber: „There are all extremely crude, so

⁶⁷⁾ G. W. WHELAND, The Theory of Resonance, S. 79; Resonance in organic chemistry, S. 310.

crude, in fact, that they might be regarded merely as empirical methods which are not based upon theory at all“. Die Theorie kann lediglich für eine bestimmte Verbindungsklasse beim 1. Näherungsverfahren die Austauschintegrale I , beim 2. die Koppelungsenergien β , aus thermochemischen Messungen ableiten und die so erhaltenen Werte — die also nicht aus der Theorie allein stammen — in Rechnungen für Verbindungen einsetzen, für die thermochemische Messungen nicht vorliegen. Legt man eine andere Verbindungsklasse zugrunde, für die Messungen vorliegen, sollten wenigstens annähernd die gleichen Werte für I und β herauskommen. Daß dem nicht so ist, lehrt, daß die Näherungsverfahren recht roh sind. Der Umstand, daß das Verhältnis $I:\beta$ der im einzelnen von Verbindungsklasse zu Verbindungsklasse stark schwankenden Werte I und β einigermaßen konstant ist, beweist lediglich, daß das 1. und 2. Näherungsverfahren annähernd dasselbe leisten. Dazu ist allerdings zu bemerken, daß das 1. Näherungsverfahren für Moleküle mit einer größeren Zahl von kanonischen Strukturen praktisch undurchführbar wird — schon beim Naphthalin gibt es deren 42 —. Berücksichtigt man nur einen Teil davon — beim Naphthalin beschränkt man sich gewöhnlich auf die Strukturen



so bedeutet die Vernachlässigung der übrigen naturgemäß einen Fehler, der noch dadurch vergrößert wird, daß man bei dem 1. Näherungsverfahren polare Strukturen (angeregte Strukturen nach PAULING) nicht in Rechnung stellt, die bei komplizierteren Molekülen eine nicht zu vernachlässigende Rolle spielen können.

Die Werte, die man heute als „Resonanzenergien“ in Lehrbüchern aufgeführt findet, haben nun mit dem 1. Näherungsverfahren unmittelbar gar nichts zu tun. Sie hängen mit ihm nur insofern zusammen, als man sich dabei der fiktiven Grenzformeln des Verfahrens bedient. Für diese werden nach dem additiven Schema die Bindungsenergien der in ihnen vorkommenden Bindungen zusammengezählt, wobei „Normalwerte“ für die einfachen und mehrfachen Bindungen benutzt werden, die man aus thermochemischen Daten von Verbindungen, die keine Mesomerie zeigen können, gewonnen hat. Die so erhaltenen Werte werden mit dem aus Verbrennungs- oder Hydrierungswärmen erhaltenen — kleineren — Zahlen für die Verbindungen verglichen; die sich ergebende Differenz wird als Resonanzenergie bezeichnet.

Mit diesen Berechnungen hat man nun aber keine neuen Erkenntnisse gewonnen. Auf die gleiche Weise hat man nämlich schon längst

abgeleitet, daß Konjugation von Doppelbindungen den Energieinhalt erniedrigt, bei einer Konjugation im System $C=C-C=C$ um etwa 4, bei $C=C-C=O$ um etwa 7 kcal. Auch die besondere Energiearmut des Benzols ist auf diesem Wege schon sehr früh nicht nur erkannt, sondern auch quantitativ angegeben worden. Bewußt gingen in dieser Richtung bereits die Arbeiten von F. STOHMANN in den Jahren 1891 bis 1895 und von W. A. ROTH 1915, welche durch Bestimmung der Verbrennungswärmen von Benzol, partiell hydrierten Benzolen und von Cyclohexan die ausreichenden experimentellen Grundlagen schufen; daß ihre Messungen heute teilweise sich Korrekturen gefallen lassen müssen, ist für das Prinzipielle belanglos. Wie weit man hier schon ums Jahr 1920 war, lehrt folgende überschlagsmäßige Rechnung.

A. L. VON STEIGER⁶⁸⁾ berechnete im Anschluß an die Arbeiten von K. FAJANS über die zuerst von A. v. WEINBERG erkannten Zusammenhänge der Verbrennungswärmen von Diamant und von aliphatischen Verbindungen, daß im Benzolring die Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung ziemlich genau die anderthalbfache Stärke hat wie die einfache C—C-Bindung. Da weiter, wie man damals schon wußte, eine Doppelbindung nicht ganz doppelt so stark ist wie die Einfachbindung, sondern um 15 kcal ärmer, wenn man die C—H-Bindungen in Äthan und Äthylen als gleichwertig ansieht, was — wie man ebenfalls damals schon wußte — sicher nur näherungsweise erlaubt ist:

$$(C=C) = 2 (C-C) - 15 \text{ kcal,}$$

so errechnet sich aus diesen damals gegebenen Daten die Mesomerieenergie des Benzols, das nach KĒKULÉ drei doppelte und drei einfache Bindungen enthält, zu $3 \times 15 = 45$ kcal:

$$6 [1\frac{1}{2} (C-C)] - [3 (C-C) + 3 C=C] \text{ oder} \\ 9 (C-C) - [3 (C-C) + 6 (C-C) - 3,15 \text{ kcal}].$$

Heute wird dafür teils 41 kcal⁶⁹⁾, teils 36–36,4 kcal⁷⁰⁾ als auf thermochemischer Grundlage berechnete „Resonanzenergie“ angegeben.

⁶⁸⁾ A. L. VON STEIGER, Ber. dtsh. chem. Ges. **53**, 666 (1920).

⁶⁹⁾ G. W. WHELAND, The Theory of Resonance, S. 70.

