

## Über die Grenzen einer sinnvollen Anwendung des Mesomerie- und des Resonanzbegriffes

Von WALTER HÜCKEL

### Inhaltsübersicht

Das Verhältnis der „klassischen“ zu einer „erweiterten“ Mesomerie- oder Resonanzlehre wird dargelegt. Es wird gezeigt, welche engen Grenzen einer sinnvollen Anwendung der letzteren gezogen sind, und welchen Sinn man den von ihr benutzten vermeintlichen Grenzformeln zu unterlegen hat. Die Wertlosigkeit von Versuchen, den Begriff Resonanzhybrid für das Geschehen bei chemischen Reaktionen, die über die Vorgänge zwischen einfachsten Atomen und zwei-atomigen Molekülen hinausgehen, wird dargelegt.

---

### 1. Grenzstrukturen

Der Begriff „Grenzstruktur“ dient bei Mesomerie als Ausgangspunkt für die Berechnung von Mesomerieenergien und Elektronenverteilungen nach der valence-bond (V. B.)-Methode. Da diese sich eines mathematischen Verfahrens bedient, das eine formale Analogie zur Behandlung gekoppelter resonanzfähiger Systeme besitzt, spricht man auch von Resonanz statt Mesomerie. Die reale Struktur, die in ihrer Elektronenverteilung zwischen den fiktiven Grenzformeln liegt, bezeichnet man als Resonanzhybrid. Diese Rechenmethode bietet den Vorteil, in ihren Ansätzen anschaulich zu sein, denn der Formalismus der von ihr benutzten Grenzformeln entspricht weitgehend dem Formalismus der klassischen Strukturlehre. Auf diesen ist man freilich bei Berechnungen nicht unbedingt angewiesen, denn die molecular orbital-Theorie (LCAO- = linear combination of atomic orbitals- Methode) ermöglicht eine andere mathematische Behandlung, ohne dafür fiktive Grenzstrukturen zu benötigen; sie kennt daher auch nicht den Begriff Resonanzhybrid.

In der klassischen Mesomerielehre werden nach der einen wie der anderen Methode die starken gegenseitigen Beeinflussungen von Bindungen erfaßt, die, falls die Moleküle in den Grenzstrukturen auftreten würden, dort herrschen und dadurch die Elektronenverteilung unter Energiegewinn, Mesomerie- oder Resonanzenergie genannt, verändern müßten. Es sind dies Bindungssysteme mit  $\pi$ -Elektronen: Konjugierte Doppelbindungen, aroma-

tische und pseudoaromatische Systeme und gegebenenfalls einsame Elektronenpaare in ungesättigten Systemen. Die fiktiven Grenzstrukturen erfüllen hierbei fast durchweg die Forderungen, die an die Aufstellung einer klassischen Strukturformel zu stellen sind, erforderlichenfalls mit einigen einschränkenden oder ergänzenden Zusätzen. Wenn sie auch keinen Realitäten entsprechen, so geht doch deswegen ihre faktische Bedeutung etwas über die eines Ansatzes zur Rechnung bei der V. B.-Methode hinaus.

Sie bleiben „Reaktionsformeln“, welche die Reaktionsmöglichkeiten der realen Struktur erkennen lassen. Sie gestatten jedoch nicht, zwischen den verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten zu entscheiden, jedenfalls nicht ohne zusätzliche Annahmen, die dem Begriff der Mesomerie oder Resonanz wesensfremd sind. Aber die Bedeutung als Reaktionsformeln bleibt deswegen doch erhalten, wenn Rechnungen nicht durchführbar sind, wie beim Anion des Acetessigesters mit seiner O<sup>-</sup>- und C<sup>-</sup>-Grenzstruktur.

Solche Fälle verschiedenartiger Reaktionsfähigkeit, die mit einer Formel nicht zu erklären waren, sind es denn auch gewesen, die den experimentierenden Chemiker zum Mesomeriebegriff hingeführt haben, teilweise im Verein mit auffallenden physikalischen Eigenschaften mesomerer Verbindungen. So ist es denn nur zu verständlich, wenn ein mathematisches Verfahren, welches sich der Grenzstrukturen bedient, von chemischer Seite als das nächstliegende erscheint.

Den darauf gegründeten strukturellen Formalismus eines Rechenverfahrens der klassischen Mesomerielehre hat man nun als „Resonanztheorie“ in einer „verallgemeinerten“ Mesomerielehre zum Ausgangs- und Angelpunkt gemacht. Sie geht darauf hinaus, universell die Sprache der Resonanztheorie und ihre Versinnbildlichung durch fiktive Grenzformeln in die Chemie einzuführen. Nach der praktischen Durchführbarkeit einer näherungsweise Berechnung von Elektronenverteilung und Energien auf dieser Grundlage wird dabei nicht mehr gefragt. Keine der klassischen Strukturformeln erscheint danach im Grunde genommen richtig, sondern als „Resonanzhybrid“ jede von ihnen einer mehr oder weniger großen Korrektur bedürftig. Über deren Art sollen die Grenzformeln Auskunft geben.

Speziell für die organische Chemie ist dieser Gedanke konsequent in dem Werke „Resonance in organic chemistry“ von WHELAND<sup>1)</sup> durchzuführen versucht worden.

Eine Unterscheidung zwischen klassischer Mesomerie der  $\pi$ -Elektronensysteme und einer „erweiterten“ Mesomerielehre, bei der versucht wird, die Mesomerielehre beispielsweise auch auf gesättigte Verbindungen anzuwen-

---

<sup>1)</sup> G. W. WHELAND, Resonance in organic chemistry. J. Wiley and Sons, Inc. New York; Chapman and Hall, Ltd. London 1955.

den, macht bei seiner ganzen Einstellung, eine universale Theorie zu bieten, das Werk nicht — ein Vorläufer hieß geradezu „The theory of resonance“<sup>2)</sup>. Beide werden von Anfang an nebeneinander behandelt, ungeachtet der Frage, ob das Näherungsverfahren der V. B.-Methode mit den Grenzformeln als Ausgangspunkt praktisch durchführbar ist oder nicht. So hat allgemein ein „Resonanzhybrid“ an Stelle einer klassischen Struktur zu treten, und die „Resonanz“ erscheint als ein alle Bindungsfragen beherrschendes Prinzip in der Chemie.

Nirgends wird die Leistungsfähigkeit der Resonanztheorie kritisch unter die Lupe genommen, wenn sich auch hier und da Andeutungen in dieser Richtung finden. Eine solche Kritik erscheint aber unbedingt nötig, weil vielfach die Darstellungsweise der Resonanztheorie, kritiklos übernommen, als „Erklärung“ von Tatsachen gewertet wird, die keinesfalls als „geklärt“ gelten können. Es handelt sich darum, klar zu erkennen, wo zur Berechnung der Bindungsverhältnisse andere Methoden eingeschlagen werden müssen, aber die Resonanztheorie mit ihrem Formalismus durch Scheinerklärungen den Fortschritt weisenden Weg versperrt.

Das Werk von WHELAND<sup>1)</sup> mit seinen Gedankengängen bietet nun einen Leitfaden, mittels dessen man zu dieser Erkenntnis gelangen kann. Seine kritische Analyse, ergänzt durch Erörterung einiger von anderer Seite entwickelter Vorstellungen, liefert den Schlüssel zum „Verständnis“ der Resonanztheorie, d. h. der Leistungsfähigkeit des in ihr steckenden Formalismus wie der Bedenklichkeiten, diesen zwar konsequent, aber stur, anzuwenden.

## 2. Die verallgemeinerte Mesomerielehre

Die Didaktik des WHELANDSchen Werkes macht, wie gesagt, keinen Unterschied zwischen einer „klassischen“ und „verallgemeinerten“ bzw. erweiterten Mesomerielehre. Sie geht letzten Endes auf L. PAULING zurück, der diesen Unterschied ebenfalls nicht zu kennen scheint. Es sind aber Beobachtungen an Verbindungen mit  $\pi$ -Elektronensystemen gemacht worden, die zum Mesomeriebegriff hingeleitet haben, und für diese stellt sie auch einen Fortschritt gegenüber der klassischen, starren Strukturtheorie dar. Schon früher waren bei ihr Versuche, die Schranken der ihr zugrunde liegenden Vorstellungen zu durchbrechen, unternommen worden. Die sogenannten „Oscillationshypothese“ KEKULÉS beim Benzol, THIELES Lehre von den Partialvalenzen, die Valenzzersplitterungshypothese von H. KAUFFMANN bei den organischen Farbstoffen sind Beispiele dafür. Die hierbei entwickelten Vorstellungen mußten freilich bei der Unmöglichkeit, sie damals physikalisch zu begründen, unvollkommen bleiben, ebenso feinere Ausgestaltungen

---

<sup>2)</sup> New York, J. Wiley and Sons, 5. Aufl. 1949.

einer „Valenztautomerie“ von WIELAND, WEITZ und ARNDT, da noch nicht die Quantentheorie der chemischen Bindung zur Verfügung stand. Dagegen lag kein Grund vor, für gesättigte Verbindungen neue Vorstellungen von der Struktur zu entwickeln, zumal man sich schon lange darüber klar war, daß der alles einende „Valenzstrich“ in den Formeln nur im Grenzfall eine gleichmäßige Verteilung der Elektronen auf die durch ihn verbundenen Atome bedeutete, vielmehr im allgemeinen auch eine mehr oder weniger unsymmetrische mit einer Polarität der Bindung darstellen konnte. Diese tritt aber im Formelbild nicht in Erscheinung. WHELAND sieht hierin ein Versagen der klassischen Strukturlehre, das er mit der „Resonanztheorie“ in analoger Weise zu beseitigen sucht wie bei den  $\pi$ -Elektronensystemen.