⁷⁰⁾ G. W. WHELAND, Resonance in organic chemistry, S. 80, 96 (vgl. auch S. 132). Die hier auftretenden Unterschiede in der Größe der Resonanzenergie sind nur darauf zurückzuführen, daß — abgesehen von geringfügigen Korrekturen an Verbrennungs- und Hydrierungswärmen — verschiedene Standardwerte für die einfache und doppelte Bindung bzw. für bestimmte Atomgruppen zugrunde gelegt werden. Diskussionen hierüber sind ausgelöst durch die nicht vollkommene Additivität der Verbrennungs- und Hydrierungswärmen in homologen Reihen und die Abhängigkeit dieser Größen von Grad und Art der Kettenverzweigungen bei isomeren Verbindungen. Mit dem Prinzip der Mesomerie- (bzw. Resonanz-)energie haben solche unterschiedliche Angaben nichts zu tun.

Ebenso lagen damals alle Daten vor, um auf die gleiche Weise Rechnungen beispielsweise für das Naphthalin und einige Hydro-naphthaline durchzuführen. Daß solchen Rechnungen eine gewisse Unsicherheit nicht nur wegen der dem Experiment gezogenen Fehler-grenzen, sondern auch wegen der nicht strengen Additivität der Ver-brennungswärmen bei aliphatischen Kohlenwasserstoffen anhaftete, dessen war man sich wohl bewußt.

Bei dieser Sachlage ist es unverständlich, wie WHELAND⁷¹⁾ das Prinzip der Resonanzenergie als neu und als wahrscheinlich die wichtigste Ergänzung der chemischen Theorie in den letzten 20 Jahren bezeichnen kann, zumal er unmittelbar vorher sagt, daß man sie erhält, wenn man die wahre Energie des Moleküls von der Energie der stabilsten am Grund-zustand beteiligten Struktur abzieht; und diese erhält man ja einfach nach dem additiven Schema! So ist man schon lange vor Aufstellung der „Resonanztheorie“ verfahren, ja, schon fast 40 Jahre zuvor, wenn man bis in die Zeit des Thermochemikers STOHMANN zurückgeht.

Man hat seitdem dieses prinzipiell gar nicht neue Verfahren lediglich auf mehr Beispiele angewendet; das ist alles!

Die eigentlich neue Erkenntnis, die man gegenüber früher gewonnen hat, besteht vielmehr darin, daß man jetzt weiß, weshalb die klassischen Strukturformeln unzureichend sein müssen, weshalb sie, in die Sprache der Elektronentheorie der Valenz übersetzt, die Elektronenverteilung im Molekül nicht richtig wiedergeben und ein falsches Bild von den energetischen Verhältnissen geben. Vergleichsweise läßt sich theoretisch für verschiedene Verbindungen berechnen, inwiefern sie in größeren oder kleineren Beträge energieärmer sind, als man nach dem additiven Schema der Bindungsenergien aus den klassischen Formeln heraus-liest, also z. B. daß das Benzol in dieser Hinsicht um einen bestimmten Energiebetrag stabiler erscheint als das Naphthalin oder das Butadien. Die Absolutwerte dieser Energiebeträge lassen sich aber auch heute noch nicht theoretisch ermitteln, ohne daß man auf einen empirischen Wert, den man den weiteren Rechnungen zugrunde legt, zurückgreift⁷²⁾. In der Erkenntnis der Ursache der Mesomerieenergien und in der theore-

⁷¹⁾ G. W. WHELAND, The Theory of Resonance, S. 52. Resonance in organic Chemistry, S. 751. „The resonance energy, which is defined as the quantity obtained by subtracting the actual energy of the molecule from that of the most stable contributed structure, is therefore always positive. This new principle is probably the most important addition to the chemical theories has been made since about 1930“.

⁷²⁾ Das gibt auch G. W. WHELAND in aller Klarheit zu erkennen: Resonance in organic chemistry, S. 636.

tischen Verknüpfung der Mesomerieenergien bei verschiedenen Verbindungen liegt also der seit 1930 gemachte Fortschritt, nicht im Prinzip der Berechnung der heute dafür angegebenen Zahlenwerte.

VI. Formelschematismus

Die Methode des ersten Näherungsverfahrens, den wahren Bindungszustand in einem Molekül durch Überlagerung fiktiver Strukturen anzunähern, verleitet, da solche Strukturbilder leicht zu entwerfen sind, zu einem formalen Schematismus. Einen solchen hat WHELAND⁷³⁾ an Hand einiger, extrem gelagerter Beispiele am CH_4 lächerlich gemacht („a ridiculous extrem“). Ungeachtet dessen ist man sich gleichwohl in gar nicht so seltenen Fällen nicht recht darüber klar geworden, daß man mit der Aufstellung von Grenzformeln und Annahme einer Mesomerie zwischen ihnen eigentlich gar keinen Fortschritt in der Erkenntnis erzielt hat — von „Resonanz“ zwischen diesen fiktiven Grenzzuständen kann, da deren Energien durchweg erheblich verschieden sind, überhaupt keine Rede sein. Wenn auch nicht so lächerlich wie die von WHELAND gegebenen Formelbeispiele, aber doch ebensowenig nichtsagend ist beispielsweise die Wiedergabe des Bindungszustandes im Chlorwasserstoff als Resonanz zwischen den Formeln $\text{H}-\text{Cl}$ und H^+Cl^- ($\text{H}^- \text{Cl}^+$ darf man füglich weglassen!). Denn rechnen läßt sich auf dieser Grundlage gar nichts; daß die klassische Schreibweise $\text{H}-\text{Cl}$ keine Unpolarität der Bindung postuliert, ist eine Binsenwahrheit, und daß umgekehrt HCl keine heteropolare Verbindung ist, weiß man ebenfalls seit langem. Man ist also mit der Resonanzschreibweise in der Erkenntnis um keinen Schritt weiter als 1921, da man schon sagen konnte⁷⁴⁾: Es liegt im Chlorwasserstoff ein Übergang von heteropolarer zu homöopolarer Bindung vor. Geht man konsequent von HCl zu H_2O , H_3N und H_4C weiter, so gelangt man aber zu dem „ridiculous extrem“ WHELANDS. Was diese letzteren, die Polarität der $\text{C}-\text{H}$ -Bindungen wiedergebensollenden Bilder betrifft, so ist man auch hier nicht weiter als 1921: „Die Frage, ob CH_4 heteropolar oder homöopolar gebaut ist, ist nach dem oben allgemein über Wasserstoffverbindungen Gesagten sinnlos geworden. Wie nahe hier die Wasserstoffkerne am Kohlenstoff sitzen, darauf können nur physikalische Rechnungen und Versuche eine

⁷³⁾ G. W. WHELAND, *The Theory of Resonance*, S. 15; *Resonance in organic chemistry*, S. 20. Die hier bewußt ins Extrem getriebene Übertreibung entspricht ganz der Art und Weise, wie einst F. WÖHLER die Übertreibungen der Substitutionstheorie lächerlich gemacht hat: S. C. H. WINDLER, *Ann. Chem. Pharm.* **33**, 308 (1840).

⁷⁴⁾ *Z. Elektrochem.* **27**, 306 (1921).

Auskunft geben“⁷⁴⁾. Diese liegen, was den Abstand betrifft, heute vor, auch die Größe der Polarität der Bindung, aber über deren Richtung sind auch heute noch die Meinungen geteilt. — Die Konsequenz in der Anwendung der Resonanzvorstellung ist eben schon beim HCl-Molekül zu weit getrieben.

Über das negative Leistungsvermögen von Strukturbildern fiktiver Grenzzustände täuschen gelegentlich unternommene Versuche hinweg, von ihnen aus quantitativ erscheinende Rechnungen ohne Zuhilfenahme der Quantentheorie durchzuführen. Als Beispiel sei das Kohlendioxyd gewählt, bei dem ein solcher Versuch von PAULING gemacht worden ist; heute wird dieser wohl von keinem Physiker mehr ernst genommen, aber widersprochen ist ihm auch nicht worden⁷⁵⁾.

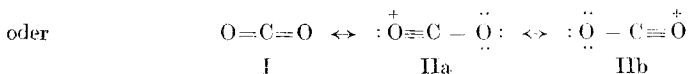
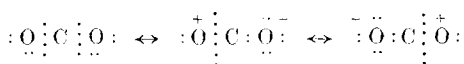
Das Kohlendioxyd wird in der klassischen Strukturlehre $O=C=O$ geschrieben. Mit dieser Formel will man zunächst nichts weiter zum Ausdruck bringen, als daß der Kohlenstoff vierwertig und der Sauerstoff zweiwertig ist, d. h. für die Bindungen eine entsprechende Zahl von Elektronen zur Verfügung stellt. In der Sprache der Elektronentheorie schreibt man darüber hinaus diese Formel $:O=C=O:$ unter Berücksichtigung der einsamen Elektronenpaare am Sauerstoff. Nun ist jedem, der sich der die beim Aufstellen eines solchen Strukturbildes zu machenden Vereinfachungen bewußt ist, folgendes klar:

1. Die Bindungen zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff sind wegen der viel größeren Elektronegativität des letzteren polar in dem Sinne, daß dieser den negativen Pol bildet; die Elektronen sind also unsymmetrisch in bezug auf die Atomkerne verteilt.

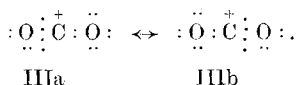
2. Die $C=O$ -, „Doppelbindung“ wird nicht von derselben Art sein wie die Doppelbindung im Carbonyl der Aldehyde und Ketone, wenn sie auch unter Umständen, so bei Reaktionen nach GRIGNARD, im gleichen Sinne reagieren kann. Bei der engen Nachbarschaft der beiden in der Formel als Doppelbindung erscheinenden Bindungen ist eine starke Wechselwirkung zwischen ihnen anzunehmen, der die Elektronenverteilung gegenüber einem Carbonyl erheblich modifiziert; von dieser Wechselwirkung werden auch die einsamen Elektronenpaare am Sauerstoff ergriffen werden. Es ist danach gar nicht verwunderlich, daß der Abstand zwischen C und O im Kohlendioxyd mit $1,15 \text{ \AA}$ wesentlich kleiner ist als im Aldehyd- oder Ketoncarbonyl, wo er im Mittel $1,22 \text{ \AA}$ beträgt.

⁷⁵⁾ Welcher Aufwand an theoretischer Überlegung wie an Rechnung hier in Wirklichkeit notwendig ist, lehrt die näherungsweise Berechnung des Grundzustandes von CO_2 von J. F. MULLIGAN, J. chem. Physics **19**, 347 (1951).

Die Lehre von der Mesomerie drückt diese auch ohne sie nahe-liegenden Schlüsse durch eine Mesomerie zwischen folgende Grenz-formeln aus:



zu denen man noch zwei weitere Formeln fügen kann, in denen der Kohlenstoff ein Elektronensextett besitzt.



Mit diesen Formeln ist aber nichts gewonnen, was man nicht schon vorher gewußt hätte. Sie veranschaulichen, daß die Bindung zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff eine Polarität besitzt und fester sein muß als im Carbonyl infolge der zwischen den beiden Bindungen bestehenden Wechselwirkungen. Darüber hinaus bieten die Formeln keine Handhabe zur Anwendung des 1. Näherungsverfahrens. Zwar haben die Formeln IIa und IIb sowie IIIa und IIIb, die durch Vertauschung der beiden Sauerstoffatome auseinander hervorgehen, die gleiche Elektronen-verteilung und damit auch die gleiche Energie; das Resonanzrechen-verfahren ließe sich also auf jedes dieser Formelpaare für sich anwenden, gestattet aber nicht, eine Überlagerung beider miteinander und mit der Formel I vorzunehmen: es besteht keine „Resonanz“ zwischen I, II und III.