WHELAND geht sachgemäß vom Versagen der klassischen Strukturformeln beim Benzol aus, und erläutert, ohne sich bei der historischen Entwicklung des Problems aufzuhalten, an Hand der KEKULÉschen Benzolformel schon auf S. 12 den Begriff „Resonanzhybrid“. Die bildliche Näherung durch Grenzformeln steht dabei so im Vordergrund der Darstellung, daß man sie von vornherein überzubewerten geneigt ist, nicht zum wenigsten wegen ihrer Anschaulichkeit. Sonst wird an dieser Stelle nämlich nur gesagt, daß Resonanz und Resonanzhybrid „einfache Folgerungen aus den grundlegenden Gleichungen der Quantenmechanik sind“. So wird nicht klar, daß es sich dabei nur um ein auf dieser Grundlage beruhendes Näherungsverfahren zur Energieberechnung handelt, das erst später (S. 25) als solches hingestellt und dann zunächst (bis S. 57) als einzige Rechenmethode erscheint. Da deren Prinzip an dieser Stelle vorläufig noch nicht erörtert werden kann, ist eine Begründung der Richtlinien für die Aufstellung von Grenzformeln nur zum Teil möglich. Freilich, am Beispiel des Benzols wird eindringlich auseinandergesetzt, welche „Vorstellungen“ man mit den fiktiven Grenzformeln zu verbinden hat und welche nicht.

Bei der Erörterung der Richtlinien für Grenzformeln tritt nun die Forderung auf, daß sie sinnvoll nur für Formeln mit gleichen oder nahezu gleichen Atomlagen ist, welche Strukturen mit nicht sehr unterschiedlichen Energien entsprechen. Als abschreckendes Beispiel für unvernünftige Konstruktionen führt er polare Formeln für das Methan an, die er, wie die „Grenzformel“



$\text{H}^- \text{C}^{++++} \text{H}^-$  als „ridiculous extrem“ bezeichnet, womit er einen



übertriebenen schematischen Formalismus ad absurdum führen will<sup>3)</sup>.

<sup>3)</sup> Es erinnert dieses Lächerlichmachen an die Art und Weise, wie F. WÖHLER einst die Übertreibungen der Substitutionstheorie ad absurdum geführt hat. S. C. H. WINDLER, Ann. Chem. Pharm. **33**, 308 (1840).

Eine solche Formel sei, vom Standpunkt der klassischen Strukturlehre aus gesehen, unvernünftig, die Struktur deshalb sicherlich instabil und könne deswegen keine nennenswerten Beiträge zur Struktur liefern. Doch liegt gerade bei der Wahl dieses Beispiels ein Gedankensprung zugrunde, wie sich später bei der Erörterung anderer partiell ionischer Strukturen zeigt.

Der Gedankensprung liegt in der Anwendung der Idee der Grenzformeln auf gesättigte Verbindungen und damit des Begriffes Resonanzhybrid auf diese, obwohl hier die klassischen Strukturformeln, anders als beim Benzol, als durchaus brauchbar anzusehen sind. Daß diese gleichwohl als nicht restlos befriedigend einer Ergänzung bedürftig seien, ergibt sich aus der Überlegung, daß die Valenzbindestriche der Polarität von Bindungen keine Rechnung tragen, also die Elektronenverteilung nicht exakt wiedergeben. Diesem Mangel soll durch die Aufstellung von fiktiven heteropolaren Grenzformeln abgeholfen werden. Grad und manchmal auch Richtung der Polarität bleiben dabei offen. Nicht der überspitzte Formalismus einer heteropolaren Methanformel, der an sich lächerlich ist, ist das wesentlich Neuartige an WHELANDS Beispiel, sondern der Gedanke, man könne den Bindungszustand einer gewöhnlichen Einfachbindung gewissermaßen „selbstverständlich“ ebenso zwischen polar und unpolar eingrenzen mit einer bestimmten „Beteiligung“ der entsprechenden Formeln wie den Bindungszustand des Benzols zwischen den fiktiven beiden energiegleichen Cyclohexatrienformeln.

Logischerweise dürfte man aber dann nicht den fast unpolaren Bindungszustand im Methan mit dessen heteropolarer Formulierung vergleichen, sondern müßte WHELANDS Formel mit dem 4fach positiv geladenen Kohlen-



stoff eine solche mit 4fach negativ geladenen  $\text{H}^+ \text{C}^{----} \text{H}^+$  gegen-



überstellen und diese beiden polaren Formeln zum Resonanzhybrid kombinieren. Wenn man keinen erheblichen Energieunterschied zwischen beiden postuliert, kommt, ohne daß man „rechnet“, das richtige Resultat einer sehr geringen Polarität der C—H-Bindung im Methan heraus, ungeachtet dessen, in welchem Betrage sie am Grundzustand „beteiligt“ sind. Ohne zunächst die Idee, die Polarität von Bindungen als Resonanzhybrid von polaren Grenzformeln aufzufassen, zu kritisieren — das wird weiter unten geschehen — soll, sie vorläufig als zulässig akzeptierend, den Gedankengängen von WHELAND gefolgt werden.

Die polare Grenzformel für das Methan, die WHELAND als lächerliches Extrem bezeichnet, soll an dieser Stelle nur als Beispiel dafür dienen, was für Grenzformeln es sind, die man, als vom Standpunkt der klassischen Struktur-

lehre aus unvernünftig, weil zu energiereich, nicht in Betracht zu ziehen habe. Anschließend legt er sich bedachtsamer die allgemein wichtige Frage vor, wie relative Stabilitäten von Strukturen gegeneinander abgeschätzt werden können. Er glaubt, daß es dafür keine allgemein gültigen Regeln gibt: „It is doubtful that any completely general and completely rigorous criteria of this sort is possible“ — aber, so behauptet er gleichwohl: „but the necessary decisions can usually be made without difficulty“. Dem Nachsatz folgend, macht er sich die Entscheidung verhältnismäßig leicht: Je unvernünftiger eine Struktur auf Grund der klassischen Strukturlehre erscheint, desto weniger stabil ist sie und desto geringere Bedeutung hat die für die Resonanz.

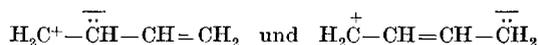
Für eine objektivere Beurteilung gibt er im einzelnen noch einige Ratsschläge:

- a) Höchstens 2 Elektronen am Wasserstoff, 8 für Elemente der 1. Periode;
- b) Abzählen der Bindungen in den verschiedenen Strukturen; je größer deren Zahl, desto größer die Stabilität;
- c) Bei gleicher Zahl der Bindungen entspricht die Formel mit geringerer Zahl formaler Ladungen der größeren Stabilität — aber —, und damit macht er eigentlich jede objektive Beurteilung zunichte:
- d) Ein Resonanzhybrid kann auch einen Beitrag von einer extrem instabilen Struktur enthalten, der nicht immer vernachlässigt werden darf. Als Beispiel führt er (S. 23) Ionenstrukturen des Butadiens an, die ganz den vorher für das Methan verworfenen entsprechen:



„As should be apparent from the above examples, a resonance hybrid may receive a significant contribution from even extremely unstable structure“.

Nach WHELANDS Meinung sind solche Strukturen für das Verständnis der Dipolmomente erforderlich, aber er kommt bei deren Behandlung später auf die Ionenstruktur speziell des Butadiens nicht mehr zurück. Die an anderer Stelle (S. 68, S. 458) gegebenen polaren Strukturen des Butadiens, die der klassischen Mesomerielehre entsprechen:



haben damit nichts zu tun.

Die S. 23 gegebenen Ionenstrukturen des Butadiens sollen die Energie der normalen Struktur um 50—100 kcal übertreffen. Es wird nichts darüber ge-

sagt, worauf sich diese Abschätzung gründet, noch wie überhaupt eine solche möglich ist.