Obwohl also das 1. Näherungsverfahren nicht durchführbar ist, glaubt PAULING⁷⁶⁾ doch einen Beweis dafür liefern zu können, daß die „Resonanzvorstellung“ über die bisherige Erkenntnis hinausführe, indem er zu zeigen versucht, daß sich mit ihrer Hilfe der Atomabstand richtig berechnen läßt.

Zunächst stellt er eine Potentialfunktion auf, welche den Zusammen-hang zwischen dem wahren Atomabstand R , den Abständen in den Grenzformeln I, IIa und IIb R_n und dem Anteil x_n dieser Grenzformeln aus Grundzustand bei Kräftekonstanten für einfache, doppelte und dreifache Bindung im Verhältnis 1:3:6 wiedergibt. Er gibt diesem Ver-hältnis den Vorzug vor dem experimentell in Äthern, Carbonylverbin-

⁷⁶⁾ L. PAULING, The nature of the chemical bond, S. 194–197.

dungen mit $C=O$ und im Kohlenoxyd gefunden 1:2,5:5, weil ersteres besser zu seiner Kurve paßt, welche den Zusammenhang zwischen Atomabstand und Doppelbindungscharakter wiedergibt. Wenn man gleichwohl alle Bedenken gegen die Exaktheit der darauf gegründeten Potentialfunktion zurückstellt, so erheben sich aufs neue solche bei der weiteren Rechnung. Als wesentlich am Grundzustand beteiligt angesehen werden die Formeln I, IIa und IIb, und zwar ohne ersichtlichen Grund — „let us assume“ — zu je einem Drittel. Damit ist für PAULING die Frage, welche Anteile x_n man in die Potentialfunktion einsetzen soll, gelöst. Bei den gefundenen Atomabständen — $C-O$ 1,43, $C=O$ 1,22 und $\overset{+}{C}\equiv\overset{-}{O}$ 1,10 Å im Kohlenoxyd — werden für den ersten und letzten Wert kleine Korrekturen für „formale Ladungen“ angebracht; die Frage, inwieweit man die Bindung im Kohlenoxyd einer $C\equiv O$ -Dreifachbindung mit Ladungskorrektur gleichsetzen dürfe, wird nicht aufgeworfen. So wurden die R_n -Werte: $R_1 = 1,46$, $R_2 = 1,22$, $R_3 = 1,07$ erhalten. Man setzt sie und die x_n -Werte sowie die Verhältnisse der Kraftkonstanten in die Potentialfunktion ein und erhält so auf $\pm 0,00$ Å genau (!) den experimentell gefundenen Abstand zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff im Kohlendioxyd 1,15 Å.

Ein Rechenkunststück wie dieses ist geeignet, die „Theorie der Resonanz“ zu diskreditieren. In Wirklichkeit grenzt man durch die oben gegebenen Grenzformeln I—III den Bindungszustand im Kohlendioxyd zwischen diesen nur ein. Dabei bleibt es dahingestellt, ob man die $\overset{+}{C}\equiv\overset{-}{O}$: (oder auch $C\equiv O$:) geschriebene Bindung der Bindung im Kohlenoxyd mit seiner der N_2 -Hülle analogen Elektronenschale und minimalen Dipolmoment auch nur angenähert gleichzusetzen darf. Als Ausgangspunkt für irgend eine Rechnung können diese Grenzformeln nicht benutzt werden; bei der sehr verschiedenen Elektronenverteilung ist das Resonanzrechenverfahren auf sie nicht anwendbar, und auch für das 1. Näherungsverfahren überhaupt bieten sie keine Ansatzpunkte.

Das gleiche gilt auch für zahlreiche, ja für die meisten Grenzstrukturformeln bei mesomeren Verbindungen. Wieweit die durch die eine oder die andere Formel wiedergegebene Elektronenverteilung der Wirklichkeit mehr oder weniger nahe kommt, wie stark sie am Grundzustand „beteiligt“ ist, muß abgeschätzt, kann aber nicht berechnet werden. Im Grunde genommen ist man dabei nicht wesentlich über die Entwicklung der klassischen Strukturlehre hinausgekommen, welche diese unter Zuhilfenahme der Elektronentheorie der Valenz von den Vorstellungen über Valenztautomerie bei H. WIELAND, schärfer gefaßt von

E. WEITZ bis zum Begriff „Zwischenstufe“ bei F. ARNDT⁷⁷⁾ durchgemacht hat und unmittelbar auf den von CH. K. INGOLD⁷⁸⁾ geschaffenen Begriff Mesomerie hinführt. Als Grenzformeln treten daher meistens klassische, in die Sprache der Elektronentheorie übersetzte Strukturformeln auf, wenngleich in Einzelfällen, so in den DEWAR-Strukturen des Benzols, die para-Bindungen, die nicht klassischen Bindungen entsprechenden, bindenden Wechselwirkungen von Elektronen einer besonderen Erläuterung bedürfen. Der Umstand, daß solche Grenzformeln häufig zur Veranschaulichung von Reaktionsverläufen als „Reaktionsformeln“ brauchbar sind, verleitet dazu anzunehmen, als ob der durch sie wiedergegebene „fiktive(!)“ Zustand es sei, in welchem das Molekül als „angeregtes“ Molekül reagiert, und man hört gar nicht so selten Aussprüche, wie „daß ein Molekül aus dieser oder jener Grenzformel heraus reagiere“. Das ist aber ein Mißverstehen der eigentlichen Bedeutung der Grenzformeln, ein Jonglieren mit Formeln, vor dem der Chemiker gewarnt werden muß. Das wirkliche Reaktionsgeschehen, das er damit zu erfassen glaubt, versteht er nämlich damit nicht. Überdies lassen oft genug die verschiedenen Grenzformeln mesomerer Verbindungen mehrere Formulierungen dieser Art zu; so läßt sich beispielsweise die DIELS-ALDER-Reaktion zwischen Butadien und Maleinsäureanhydrid sowohl mit radikalischen wie mit polaren Strukturen formulieren.