Qualitative Überlegungen über das „Gewicht“ von Strukturen nach a)–c) sind, wie das Beispiel der Ionenstrukturen des Butadiens zeigt, nicht „usually“ ausreichend, wie man nach WHELAND meinen möchte, sondern „only in special cases“, wenn man sich nicht an die Fälle der klassischen Mesomerie hält. In diesen sind nämlich die aus dem Experiment abgeleiteten Grenzformeln zugleich Reaktionsformeln, welche durchweg den Forderungen der klassischen Strukturlehre entsprechen, also „vernünftig“ sind. Sobald man aber zur erweiterten Mesomerielehre übergeht, ist man genötigt, nicht nur vernünftige, sondern auch unvernünftige Strukturen von extremer Energie als beteiligt am Hybrid anzunehmen, wie bei Ionenstrukturen des Butadiens oder auch des Mothans. Für solche formal leicht konstruierbaren Strukturen muß erst festgestellt werden, ob sie sich nach der V. B.-Methode in einer Weise so überlagern lassen, daß eine brauchbare Näherung herauskommt.

Der somit für die Brauchbarkeit der Ionenstrukturen als Grenzstrukturen grundlegend wichtigen Frage geht dann WHELAND nach, nachdem er die Elektronenpaarbindungen behandelt und zumal am Wasserstoffmolekül die Rolle der Resonanz erläutert hat. Für letzteres Beispiel führt er ergänzend aus (S. 47), daß man das Näherungsverfahren der Linearkombination von Wellenfunktionen auch durchführen kann, wenn man als Grenzstrukturen nicht nur  $H-H$ , sondern zusätzlich noch  $H^+ H^-$  und  $H^- H^+$  zugrunde legt. Bei der an dieser Stelle lediglich qualitativ durchgeführten Betrachtung bringt dies seiner eigenen Ansicht nach gegenüber der klassischen Formel nichts grundsätzlich Neues: „There would then no longer any advantage in considering the substance as a hybrid of structures, and then the resulting description of the molecule would be in rather better agreement with the conventional chemical significance of the word „structure“.

Erst sehr viel später (S. 641–642) erfährt der Leser, was es quantitativ mit der Einführung der Ionenstruktur beim Wasserstoffmolekül als Grenzstruktur auf sich hat: Die Berechnung der Bindungsenergie, die ohne deren Zuhilfenahme etwa 80% der Bindungsenergie ergibt, läßt sich jetzt auf 85% ihres Wertes herauffreiben. Die Beziehung dieser Näherungsrechnung zur molecular orbital treatment of hydrogen wird noch etwas später (S. 657 bis 659) behandelt.

Mit Ausnahme dieses einen Beispiels bleibt WHELAND aber notgedrungen in formaler qualitativer Betrachtung stecken. So vertritt er (S. 47) die Meinung, man könne in ganz ähnlicher Weise wie das Molekül des Wasserstoffs auch dasjenige des gasförmigen Natriumchlorids und des Fluorwasserstoffs behandeln. Wie genau man hier den wahren Zustand durch Überlage-

rung von heteropolarer und unpolarer Struktur als Grenzstrukturen energetisch oder in seiner Elektronenverteilung annähern kann, darauf wird nicht eingegangen. Erst später (S. 57f.) wird dafür die molecular orbital Methode in Anspruch genommen, welche keine Grenzformeln zum Ausgangspunkt und keine formalen Beziehungen zu Resonanzvorgängen hat.

Der V. B.-Methode und dem von ihr benutzten „Resonanz“-Rechenverfahren sind bei der Behandlung von aus heteropolarer und unpolarer Struktur konstruierten Resonanzhybriden unüberwindliche Schranken gesetzt. Eine Berechnung des Absolutwertes der Bindungsenergie, die beim Wasserstoffmolekül noch annähernd auf dieser Grundlage möglich ist, kann in komplizierteren Fällen, wenn sie auch prinzipiell denkbar ist, nicht durchgeführt werden. Nicht einmal ist ein Vergleich des wahren Energieinhalts einer Verbindung mit den hypothetischen Energien der heteropolaren und unpolaren Struktur in der Weise möglich, wie es beim Benzol mit den Energien der KÉKULÉ- und DEWAR-Strukturen geschehen kann, wo man eine Mesomerie- oder Resonanzenergie aus den Wechselwirkungsenergien der  $\pi$ -Elektronen zu berechnen vermag.

Das geht bei der erweiterten Mesomerielehre deswegen nicht an, weil sich die Energien solcher Strukturen auch nicht näherungsweise abschätzen lassen. Deswegen führt eine Auffassung, nach welcher an einer polaren Bindung Ionen- und kovalente Struktur in bestimmten — richtiger unbestimmten! — Beträgen beteiligt sein sollen, nicht über die früher schon benutzte Ausdrucksweise hinaus, nach der sich eine Bindung aus Elektrovalenz und Kovalenz zusammensetzt.

WHELAND verkennt denn auch nicht die Schwierigkeiten, die einer Anwendung der V. B.-Methode als Näherungsverfahren entgegenstehen und beurteilt sie sachlich richtig. Doch kann er sich nicht zu der Überzeugung durchringen, daß derartige Schwierigkeiten letztlich im Versagen der Konzeption der Resonanz für Berechnungen von Elektronenverteilungen und Energien in homöopolaren Bindungen bedeuten. Seine diesbezüglichen Angaben beschränken sich daher auf ungefähre Behauptungen, so beispielsweise beim Fluorwasserstoff, wo es S. 44 heißt: „Possibly the two structures ( $H^+ F^- H - F$ ) are of about equal importance“; aber es wird nicht gesagt, wieso die Resonanztheorie auf eine ungefähr gleiche Beteiligung als Ergebnis einer Linearkombination der Wellenfunktion führt.

Die Energien der beiden Grenzstrukturen lassen sich eben nicht berechnen. Das heteropolare Modell müßte bei dem realen Atomabstand in HF mit 0,92 Å wesentlich kleiner sein als der Radius des Fluorions 1,33 Å, also kann man, weil für Grenzstrukturen nahezu gleiche Abstände zu fordern sind, die Energie eines heteropolaren  $H^+F^-$ -Moleküls nicht aus COULOMBScher Anziehung und einer Abstoßungsfunktion berechnen. Gegen einen Berechnungs-

versuch auf dieser Grundlage läßt sich freilich einwenden, daß die ionische Grenzstruktur nur eine fiktive sei, und deswegen dürfe es genügen, in ihr schlechthin ein negativ geladenes Fluor ohne Rücksicht auf die Raumerfüllung einzusetzen. Aber dann bleibt es immer noch unerfindlich, wie man zur Energie eines unpolaren Gebildes  $H-F$  gelangen sollte. Man kann sich daher die Frage vorlegen, ob es nicht vernünftiger ist, von  $H^+F^-$  und  $H^-F^+$  als Grenzstrukturen auszugehen, zwischen denen der reale Zustand von  $HF$  liegen muß (siehe dazu weiter unten).

Wenn also zweifellos heteropolare und unpolare Struktur kein geeigneter Ausgangspunkt zur wellenmechanischen Behandlung des Fluorwasserstoffmoleküls sind, so ist eine solche doch auf andere Weise zu meistern. Dies ist mit dem Näherungsverfahren der molecular orbital-Methode möglich. Daß diese neben die Resonanztheorie treten kann, zeigt WHELAND zwar ab S. 57 am Beispiel des Wasserstoffs sowie ungesättigter und aromatischer Verbindungen. Doch aus seiner knappen Darstellung wird nicht ersichtlich, daß dieses andere wellenmechanische Näherungsverfahren, das von weniger formalen Voraussetzungen ausgeht als die Resonanztheorie mit ihren wie Scheuklappen wirkenden Grenzstrukturen, im ganzen universeller und leistungsfähiger ist. So gestattet es, anders als letzteres, die Elektronenverteilung im Fluorwasserstoffmolekül und damit auch dessen Dipolmoment mit guter Näherung zu berechnen.<sup>4)</sup>

Es ist gerade das Dipolmoment einer der Gründe für die Aufstellung heteropolarer Grenzstrukturen, das, schon früh (S. 23) erwähnt, gerade im Anschluß an die Struktur des Fluorwasserstoffs vom Standpunkt der Resonanztheorie aus („from this point of view“) später verständlich gemacht werden soll. Aber wie sieht die Einlösung dieses Versprechens dann aus (S. 204)?

Unter Hinweis auf die Resonanzstrukturen des Chlorwasserstoffs  $H-Cl \leftrightarrow H^+Cl^- \leftrightarrow H^-Cl^+$  — hier wird die entgegengesetzt polare Struktur mit einbezogen — muß WHELAND zugeben:

„It has not yet been possible to develop a satisfactory quantitative theory of bonds moments on the above basis, since, in attempt to do so, several difficulties arise, which have so far not been resolved“. Das ist das Eingeständnis der völligen Unzulänglichkeit der Resonanztheorie auf diesem Gebiet.

Um nun doch eine Angabe über die Polarität von Bindungen, beispielsweise in den Halogenwasserstoffen, machen zu können, wird das Versagen der Resonanztheorie durch ein die experimentellen Werte der Dipolmomente benutzendes Rechenverfahren verschleiert, das nicht das geringste mit einer

---

<sup>4)</sup> R. F. W. BAKER u. G. A. JONES, *Canad. Journ. of Chemistry* **41**, 2252 (1963).

Theorie zu tun hat. Nach PAULING werden daraus die Prozente „Ionencharakter“ berechnet, die durch den Quotienten aus gemessenem Dipolmoment  $\mu$  und dem theoretischen für die heteropolare Formel bei gleichem Atomabstand  $a$ , das  $a$  4,8 e. s. c.  $\text{cm}^{-1}$  ist, definiert werden:

$$\% \text{ Ionencharakter} = \mu \cdot 100 : a \cdot 4,8 \cdot 10^{-10}.$$

Selbstverständlich kann man die so erhaltenen, an sich vernünftig definierten Quotienten für die verschiedenen Halogenwasserstoffe miteinander vergleichen. Auf diese Weise ist auch, was allerdings nicht ausdrücklich gesagt wird, das „Resultat“ (S. 44) erhalten worden, wonach in HF möglicherweise die beiden Strukturen  $\text{H}-\text{F}$  und  $\text{H}^+\text{F}^-$  ungefähr das gleiche Gewicht besitzen sollen. Wenn WHELAND anschließend über die Werte des „prozentualen Ionencharakters“ sagt: „This conclusion is not unreasonable, but obviously it must be regarded only as the roughest sort of approximation“, so geht er an dem Kern der Sache insofern vorbei, als gar kein theoretischer Schluß vorliegt, auf Grund dessen man das Zustandekommen der Dipolmomente versteht, vielmehr nur eine mathematische Definition vorliegt.

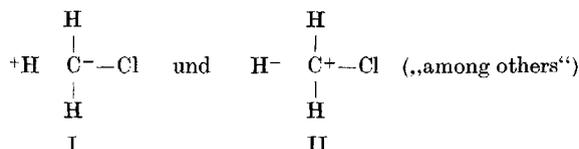
Nicht, daß das Resultat einer theoretischen Schlußfolgerung nur eine grobe Näherung sei, ist zu bemängeln; es ist ja nicht das Ergebnis des von der Resonanztheorie benutzten Näherungsverfahrens, sondern einer einfachen mathematischen Operation mit exakt gemessenen physikalischen Größen, welche nicht das geringste mit dem mathematischen Verfahren der Resonanztheorie zu tun hat. In bezug auf dieses stellt es überhaupt keine Näherung dar, weder eine gute noch eine schlechte. Der Zusammenhang mit diesem ist nicht ursächlich, sondern besteht lediglich in der Benutzung der Sprache der Resonanztheorie, insofern von einer „Beteiligung von Strukturen“ die Rede ist; diese wird aber nicht etwa durch eine Linearkombination von Wellenfunktionen ermittelt.

Vom wissenschaftlichen Standpunkt aus gesehen ist diese Ausdrucksweise wertlos, denn daß die Elektronenverteilung in einer Struktur mit nicht streng homöopolarer Bindung irgendwo zwischen heteropolarer und unpolarer Bindung liegen muß, ist ebenso eine Selbstverständlichkeit wie das Faktum, daß sie auch zwischen den beiden entgegengesetzt polaren Extremen liegt. In diesem Zusammenhang mag bemerkt werden, daß der von KOSSEL geprägte Ausdruck „homöopolar“ von  $\delta\mu\omicron\iota\sigma$  ähnlich, nicht von  $\delta\mu\sigma$  gleich, die Möglichkeit einer Bindungspolarität einschließt, was bei dem aus der angelsächsischen Literatur stammenden Ausdruck „kovalent“ nicht der Fall ist, wo das Wort in keiner Beziehung zu einer eventuellen Polarität steht.

Ist es schon nicht sinnvoll, bei homöopolaren Bindungen von Resonanzhybriden zu sprechen, so ist die Meinung erst recht bedenklich, man habe „deren Bindungsproblematik“ mit der Ansicht gelöst, es bestehe „Mesome-

rie“ zwischen kovalenter und Ionenbindung. Wird doch diese Ausdrucksweise nur deswegen gewählt, um Mesomerie (oder Resonanz) als „Begriff“ universell anwenden zu können, indem man allgemein einer Struktur fiktive Grenzformeln „aufzwingt“.

Freilich glaubt WHELAND, die bislang als rein klassischen Effekt behandelte Polarisation mit der Resonanztheorie genauer umschreiben zu können als bisher. Er schreibt dazu als Beispiel die partiell ionischen Strukturen für Methylchlorid (S. 215—216):



Nach längeren Erörterungen liest er aber aus ihnen nur heraus: „the carbon hydrogen bond is polarized by the carbon-chlorine moment“, das ist aber lediglich eine selbstverständliche gegenseitige Beeinflussung von Bindungen. Darüber hinaus zieht er allerdings weiter nur den Schluß, daß infolge des Überwiegens der Struktur I bei insgesamt geringem Gewicht der beiden Strukturen I und II das H-Atom in  $\text{CH}_3\text{Cl}$  etwas positiver sei als im Methan. Dabei bleibt jedoch wie dort die Richtung der Polarität  $\text{H}^+ \rightarrow -\text{C}$  oder  $\text{H}^- \leftarrow \text{C}^+$  unbestimmt. Übrigens ist der Schluß WHELANDS, daß Struktur I überwiegen müsse, keineswegs bindend, weil er dafür als Grund nur die verhältnismäßig positive Natur des Kohlenstoffs in der C—Cl-Bindung anführen kann<sup>5)</sup>. Dies hat, wenn man das gesamte Elektronensystem des Moleküls ins Auge faßt, gar nicht zwingend die postulierte Rückwirkung auf die C—H-Bindung. Die Resonanzvorstellung ist hier bei der Behandlung von Wirkungen der Elektronen, die sich in Bindungen am gleichen Atom befinden, machtlos und führt nicht über die klassische Beschreibung der Polarisation hinaus.

### 3. No-bond resonance; Hyperkonjugation

Das Bestreben, ohne Zwang Sprache und Formulierung der Resonanztheorie oder den Mesomeriebegriff anzuwenden, findet sich bei vermeintlichen Resonanzhybriden mit sogenannten „no-bond structure“ als Grenzformeln. Diese gehören zweifellos zu den „unvernünftigen“ Strukturen. Auf sie ist man durch das in der molecular orbital-Theorie gebräuchliche Rechenverfahren gelangt, das man erst nachträglich durch besondere Formelbilder, die für die Rechnung nicht benötigt werden, hat geglaubt veranschaulichen

<sup>5)</sup> Von einer acidifizierenden Wirkung des Chlors auf den Wasserstoff am gleichen Kohlenstoffatom ist nichts bekannt.

zu müssen. Die durch die molecular orbital-Theorie ermittelten innermolekularen Wechselwirkungen sind dabei nur in sehr unvollkommener Weise zum Ausdruck gebracht. Der gedankliche Zusammenhang dieser „unvernünftigen“ Strukturen wird durch die molecular orbital-Theorie, nicht durch die Resonanztheorie hergestellt, weshalb deren Denk- und Sprechweise, sie als „Grenzformeln“ aufzufassen, ein künstliches Aufpfropfen ursprünglich fremder Ideen bedeutet. Ihre Unfähigkeit, in strukturellem Sinne etwas zu leisten, wird im folgenden gezeigt werden.

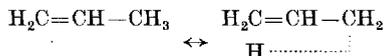
Anlaß zur Einführung der „no-bond resonance“ haben nicht eigentlich strukturelle Probleme gegeben, sondern besondere Effekte energetischer Art und dann auch — in gewissem Sinne strukturell — Fragen des Atomabstandes. In ersterem Sinne führt WHELAND den Begriff zur „Deutung“ der Hyperkonjugation ein. Die Beziehungen zu Bindungslängen streift er später nur. Aber von anderer Seite sind letztere viel mehr ins einzelne entwickelt worden, was weiter zur Vorstellung von einer „no-bond-double bond resonance“ hinübergeleitet hat.

Um WHELANDS von der molecular-orbital- zur Resonanztheorie führenden Gedankengang zu verstehen, muß zunächst der davon unabhängige Begriff der Hyperkonjugation erläutert werden.

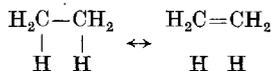
Eine der Beobachtungen, welche durch Hyperkonjugation erklärt werden sollen, ist die Energieminderung, welche Äthylene durch Alkylierung an der Doppelbindung erfahren, wenn man zum Vergleich den durch Additivität der Bindungsenergien erhaltenen Wert heranzieht. Auch andere „Effekte“, so der kinetische BAKER-NATHAN-Effekt bei der Reaktionsfähigkeit von alkylierten Benzylbromiden, werden auf Konto der Hyperkonjugation gesetzt, doch interessiert die Frage, ob das berechtigt ist oder nicht, in diesem Zusammenhang nicht.