Das Eingrenzen der Elektronenverteilung im Molekül zwischen Elektronenverteilungen in fiktiven, niemals realisierbaren Grenzzuständen und damit das erste Näherungsverfahren geht davon aus, jedem Atom und jeder Bindung in den Grenzformeln eine ganze Zahl von Elektronen zuzuteilen. In Wirklichkeit verteilen sich nun aber die Elektronen auf das ganze mesomere Bindungssystem. Hiervon geht, wie aber nicht weiter geschildert werden soll, das 2. Näherungsverfahren aus. Den ersten, freilich mit unzureichenden theoretischen Hilfsmitteln unternommenen Versuch, solche Bindungszustände durch Formeln wiederzugeben, stellt die Partialvalenzhypothese von J. THIELE dar. Sie mußte, ebenso wie andere Versuche, mit „Valenzzersplitterung“ zu arbeiten, unbefriedigend bleiben, weil ihr bei dem damaligen Stande der Wissenschaft eine exakte physikalische Grundlage nicht gegeben werden konnte.

Gewährt die Möglichkeit der Aufstellung von Grenzformeln bei mesomeren Verbindungen der strukturfreudigen Phantasie des Che-

⁷⁷⁾ F. ARNDT, siehe besonders Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 2963 (1930). Unter „Zwischenstufe“ ist hier nicht etwa ein Zwischenzustand bei einer Stufenreaktion zu verstehen.

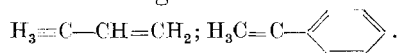
⁷⁸⁾ CH. K. INGOLD, J. chem. Soc. London **1933**, 1124, 1126; vgl. auch **1926**, 1310.

mikers einen so weiten Spielraum, daß vor einem Formelschematismus, der über den wahren Stand der Erkenntnis hinwegtäuscht, gewarnt werden muß, so sind hier immer noch die durch die klassische Strukturlehre gegebenen Grenzen gezogen. Diese werden aber überschritten, wenn man Wechselwirkungen der Elektronen innerhalb eines Moleküls formelmäßig zum Ausdruck bringen will, die man unter dem Begriff „Hyperkonjugation“ zusammenfaßt. Ohne auf dessen historische Entwicklung und seine in manchen Fällen noch stark umstrittene Anwendbarkeit einzugehen, soll hier zunächst einmal, entgegen dem historischen Gedankengang, der Versuch einer Darstellung wiedergegeben werden, der sich an die Grenzformeln der „Resonanztheorie“ anlehnt. Zuvor sei, sich auf das Propen und Toluol als Beispiele beschränkend, erläutert, in welchen chemischen Effekten sich die als Hyperkonjugation bezeichneten Wechselwirkungen zu erkennen geben.

Daß eine Doppelbindung und ebenso ein aromatischer Ring die Reaktionsfähigkeit einer benachbarten Methyl- oder Methylengruppe erhöht, wie sich in der erhöhten Autoxydierbarkeit und sonstigen Oxydierbarkeit, z. B. durch Chromtrioxyd oder Seldioxyd, sowie in der erleichterten Substituierbarkeit des Wasserstoffs im Toluol zeigt, ist schon lange bekannt. Weiter vermindert die Alkylierung an einer Doppelbindung deren Hydrierungswärme. Es findet also eine Wechselwirkung zwischen einer Doppelbindung und einer benachbarten Methyl- oder Methylengruppe statt, die, ungeachtet der erhöhten Reaktionsfähigkeit der letzteren gegenüber bestimmten Reagenzien, den Energieinhalt des Moleküls vermindert, so wie das bei einem System konjugierter Doppelbindungen gegenüber einem mit isolierten Doppelbindungen auch der Fall ist. Wegen dieser Analogie bezeichnet man diese Erscheinung als Hyperkonjugation; gewöhnlich wird jedoch dieser von R. S. MULLIKEN⁷⁹⁾ geprägte Begriff nicht auf dem hier gegebenen „chemischen“ Wege abgeleitet, sondern hat seinen Namen daher, weil unter bestimmten Annahmen eine theoretische Behandlung der Wechselwirkung möglich ist, welche dem 2. Näherungsverfahren in seiner Anwendung auf konjugierte Systeme verwandt ist. Die von MULLIKEN dazu entwickelte Vorstellung geht dahin, die Wasserstoffatome in der der Doppelbindung benachbarten Gruppe CH_3 (und analog ähnlich auch in CH_2) als Einheit, als Pseudo- H_3 -Atom aufzufassen, und sie in ihrer Wechselwirkung mit der Doppelbindung so zu behandeln, als besitze das Pseudo- H_3 -Atom ein π -Elektron, das also gewissermaßen die Elektronen

⁷⁹⁾ R. S. MULLIKEN, J. chem. Physics **7**, 347 (1939); R. S. MULLIKEN, C. A. RIEKE u. W. G. BROWN, J. Amer. chem. Soc. **63**, 41 (1941).

der 3 σ -Bindungen in ihrer Gesamtheit vertreten soll. Diese Konzeption macht MULLIKEN, um die Möglichkeit eines rechnerischen Ansatzes für die Wechselwirkung zu gewinnen, denn mit starr lokalisierten 3 σ -Bindungen läßt sich kein Wechselwirkungsmechanismus konstruieren. Eine solche Starrheit, die in Wirklichkeit nicht vollkommen ist, weil auch die Elektronen in σ -Bindungen etwas, wenn auch nicht so leicht wie π -Elektronen, verschieblich sind, liest man nun aber aus den klassischen Strukturformeln heraus. Da man sich aber nun bei diesen schon daran gewöhnt hat, die Mehrfachbindungen mit der Vorstellung verschieblicher Elektronen zu verbinden, drückt MULLIKEN seine Annahme formelmäßig durch eine Zusammenfassung der 3 σ -Bindungen im Methyl zu einer Pseudo-Dreifachbindung aus:



In diesem Formelbild kommt die Analogie zum gewöhnlichen konjugierten System zum Ausdruck; mehr soll damit auch nicht gesagt werden. Denn MULLIKEN behandelt dieses System einer Hyperkonjugation nicht so, als träte eine Acetylenbindung mit einer Doppelbindung in Wechselwirkung, sondern begnügt sich, wie schon erwähnt, mit der Annahme eines Quasi- π -Elektrons, das übrigens fester gebunden ist, als es die π -Elektronen in mehrfachen Bindungen sind. Seine Rechnungen führen zu einem Energiegewinn infolge der Wechselwirkungen, der ungefähr ebenso groß ist wie bei einer gewöhnlichen Konjugation⁸⁰⁾.