Der Name Hyperkonjugation soll andeuten, daß man die erwähnte Energieminderung mit der Energieminderung infolge einer Konjugation von Doppelbindungen verglichen hat. Letztere ist sowohl auf Grund der molecular-orbital-Theorie wie der Resonanztheorie zu verstehen und rechnerisch mit den Näherungsverfahren zu bewältigen, welche die Wechselwirkung der  $\pi$ -Elektronenpaare quantitativ zu erfassen gestatten. Bei der Hyperkonjugation liegt dagegen eine Wechselwirkung zwischen dem  $\pi$ -Elektronenpaar der Doppelbindung und den  $\sigma$ -Bindungen der daran haftenden Alkyle und Wasserstoffatome vor. Diese kann man formelmäßig nicht in gleicher Weise zum Ausdruck bringen, freilich den Energieeffekt dabei rechnerisch durch das Näherungsverfahren der molecular-orbital-Theorie in günstigen Fällen abschätzen. Obwohl prinzipiell auch eine Bewältigung durch die Resonanztheorie denkbar wäre, erweist sich deren Näherungsverfahren praktisch undurchführbar und ist auch niemals auch nur im Ansatz probiert worden.

Ungeachtet dessen benutzt zur Veranschaulichung der Energieverhältnisse WHELAND auch hier eine Formulierung mit Grenzstrukturen. Von diesen ist die eine die normale Formel, die nur als Grenzformel angesehen wird und zwar deshalb, weil sie die durch Additivität der Bindungsenergien erhaltene Energie des Moleküls nicht ganz genau wiedergibt. Die andere Grenzformel ist eine „unvernünftige“ no-bond structure von wesentlich geringerem „Gewicht“ (S. 151):



Der Formalismus wird sogar auf die höchst fragwürdige „Hyperkonjugation zweiter Ordnung“ ausgedehnt, welche die innermolekulare Wechselwirkung von  $\sigma$ -Bindungen erfassen soll. So werden „Resonanzformeln“ für das Äthan geschrieben:



Wegen des geringen „Gewichtes“ der no-bond-structures fühlt sich WHELAND zu einer besonderen Erläuterung veranlaßt. Die Formeln sollen lediglich eine geringe Schwächung der gestrichelten oder nicht ausgeschriebenen C—H-Bindung bedeuten. Bei der Hyperkonjugation zweiter Ordnung soll die in der einen Grenzformel auftretende Doppelbindung nicht mehr als eine geringe Verstärkung der C—C-Bindung zusätzlich bedeuten. Wenn auch gleichzeitig weiter bemerkt wird, daß ein solcher „Effekt“ äußerst geringfügig sei und bei Vergleichen keine Rolle spiele, so ist doch die Art und Weise seiner Veranschaulichung aufschlußreich für den weitgetriebenen Schematismus der Formelbildung.

Vor Erörterung der Leistungsfähigkeit solcher Grenzstrukturen überhaupt ist eine Erläuterung des Weges nötig, der WHELAND zu solchen „unvernünftigen“ Strukturen geführt hat, da sie nicht aus der Resonanztheorie entspringen. Die Aufklärung gibt WHELAND selbst erst spät (S. 672f). Er greift dort bei Behandlung der Hyperkonjugation auf die molecular orbital-Theorie zurück und begründet dies damit, daß dieser Begriff logischer vom Standpunkt dieser Theorie anzupacken sei als vom Gesichtspunkt der valence-bond-Theorie aus, was er früher (S. 149f.) getan hat:

„This concept enters more logically, and more inevitably, from the molecular-orbital view point“ (S. 673).

Hiermit wird zugegeben, daß die frühere Einführung des Begriffes Hyperkonjugation vom Standpunkt der Resonanztheorie und deren Ausdrucksmittel aus nicht ganz logisch war. Die Verschiedenheit der Ausdrucksmittel beider Theorien hat WHELAND unmittelbar vorher vollkommen richtig dahin umrissen:

„it (das ist das Näherungsverfahren der molecular-orbital-Theorie) cannot readily be described in terms of valencebond-structures of resonance“ — und weil das Buch ausschließlich von Resonanz handelt, meint er, sich mit dieser Frage nicht weiter auseinandersetzen zu müssen („somewhat out of place in this book“).

Damit umgeht er eine ganz grundsätzliche Schwierigkeit. Denn „cannot readily be described“ bedeutet letzten Endes nichts anderes als das Eingeständnis, daß eine „Übersetzung“ der Sprache beider Theorien ineinander, der Vergleich ihrer Ausdrucksmittel, oft nicht möglich ist. Er gelingt nur befriedigend bei den  $\pi$ -Elektronensystemen, wie sie in der klassischen Mesomerielehre behandelt werden.

Eine kurze Erläuterung des molecular-orbital-Verfahrens gibt nun aber WHELAND doch an dem geschickt ausgewählten Beispiel des Cyclopentadiens. Geschickt gewählt ist dies Beispiel deshalb, weil es ein Problem aufwirft, das über das im Cyclopentadien außerdem vorliegende Problem der Mesomerie oder Resonanz hinausgeht und so den Unterschied der Fragestellung deutlich hervortreten läßt.

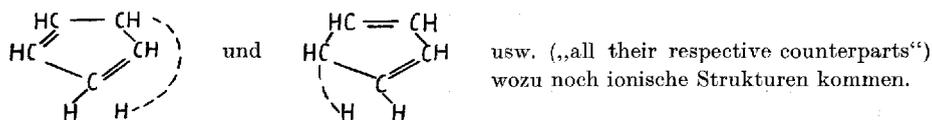
Die Erörterung der Konstitution des Ringes kann man sich nämlich unter Hinweis auf die Analogie mit dem Benzol sparen: 5C und 4H liegen wie dort 6C und 6H in einer Ebene. Deshalb kann das ebene Cyclopentadienylanion mit 5C und 5H in gleicher Weise wie dort nach den Näherungsverfahren der Resonanz- wie der molecular-orbital-Theorie gleich gut behandelt werden.

Im Cyclopentadien selbst stehen die beiden Wasserstoffatome der Methylengruppe senkrecht zur Ebene der übrigen Atome; ihre Molekülbahnen müssen daher gesondert behandelt werden. Die molecular-orbital-Theorie hat dafür zwei Kombinationen zur Verfügung, die eine symmetrisch, die andere unsymmetrisch zu dieser Ebene. Erstere entspricht  $\sigma$ -, letztere  $\pi$ -Bahnen. Somit liegt dasselbe Problem wie bei den C—H-Bindungen im Äthylen einerseits und der C=C-Bindung andererseits vor. Dort sind ja die  $\psi$ -Eigenfunktionen bei getrennt gedachten Atomen additiv bzw. subtraktiv zu einer  $\sigma$ - und einer  $\pi$ -Eigenfunktion mit dem Faktor  $1:\sqrt{2}$  zu kombinieren:

$$\sigma = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1 + \psi_2), \quad \pi = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1 - \psi_2).$$

Bezieht man die entsprechenden Kombinationen auf die C—H-Bindungen in der  $\text{CH}_2$ -Gruppe des Cyclopentadiens, so erscheinen diese teils als  $\sigma$ -, teils als  $\pi$ -Elektronen, mit anderen Worten: sie haben — in wenig glücklicher Ausdrucksweise — gleichzeitig  $\sigma$ - und  $\pi$ -„Charakter“. Ein mit Formalbildern arbeitender Systematiker kann dies so darstellen, daß er jedes der beiden H-Atome einzeln dem Molekülrumpf gegenüberstellt. Davon wird das eine

als  $\sigma$ -gebunden mit normalem Valenzstrich geschrieben, das andere als nicht gebunden formuliert, aber als in  $\pi$ -Wechselwirkung mit dem Molekülumpf angesehen. WHELAND gibt dieser Beziehung dadurch Ausdruck, daß er es in den „hyperconjugated structures“ durch punktierte Linien mit den  $\alpha$ - und  $\beta$ - C-Atomen verbindet:



In diesen Bildern darf man aber keine Grenzformeln oder Grenzstrukturen, sehen, aus denen durch Überlagerung mit den klassischen mesomeren Formulierungen des Cyclopentadiens dessen wirkliche Struktur angenähert werden kann.

Vielmehr deuten sie lediglich eine für die molecular-orbital-Theorie vernünftige Ausgangsposition an; mit Mesomerie oder Resonanz haben sie nichts zu tun. Es wird also zwar klar, wieso man zu no-bond-structures gelangt, aber dafür, daß man sie den in der Resonanztheorie gebräuchlichen Grenzstrukturen gleich behandeln darf, bleibt WHELAND den Beweis schuldig. Er behauptet lediglich, daß die Behandlung des Fulvens zur gleichen Wellenfunktion führt wie beim Cyclopentadien, wenn man für dieses die Hyperkonjugationsformel mit den no-bond structures zu üblichen Grenzstrukturen hinzufügen würde. Wie diese aber im Hybrid mit bestimmten „Gewichten“ den klassischen Grenzstrukturen angefügt werden sollen, darauf bleibt er wegen der völligen Unkenntnis der hypothetischen Energien von hypothetischen Formeln den Beweis schuldig.

So geben also die Formeln nicht einmal einen Hinweis für die Durchführung eines Näherungsverfahrens zur Berechnung von Hyperkonjugationsenergien. Einen diesbezüglichen Versuch von MULLIKEN<sup>6)</sup> hat er, die von MULLIKEN geschaffenen Formelsymbole in ihrer Bedeutung nicht erkennend, vollkommen mißverstanden (S. 150). Auf das eigentliche Prinzip des Rechenverfahrens kommt er überhaupt nicht zu sprechen. Nur die Formeln haben ihm etwas zu sagen, und so kommt es, daß er mit seiner Kritik daran ins Leere stößt. MULLIKEN hat nämlich bei deren Aufstellung niemals an Grenzstrukturen gedacht. Seine Formel (III) für das Propen  $H_3C=CH=CH_2$ , welche die 3  $\sigma$ -Bindungen in der  $CH_3$ -Gruppe zusammenfaßt, soll lediglich andeuten, daß dieses Bindungssystem unter bestimmten Voraussetzungen

<sup>6)</sup> R. S. MULLIKEN, C. A. RIEKE u. W. G. BROWN, J. Amer. chem. Soc. **63**, 41 (1941). Daß heute andere Parameter der Rechnung zugrunde gelegt werden als in der Originalarbeit, besagt für deren Prinzip nichts.

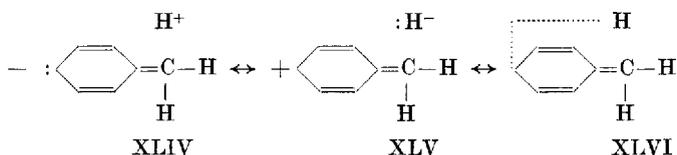
rechnerisch ähnlich wie ein  $\pi$ -Elektron mit der Doppelbindung behandelt werden kann. Dabei ist die klassisch trigonale Symmetrie der  $\text{CH}_3$ -Gruppe zur diagonalen erniedrigt. Es ist MULLIKEN nie eingefallen, als „the next logical step“ das Propen als „Resonanzhybrid“ aus dieser und einer (von MULLIKEN nie benutzten) Formel  $\text{H}_3\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2$  (IV) aufzufassen und

damit die Energieminderung gegenüber der normalen Formel  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ , also den Hyperkonjugationseffekt durch „Resonanz“ zu verstehen. Die Formel III von MULLIKEN und IV von WHELAND als deren logische Folgerung postuliert, erfahren nun schärfste Ablehnung: „The structures III, IV and so on, are of such radically different type from those which chemists are familiar that one has difficulty in grasping their significance“. Zu dieser „significance“ macht sie aber erst der vermeintlich logische Schritt WHELANDS. Ganz abgesehen von dieser auf falscher Grundlage beruhenden Beanstandung darf man sich die Gegenfrage erlauben: Sind nicht etwa auch Formeln wie die von WHELAND für Propen gegebene  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2$  (XVII, S. 151)



und weitere (VI, VII, VIII, IX) nicht gleichfalls radikal verschieden, und ist ihr Sinn ohne weiteres zu begreifen? Ihre „significance“ als Sinnbild eines Ausgangsstandpunktes für die molecular-orbital-Theorie, die er aber in dieser Form nicht einmal annähernd quantitativ auswerten kann, ergibt sich erst auf Grund der eben gegebenen längeren Erörterungen.

Wie no-bond structures als Grenzstrukturen sogar in qualitativer Hinsicht versagen, zeigt sich in der Formulierung des Toluols als Resonanzhybrid von solchen Strukturen (S. 226):



Sie soll dessen nur kleines Dipolmoment erklären. Dazu wird gesagt: „Structures of the sort XLIV and XLV which are merely the ionic analogs of XLVI may have small weights in the resonance“ (es sind ja „unvernünftige Strukturen“). „If this interpretation is correct, and if the structure like XLIV are more important than those like XLV, than a small moment in the observed direction would be anticipated“. Auf die zwei „wenns“ folgt dann das „aber“: „It is difficult, however, to estimate the relative importance of the two effects, or, indeed, to show conclusively that either one is involved in all“.

Ist das nicht eine versteckte Bankrotterklärung der Resonanztheorie auch in qualitativer Hinsicht, und wird damit nicht letzten Endes die Sinnlosigkeit der „unvernünftigen“ Formel, seien es „ionic“ oder „no-bond structures“ zugegeben?

#### 4. Bindungslängen; no-bond und double bond character

Über die unterschiedlichen Ausdrucksmittel von molecular orbital und valence bond (Resonanztheorie)-Methode sagt WHELAND in anderem Zusammenhang, nämlich bei Erörterung von Bindungslängen: „Although these calculated values (der Bindungslängen) may possibly have a close relation to the strenghts of respective bonds, they cannot readily be interpreted in terms of resonance among any valence-bond structure of the usual type“.

Es handelt sich dabei um die Aufgabe, Bindungszustände zu beschreiben oder richtiger zu umschreiben, in dem durch Kombination von „no-bond“ und double-bond „character“ Bindungslängen formelmäßig „erklärt“ werden sollen, um Formulierungen, bei denen auch ein „ionic character“, schließlich auch ein „triple-bond character“ mit hineinspielt. WHELAND geht nur kurz auf diese Verhältnisse ein, indem er am Beispiel des Dimethylacetylens den Versuch macht, dessen no-bond structures mit der Länge der beiden C—C-Bindungen in Beziehung zu setzen, wodurch diese einen „Doppelbindungscharakter“ bekommen sollen.

Von anderer Seite und an anderen Verbindungen sind ähnliche Formulierungen zur Deutung von Bindungslängen in sehr viel größerem Umfange gemacht worden. Solche Versuche sind freilich nicht ohne Kritik geblieben, ebenso eine damit verbundene Deutung der Größe von Dipolmomenten<sup>7)</sup>. Bei den nicht unbeanstandet gebliebenen Formulierungen spielt auch der Doppelbindungscharakter von normalerweise mit Einfachbindungen geschriebenen Strukturen eine Rolle. Daher ist zunächst, die Darstellung von WHELAND verlassend, auf die von L. PAULING<sup>8)</sup> stammende Auffassung einzugehen.

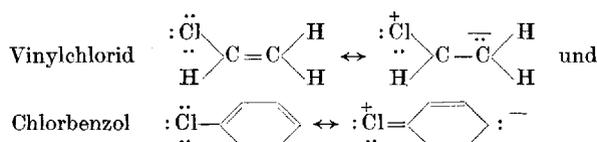
Das dabei benutzte Verfahren, Bindungslängen verständlich zu machen, ist das gleiche wie bei der Berechnung der Prozente Ionencharakter aus elektrovalenter und kovalenter Struktur: Ohne daß — analog wie dort — die „Resonanztheorie“ in irgendeinem Falle die Berechnung von Atomabständen oder der damit zusammenhängenden Energien ermöglicht, wird eine Definition auf Grund gemessener Größen — hier Atomabstände, dort Dipol-

<sup>7)</sup> Zum Beispiel A. BURAWOY, Trans. Faraday Soc. 40, 537 (1944). W. HÜCKEL, Anorganische Strukturchemie S. 435 (1948), Stuttgart, F. Enke.

<sup>8)</sup> L. PAULING, The nature of chemical bond. Cornell University Press, 1939.

moment — mit Hilfe einer Funktion getroffen. Diese ist willkürlicher gewählt als die zur Berechnung der % Ionencharakter dienende, aber sie führt zu Zahlenwerten, und diese sind geeignet, die Brauchbarkeit eines Näherungsverfahrens vorzutauschen.

So hat man bei Verkürzungen von Bindungen, die hinter ihrem Normalwert zurückbleiben, manchmal recht wahllos, von einem „Doppelbindungscharakter“ der betreffenden Bindung gesprochen. Dabei besitzt diese meist nicht den typischen „Charakter“ der klassischen Doppelbindung, nämlich Additionsfähigkeit und Stabilität gegen Verdrehung. Deswegen ist der Ausdruck nur insofern berechtigt, als tatsächlich verschiedentlich eine einfache  $\sigma$ -Bindung aus 2 Elektronen der Mitwirkung weiterer Elektronen unterliegt, welche einsamen Elektronen benachbarter Elemente, funktionsfähig als  $\pi$ -Elektronen, entstammen. Trotzdem ist er nicht sinnentsprechend, denn es kommt dabei nicht auch nur annähernd zur Ausbildung einer klassischen Doppelbindung, wo ein  $\pi$ -Elektronenpaar mit einer Knotenebene in der Verbindungslinie der Elemente mit einer rotationssymmetrischen  $\sigma$ -Bindung kombiniert ist. Oft genug, nämlich bei Elementen mit ziemlich festgefühten Elektronenschalen wie den Halogenen, ist die Beteiligung der einsamen Elektronenpaare als  $\pi$ -Elektronen geringfügig, solange keine Mehrfachbindung in der Nähe ist, welche einen Energiegewinn durch Konjugation ermöglicht. In solchem Falle können sich entsprechende Schreibweisen als fruchtbare Veranschaulichungsmittel erweisen, z. B. für



Sie können nicht nur Verkürzung der Atomabstände verständlich machen, sondern auch Dipolmomentgröße und Reaktionsfähigkeiten. Solche Anwendungen liegen im Sinne der klassischen Mesomerielehre, doch bleibt es fraglich, ob auf diese Weise die genannten Erscheinungen einigermaßen erschöpfend zu erklären sind; in dieser Hinsicht geben Besonderheiten der C—F-Bindung, die weiter unten behandelt werden, zu denken.