Den von MULLIKEN gewählten Formelausdruck hält nun WHELAND⁸¹⁾ für höchst ungeeignet, weil er so radikal verschieden von den gewöhnlichen, dem Chemiker vertrauten Strukturformeln sei, daß es schwierig sei, seine Bedeutung zu begreifen. Dabei übersieht er aber, daß MULLIKEN gar nicht beabsichtigt hat, damit ein Strukturbild zu schaffen, sondern nur eine gewisse formale Analogie in der rechnerischen Behandlung mit einem konjugierten System auszudrücken; seine Formel bleibt nur insofern unvollständig und bedarf eines Kommentars, als lediglich die

⁸⁰⁾ Nach einer neueren Arbeit (C. A. COULSON u. V. A. CRAWFORD, J. chem. Soc. London 1953, 2052) scheint er kleiner zu sein; die von MULLIKEN in seine Rechnung eingesetzten Parameter scheinen einer Korrektur zu bedürfen, die sich in diesem Sinne auswirkt. — Ob sonst noch eine grundsätzliche Kritik an der MULLIKENSCHEN Konzeption zu üben ist, steht noch dahin, braucht daher hier nicht erörtert zu werden, wo es sich nur um die Formelsprache handelt.

⁸¹⁾ G. W. WHELAND, The Theory of Resonance, S. 86; Resonance in organic chemistry, S. 151. Die Kritik, welche WHELAND an der Übertragung der MULLIKENSCHEN Konzeption auf gesättigte Verbindungen als Hyperkonjugation 2. Ordnung übt, welche zu Formeln wie $\text{H}_3\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{H}_3$ führt, erscheint dagegen voll berechtigt, zumal diesbezügliche Rechnungen zu keinem experimentell prüfbareren Ergebnis geführt haben: „We shall be justified in hereafter ignoring this second-order hyperconjugation“.

Wechselwirkung von einem Quasi- π -Elektron aus der Pseudo-Dreifachbindung mit der Doppelbindung in Rechnung gestellt wird. WHELAND stellt nun demgegenüber Formeln auf, welche die Hyperkonjugation durch neuartige Grenzformeln anschaulich machen sollen. Sie muten aber den sie unbefangenen betrachtenden Chemiker zum mindestens nicht weniger fremdartig an als die Formulierung MULLIKENS und sind ohne eine besondere Interpretation auch nicht zu verstehen.

Die abweisende Haltung WHELANDS gegenüber der Formulierung von MULLIKEN wird verständlich, wenn man die Interpretation betrachtet, die er ihnen gibt. Er faßt sie nämlich als eine Grenzformel auf, die in Resonanz mit anderen Grenzformeln stehen soll, die ihm womöglich noch abstruser erscheinen.

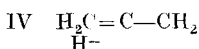
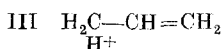
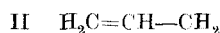
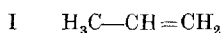
in Analogie zu
$$\text{H}_3\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \quad \text{H}_3\text{C}=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2$$

$$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 \quad \text{H}_2\text{C}=\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2 \quad (\text{oder } \text{H}_2\overset{\times}{\text{C}}\overset{\uparrow}{\text{C}}=\text{CH}-\overset{\downarrow}{\text{C}}\overset{\times}{\text{H}}_2),$$

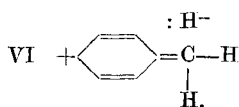
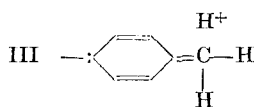
und ähnlich für andere Beispiele. Hierin liegt aber ein Mißverständnis. Denn MULLIKEN will ja seine Formel nicht als Grenzformel gewertet wissen; weil er mit dem 2. Näherungsverfahren rechnet, braucht er eine solche nicht. Man kann eine auf dieses Verfahren zugeschnittene Formulierung nun aber nicht zur Grundlage von Überlegungen machen, deren sich das 1. Näherungsverfahren mit seinen Grenzformeln bedient.

Da nun WHELAND die von ihm konstruierten Grenzformeln auf MULLIKENScher Grundlage nicht zusagen, konstruiert er unabhängig davon neue, die folgendermaßen aussehen⁸²⁾:

Propen



Toluol

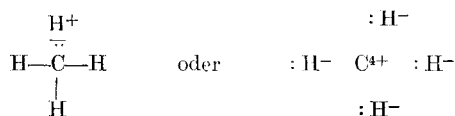


Dabei stellen III und IV lediglich ionische Analoge von II dar.

⁸²⁾ The Theory of Resonance, S. 86, 134, 233, 234; Resonance in organic Chemistry, S. 151-152, 226.

Solche Formelbilder zugrunde legend, spricht WHELAND statt von Hyperkonjugation auch von *no-bond resonance*. Diese muß er aber noch besonders erläutern, um Mißverständnisse zu vermeiden⁸³⁾. „Man darf sich nicht einbilden, daß das Molekül dort, wo in der Formel ein nicht gebundenes Atom steht, besonders leicht in zwei Teile auseinanderbricht“. In den Molekülen selbst sind vielmehr, anders als in den Grenzformeln, die Atome fest aneinander gebunden, weil die klassische Struktur I im Grundzustand des Moleküls weitaus überwiegt. Der „no-bond“-Anteil hat nur zur Folge, daß die in II, III und IV isoliert geschriebenen Atome in ihrer Bindung ein wenig geschwächt sind, und dort, wo in den Formeln II, III und IV Doppelbindungen erscheinen, eine geringfügige Verstärkung stattfindet, so wie analog im Butadien die „Bindung“ zwischen den Endatomen in den Grenzformeln die Doppelbindungen 1–2 und 3–4 gegenüber der klassischen Formel schwächt, die Bindung 2–3 dagegen verstärkt.

Diese unerläßliche besondere Erklärung läßt schon spüren, daß man über die Zweckmäßigkeit einer Formulierung der Hyperkonjugation mit Hilfe von Grenzformeln im Zweifel sein kann. Kommen doch überdies diese Formeln denjenigen Grenzformeln sehr nahe, die WHELAND beim Methan, z. B.



als ein „ridiculous extrem“ bezeichnet hat⁸⁴⁾.

Überdies lassen die WHELANDSchen Formeln im übrigen die Richtung des Hyperkonjugationseffekts, was die Elektronenverschiebung betrifft, offen, während die Rechnung MULLIKENS eindeutig ein geringfügiges Abziehen von Elektronen des „Quasi- π -Elektrons“ aus der CH_3 -Gruppe (bzw. CH_2 -Gruppe) neben der Doppelbindung ergibt. Es kommt dies daher, daß die unpolare Grenzformel II nichts darüber aussagt und man von vornherein nicht wissen kann, ob im Grundzustand des Moleküls der Anteil von III oder von IV überwiegen soll. So sagt beispielsweise bei der Erörterung des Dipolmoments vom Toluol WHELAND⁸⁵⁾ selbst: „Hyperconjugation of the methyl group with the ring may be a significant feature. That is to say, structures of the sort re-

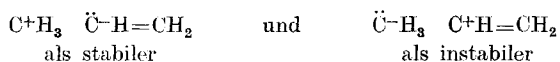
⁸³⁾ Vgl. auch G. W. WHELAND, *Advanced organic chemistry*, S. 503.

⁸⁴⁾ *The Theory of Resonance*, S. 15; *Resonance in organic chemistry*, S. 20

⁸⁵⁾ G. W. WHELAND, *Resonance in organic chemistry*, S. 226.

presented bei III and IV, which are merely ionic analogs of II, may have small weights in resonance. If (Fettdruck nicht in Original) this interpretation is correct, an if the structures III are more important than those like IV, than a small moment in the observe direction could be anticipated“.

Auch in anderen Fällen, so z. B. bei der Erklärung der Richtung, in der sich Säuren an eine Doppelbindung addieren, bleibt es bei einem Abschätzen der „Stabilität“ und damit des „Anteils“ von oft abstrus anmutenden Grenzformeln mit „no-bond resonance“, z. B.⁸⁶⁾



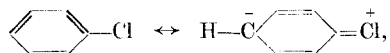
angesehen.

Daraus, sowie aus allem anderen geht hervor, daß eine Berechnung des Hyperkonjugationseffektes auf Grenzformeln als Grundlage nicht möglich ist. Bei der sehr unterschiedlichen Anordnung der Elektronen in den Formeln I—IV herrscht zwischen diesen keine „Resonanz“, und auch sonst bieten sie keine Handhabe, eine Berechnung des Bindungszustandes mit Hilfe eines dem 1. Näherungsverfahren nachgebildeten Rechenverfahren durchzuführen. So bleibt es bei einem Spiel mit Formeln unter Zugrundelegung eines ohne besondere geistige Anstrengung zu begreifenden Schemas. Der Formelschematismus ist hier, zum Schaden des Ansehens der Strukturchemie, in ein Extrem getrieben, das zur Spielerei verleitet und deshalb vermieden werden sollte.

Zu einem solchen Spiel mit Formeln verleitet übrigens überhaupt die Wiedergabe mancher Bindungsverhältnisse durch Eingrenzung zwischen Grenzformeln. Dies gilt zumal für die formelmäßige Darstellung des Doppelbindungscharakters einfacher Bindungen. Wenn man sich vor Augen hält, was damit ausgedrückt werden kann und soll, so ist es letzten Endes eine Zweckmäßigsfrage, auch Geschmacksache, ob man sich einer solchen bildlichen Ausdrucksweise bedienen will oder eine andere vorzieht; es kann jedoch auch das Bestreben, solche Formulierungen zu schaffen, zu ähnlichen abenteuerlich anmutenden Formelbildern führen, wie es hier für die extremen Hyperkonjugationsformeln gezeigt worden ist.

⁸⁶⁾ Resonance in organic chemistry, S. 435. Daß man zur Erklärung der bei der Addition von Säuren geltenden MARKOWNIKOWSchen Regel mit einer wesentlich einfacheren Symbolik auskommen kann, nämlich Andeutung der Elektronenverschiebung durch Pfeile in einer klassischen Strukturformel (WHELAND benutzt diese Symbolik zusätzlich), zeigt z. B. die Darstellung von CH. K. INGOLD in „Structure and mechanism in organic chemistry“, S. 649f.

Schreibt man beispielsweise für das Chlorbenzol die beiden Grenzformeln



so will man damit ausdrücken, daß sich die einsamen Elektronenpaare des Chlors an der Bindung beteiligen, und zwar in dem Sinne, daß sie, übrigens nur in einem recht geringen Ausmaß, in den aromatischen Kern hineingezogen werden, womit eine Abnahme des Momentes der C⁺—Cl-Bindung und eine Verringerung des Abstandes verbunden ist. Im Grunde genommen leistet die ältere Formulierung der englischen Schule, welche die Bindungsverschiebung durch Pfeile andeutet, dasselbe:

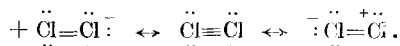


Nur insofern ist die erste Schreibweise der zweiten überlegen, als sie durch Schaffung der Doppelbindung in der Grenzformel den geringeren Abstand C—Cl gegenüber einer normalen einfachen Bindung zum Ausdruck bringt. Ist man sich darüber klar, so ist dazu weiter nichts zu sagen, obwohl die Frage offen bleibt, ob wirklich hier und in anderen Fällen eine Abstandsverkürzung in dem beobachteten Umfange lediglich auf die Mesomerie zurückzuführen ist.