Beim Versuch, für die Formulierungen von der klassischen Mesomerielehre zu deren „erweiterter“ Form überzugehen, werden nun aber aus polaren Strukturen ionische Grenzstrukturen. Solche sind aber „unvernünftig“ im Sinne WHELANDS. Man begibt sich mit den ionischen Grenzstrukturen auf ein Gebiet, wo sich, allerdings nicht offensichtlich, zeigt, daß dort die Resonanztheorie nicht mehr brauchbar ist. Damit erhebt sich die schon mehrfach angeschnittene Frage, inwieweit Versuche, Bindungszustände möglichst voll-

ständig in Formeln wiederzugeben, sinnvoll sind, mit anderen Worten, wo die Grenzen zwischen sinnvollen und mehr oder weniger sinnlosen Formeln zu ziehen sind. Zur Beantwortung dieser Frage soll von der Grundkonzeption der erweiterten Mesomerielehre aus erneut das bereits früher behandelte Beispiel des Fluorwasserstoffs, dann auch das der C—F-Bindung diskutiert werden.

### 5. Sinnvoller Formalismus?

Jede klassische Strukturformel ist unzureichend, insofern sie die Elektronenverteilung nicht richtig wiedergibt. Deswegen kann man sich auf den formalen Standpunkt stellen, sie müsse als Resonanzhybrid zwischen Grenzformeln eingegrenzt werden, die Aussagen über die Elektronenanordnung machen. Für Verbindungen mit einfacher Bindung kommen dazu Formeln mit absolut symmetrischer und extrem unsymmetrischer Verteilung in Betracht, wie das bei der Resonanz von Ionenstrukturen und unpolaren Strukturen bereits geschildert ist. Ohne sich nun kritisch zu fragen, ob es einen Sinn hat, allgemein den Formalismus so weit ins Extrem zu treiben, kann man danach fragen, wieweit ein solcher Formalismus sinnvoll ist, indem man derartige Formeln zu „lesen“ versucht. Soweit das möglich erscheint, darf man nicht von „Sinnlosigkeit“ bei einer derartigen Formel sprechen, höchstens von einer mehr oder weniger großen Wertlosigkeit. Zu solchem Lesen bedarf es einer „Anleitung“, wenigstens für die erweiterte Mesomerielehre, denn in dieser handelt es sich durchweg um Formelbilder, die nach der klassischen Strukturlehre „unvernünftig“ sind.

Die klassische Formel des bereits diskutierten Fluorwasserstoffs  $H-F$  verrät nichts von einer starken Unsymmetrie der Elektronenverteilung. Die vollständige Schreibweise als Resonanzhybrid ist:  $H^+F^- \leftrightarrow H-F \leftrightarrow H-F^+$ , genauso wie für den Chlorwasserstoff (S. 13) (WHELAND S. 205; 428). Die Formel mit der anormalen Polarität ist aber nicht so bedeutungslos, wie es ihr Fortlassen beim Fluorwasserstoff (S. 44) und die Nichtberücksichtigung bei der Diskussion der Chlorwasserstoffstruktur (S. 205; 428) zu zeigen scheint. Der Bindestrich in der unpolaren Strichformel bedeutet ein Elektronenpaar mit Dichtemaximum zwischen den Atomen. In den Ionenformeln ist er einseitig auseinandergerissen, und zwar in entgegengesetzter Richtung. Einmal steht das Proton dem Fluorion mit seiner Achterschale gegenüber, das andere Mal ein Hydridion einem Fluorkation mit Elektronensextett.

Letzteres bedeutet nun, daß von den 3 einsamen Elektronenpaaren ein Elektron herausgenommen ist, sich also an der Bindung mitbeteiligt. So läßt die dritte Formel erkennen, daß Bindungen wie  $H-F$  und  $H-Cl$  keine reinen Zweielektronenbindungen sind, sondern unter Mitbeteiligung von noch einem Elektron aus der Schale des Fluors zustande kommen. Freilich ist di-

rekt nicht zu ersehen, daß sich diese Wechselwirkung nicht auf ein bestimmtes Elektron beschränkt, sondern auf alle Elektronenpaare der äußeren Fluorschale gleichmäßig erstreckt, doch ist dies, da ein Grund für eine Beschränkung nicht einzusehen ist, ein durch die Formulierung nahegelegter Schluß. Die molecular-orbital-Theorie lehrt denn auch, daß diese Wirkungen nicht zu vernachlässigen sind und sich abschätzen lassen: Die Elektronen sind von Fluor oder Chlor so weit zum Wasserstoff hinübergezogen, daß eine gemeinsame, unsymmetrische Elektronenhülle beide Atome umgibt. Dabei ist der Abstand H—F wesentlich kleiner als der Radius des Fluorions.

Das ist also der eigentliche Sinn der vollständigen Formulierung des Fluorwasserstoffmoleküls als Resonanzhybrid.

Die fiktive unpolare Struktur ist dabei eigentlich überflüssig, denn sie liegt zwischen den beiden heteropolaren Strukturen mit formal je 50% Beteiligung; doch kann man ihr insofern doch eine Bedeutung zumessen, als sie eine reine Zweielektronenbindung versinnbildlicht. Wollte man eine Berechnung der Energie unter Benutzung der heteropolaren Formeln durchführen, so müßten zuvor die Ionen unter Vernachlässigung ihrer Raumerfüllung —  $F^-$  1,33 Å,  $F^+ > Na^+$  (0,98 Å) — auf ungefähr den realen Abstand von 0,92 Å gebracht werden, was ohne Deformation, die auch das Hydridion erleiden müßte, nicht möglich ist. Dies macht eine Berechnung analog der für  $H_2$  aufgestellten Resonanzhybridformulierung, bei der übrigens auch von der Größe eines Hydridions  $H^-$  abgesehen wird, unmöglich.

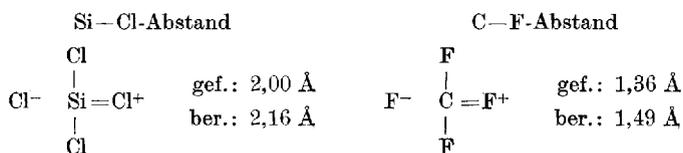
Wenn auch eine Berechnung des Fluorwasserstoffmoleküls auf der Grundlage der Resonanztheorie nicht möglich ist, und auch nie versucht worden ist, so kann man doch der Formulierung dieser Theorie einen Sinn unterlegen. Dieser hat freilich nichts mit ihrem Rechenverfahren zu tun. Beides — Sinngebung der Formel wie Anwendung eines rechnerischen Verfahrens — ist aber nicht mehr möglich bei der „Auffassung“ des Hydrofluoridions  $[HF_2]^-$ , als Resonanzhybrid  $F-HF^+ \leftrightarrow F^-H-F$  (S. 56; Formeln XXVIII und XXIX). Dabei wird zusätzlich die Forderung aufgestellt, daß das Proton von beiden Fluoratomen gleich weit entfernt sein soll: „if the proton is equidistant from two fluorine atoms“. Das ungewöhnlich stabile Ion: „the exceptional strength of bond in the ion“ — soll diese Stabilität der „Resonanz“ zwischen beiden Strukturen verdanken. Sie wird aber damit insofern nicht erklärt, als sie ja als Tatsache vorausgesetzt wird, und es ist nicht zu verstehen, weshalb nicht die gleiche Art der Wechselwirkung zu einem stabilen Ion  $[HCl_2]'$  führt. WHELAND muß denn auch zugeben, daß er eigentlich keine Deutung der Stabilität gibt: „There is no way in which we can estimate how much stronger the bond is in the actual hybrid than it would have been if the charge distribution had instead been that represented by either of the struc-

tures XXVIII and XXIX alone“. Dies Eingeständnis bedeutet, daß die Resonanztheorie hier zu keiner anderen Aussage befähigt ist als der selbstverständlichen: Fiktive Strukturen sind instabiler als reale. In der „Auffassung“ des  $\text{HF}_2^-$ -Ions als Resonanzhybrid steckt, wie bereits bemerkt, die Stabilität als Voraussetzung; sie wird aber von WHELAND als Aussage der Theorie gebucht. Anders als beim HF-Molekül gibt die Formulierung nicht den geringsten Hinweis auf eine mögliche Elektronenverteilung innerhalb des Ions; sie ist mithin völlig nichtssagend und damit nicht „sinnvoll“.