Nun ist aber auch versucht worden, den Bindungszustand zwischen den zwei Chloratomen im Chlormolekül auf entsprechende Weise formelmäßig auszudrücken. Wenn man, wie gewöhnlich, eine einfache (σ -) Bindung zwischen beide schreibt: $:\overset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}-\overset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}:$, so trägt man dem Umstand, daß irgendwie auch die einsamen Elektronenpaare mitwirken, nicht Rechnung, genau so, wie dies auch bei der Formel H—Cl für den Chlorwasserstoff der Fall ist. Daß diese in beiden Fällen nicht unbeteiligt sind, ist eigentlich eine Selbstverständlichkeit, jedenfalls für den, der die Bindungsverhältnisse in einem Molekül nicht schematisch additiv zu betrachten gewohnt ist. Aber weil sich die Abstände H—Cl wie auch C—Cl mit vorzüglicher Annäherung additiv aus den Atomradien für H, Cl und C, wie sie sich durch Halbierung der Abstände H—H, Cl—Cl und C—C ergeben, berechnen lassen, hat man sich über diese Mitbeteiligung der nicht zum Bindungspaar gehörenden Elektronen im allgemeinen keine Gedanken gemacht. Als nun die Kraftkonstanten im Chlormolekül sich als wesentlich größer erwiesen als für durch andere σ -Bindungen verknüpften Atome, hat man⁸⁷⁾ sich daran erinnert und,

⁸⁷⁾ J. GOUBEAU, Z. angew. Chem. **69**, 80 (1957).

auf die Größe der Kraftkonstanten und der daraus hergeleiteten „Bindungsordnung“ (siehe Abschnitt IV) sich stützend, eine Formel mit dreifacher Bindung neben polaren Formeln mit Doppelbindung als Grenzformeln für das Chlormolekül aufgestellt:



Diese Gruppe von Formeln sollen den Bindungszustand im Chlormolekül „beschreiben“ oder, besser gesagt „umschreiben“. Dabei sagen sie in Wirklichkeit nichts anders aus, als daß die einsamen Elektronenpaare beim Zustandekommen der Bindung mitspielen. Hier bringen aber die „mehrfachen“ Bindungen keine Abstandsverkürzung zum Ausdruck — diese liegt ja nicht vor —, sondern lediglich eine Vergrößerung der Kraftkonstanten (darauf, daß eine daraus hergeleitete Bindungsordnung eine Fiktion ist, ist im Abschnitt IV hingewiesen worden). Hinsichtlich der Kraftkonstanten „befriedigen“ also die Grenzformeln, hinsichtlich des Abstandes nicht!

Mit der Beteiligung der einsamen Elektronenpaare an der Bindung im Chlormolekül beschäftigt sich vom Standpunkt der „molecular orbital“ Behandlungsweise aus MULLIKEN⁸⁸⁾ in der gleichen Weise wie bei den in Abschnitt IV wiedergegebenen Beschreibung der Elektronenzustände im N₂, CO und NO. Auf die „Valence-bond“-Theorie nur hinweisend⁸⁹⁾, faßt er sein Ergebnis im Hinblick auf diese so zusammen, daß danach die Bindung im Chlormolekül 10 % triple-, 5 % quintuple (!)- oder 20 % double-bond-character besitzt. Die Nebeneinanderstellung dieser Zahlen, besonders der Hinweis auf den Charakter einer fünffachen Bindung, der selbst dem eingefleischtesten Valence-Bond-Theoretiker zu abenteuerlich vorkommen dürfte, zeigt den rein formalen Schematismus, der dieser den Schein einer Meßbarkeit des Bindungszustandes vortäuschenden Ausdrucksweise nebst Formulierung zugrunde liegt. Gemeint ist letztlich damit, daß bei der Beschreibung des Bindungszustandes nicht nur die s- und p-, sondern auch die d-Niveaus berücksichtigt werden. In den Formeln erkennt man dies daran, daß sie der Oktettregel nicht gehorchen, indem die oben gegebenen Formeln die Ausbildung von Dezetten, eine Formel mit fünffacher Bindung, $:\text{Cl}\equiv\equiv\text{Cl}:$, die Ausbildung eines Dodozetts verlangen. Das ist der wahre Kern des Problems, der sich aus MULLIKENS Arbeit ergibt, aber durch den übertriebenen Formelschematismus, der zu einer wirklichen Lösung unfähig ist, verdeckt wird. Er ist zwar in den Formeln implizite enthalten,

⁸⁸⁾ R. S. MULLIKEN, J. Amer. chem. Soc. 77, 884 (1955).

⁸⁹⁾ A. a. O., S. 886.

und insofern sind diese nicht direkt falsch, aber sie müssen durch eine zusätzlich zu gebende Interpretation erläutert werden, welche die durch sie angestrebte Vereinfachung illusorisch macht; überdies spiegeln sie stets nur eine Seite des Problems, im gewählten Beispiel das der Kraftkonstanten, wider und sind daher als Grundlage quantitativer Betrachtungen unbrauchbar.

Für das wissenschaftliche Denken bedeutet ein solcher Schematismus aber eine ernste Gefahr, weil er einen Fortschritt in der Wissenschaft durch seine Formelbilder vorspiegelt, der dadurch in Wirklichkeit gar nicht gewonnen ist und auch nicht zu gewinnen ist.

Tübingen, Pharmazeutisch-chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. April 1957.