Die Forderung, daß im  $\text{HF}_2^-$ -Ion das Proton gleich weit von beiden Fluoratomen -- in der Formel sind es Atom und Ion -- entfernt sei, läßt wegen der Dimensionen der Hybridpartner nicht zu, die fiktive Grenzformel mit einem aus den Komponenten aufgebauten Modell zu identifizieren, ebensowenig, wie dies beim Fluorwasserstoff der Fall ist. Aber, anders als dort, führen die nur die Kernabstände in Rechnung stellenden Grenzstrukturen nicht zu einer Möglichkeit, qualitative Aussagen über die Elektronenverteilung aus ihnen herzuleiten, geschweige denn den Ansatz eines Näherungsverfahrens zu gestatten. Gibt doch WHELAND selbst zu (S. 56): „There is, however, no way which we can estimate how much stronger the bond is in the actual hybrid than it would have been if the charge distribution had instead been that represented by either the structures XXVIII and XXIX alone“.

Während man also beim  $\text{HF}_2^-$ -Ion den formalistischen Bildern der Resonanztheorie keinen vernünftigen Sinn unterlegen kann, obwohl hier an sich die Grenzformeln, von den Abmessungen der Partner in ihnen abgesehen, vernünftig erscheinen, gibt es umgekehrt auch Fälle, wo Grenzformeln mit „unvernünftigen“ Strukturen zu einem Resonanzhybrid zusammengefaßt werden und ihnen doch ein formaler Sinn untergelegt werden kann. Als Beispiele dieser Art seien die kombinierten ionic structures und double bond structures für  $\text{SiCl}_4$  und  $\text{CF}_4$  besprochen.

Ihre Formeln sind eigens zu dem Zwecke aufgestellt, um verständlich zu machen, daß in diesen Verbindungen die Bindung zwischen Zentralatom und Ligand kürzer ist, als sich durch Addition der Atomradien errechnet:<sup>9)</sup>



<sup>9)</sup> L. O. BROCKWAY, J. phys. Chem. 41, 185 (1937); L. PAULING, The Nature of the Chemical Bond, Cornell University Press.

Das positive Chlor und Fluor schlagen zwar nicht den klassischen Vorstellungen vom Standpunkt der Strukturlehre, wohl aber den über die hohe Elektronegativität der Halogene ins Gesicht. Deren Positivierung läßt sich dabei nicht etwa damit rechtfertigen, daß sie sich in einem an Elektronenmangel leidenden Bindungssystem befinden wie beispielsweise das Brom in Dibromacetylen, wo das System  $\text{—C}\equiv\text{C—}$  bestrebt ist, durch Einbeziehung der Bindungselektronen des Broms die Zehnerschale des  $\text{N}_2$  auszubilden. Dem vernünftigen Leser solcher Formeln wird denn auch die Annahme eines elektropositiven Halogens nicht zugemutet. Vielmehr bedeutet deren formale Aufladung, genau wie in den Grenzformeln  $\text{H—F}^+$  und  $\text{H—Cl}^+$ , die Inanspruchnahme einsamer Elektronenpaare für die Bindung.

Leicht verständlich ist eine solche beim Silicium wegen der nicht besetzten d-Niveaus der M-Schale, die es aufzufüllen bestrebt ist. Schwieriger liegt der Fall des  $\text{CF}_4$ , wo das Prinzip der Mitbeteiligung einsamer Elektronenpaare ebenfalls anzuwenden ist. Mehr läßt sich aus den Formeln nicht herauslesen, ja, wie nachher noch gezeigt werden wird, auch nicht die Notwendigkeit einer Bindungsverkürzung aus ihnen folgern.

Es ist eigentlich selbstverständlich, bei der Betrachtung der Elektronenverteilung im Gesamtmolekül die  $\pi$ -Elektronen der Halogene, ebenso wie in deren Hydriden, nicht als untätige Zuschauer zu behandeln. Ihre Beteiligung, auch wenn sie nur gering ist, bedeutet die Abnahme der Polarität der Bindung des Liganden an das diesem gegenüber positive Zentralatom. Dies wird in der Formel durch die formale  $+$ -Ladung an einem Halogenatom zum Ausdruck gebracht.

Die Schreibweise der Doppelbindung, die damit verbunden wird, soll gleichzeitig eine stärkere Bindung des Liganden an das Zentralatom, und damit eine Abstandsverminderung versinnbildlichen.

Daß sie wirklich statthat, ist aber keine logische Folgerung.

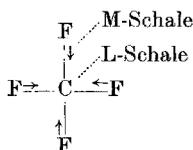
Dieselbe Formel, welche die bindungsverkürzende Doppelbindung enthält, zeigt nämlich gleichzeitig auch die ionische „Bindung“ eines anderen Halogenatoms. Dies bedeutet für dieses, wenn auch nicht augenfällig, eine Abstandsvergrößerung. Denn es sind beispielsweise die Ionen im streng heteropolaren  $\text{Na}^+ \text{—Cl}$ -Gitter um etwa 10% weiter voneinander entfernt als im stark polaren  $\text{Na—Cl}$ -Molekül des vergasteten Salzes. Ohne zusätzliche Annahmen läßt sich also nicht herleiten, ob der Effekt der Verkürzung oder der Verlängerung der Bindung überwiegt. Die Formeln versagen also gerade in dem Punkte, den sie erklären sollten. Ob es daher einen Sinn hat, sie als Grenzformeln zu gebrauchen, erscheint zum mindesten fraglich; Ansatzmöglichkeiten für das Näherungsverfahren der V. B.-Methode bieten sie jedenfalls nicht, und es hat daher keinen Sinn, von „Resonanz“ zwischen den

„Strukturen“ zu sprechen, wo von den Halogenatomen der Reihe nach je eines doppelt und eines ionogen gebunden ist.

Eine klarere Sicht als formale Strukturbetrachtungen bietet die quantenmechanische Behandlung der C—F-Bindung ohne Bezugnahme auf die Resonanztheorie. Sie hat nicht nur zu erklären, weshalb die C—F-Bindung in  $\text{CF}_4$  kürzer ist, als sich aus der Aditivität der Atomradien berechnet, sondern auch, weshalb der C—F-Abstand in organischen Verbindungen Schwankungen unterworfen ist<sup>10</sup>). In der diesbezüglichen Arbeit „Filling of antibonding orbital“ stellt J. F. A. WILLIAMS<sup>11</sup>) hinsichtlich der formalen Schreibweise ganz richtig fest: „The resonance description of double bonding in saturated molecules lacks precision“. Aber die Formeln ermangeln nicht nur der Präzision, sondern geben, wie die Behandlung des Problems mit Hilfe der molecular orbital-Methode zeigt, direkt ein falsches Bild.

Es hat nämlich eine Wechselwirkung der verhältnismäßig „beweglichen“ einsamen Elektronenpaare des Fluors mit den M-Niveaus des Kohlenstoffs statt, so daß, ungeachtet daß dieser ein Element der 1. Periode ist, die Verhältnisse nicht unähnlich wie im  $\text{SiCl}_4$  sind.

Die Elektronenverteilung läßt sich danach folgendermaßen in einer Formel veranschaulichen:



Die neben den F-Atomen stehenden Pfeile weisen auf die M-Schale und bedeuten, daß mit dieser die einsamen Elektronenpaare in Wechselwirkung treten. Die auf die L-Schale weisende punktierte Linie soll andeuten, daß diese Schale durch dasjenige Elektronenpaar aufgefüllt wird, das durch den Valenzstrich C—F dargestellt ist.

„Resonanz“ als Ursache für die erhöhte Stabilität ist danach ebenso wie als Grund für eine Abstandsverkürzung abzulehnen<sup>12</sup>), und jede Formulierung des Moleküls als „Resonanzhybrid“ ist falsch. Es liegt vielmehr eine Neutralisation des positiven Feldes um den Kohlenstoff in denjenigen Räumen (regions of space) vor, die durch die „antibonding orbitals“ der C—F-Bindungen besetzt sind. Diese Art der Beteiligung von Elektronen an Bindungen haben nicht das geringste mit der Elektronenverteilung in einer

<sup>10</sup>) Vgl. z. B. W. HÜCKEL, Theoret. Grundlagen der org. Chemie Bd. II, 8. Aufl., S. 494, 1957, Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft.

<sup>11</sup>) J. A. F. WILLIAMS, Trans. Faraday Soc. 57, 2097 (1961).

<sup>12</sup>) Die von W. HÜCKEL bereits 1948 ausgesprochenen Zweifel (Anorg. Strukturchemie S. 435/36, Stuttgart, Verlag F. Enke) haben sich damit als berechtigt erwiesen.

$\sigma$ - $\pi$ -Doppelbindung zu tun. Deshalb sollte man hier nicht von Doppelbindungen oder von einem „Doppelbindungscharakter“ sprechen.

Die Vorstellung der „Resonanz“ ist also bei der „ionic-double bond resonance“ nicht etwa nur unzulänglich, sondern sie ist hier unzuständig. Zwar lassen die auf ihrer Grundlage konstruierten Formeln bei gutem Willen etwas Richtiges herauslesen. Dieses „Richtige“ erscheint aber in falschem Lichte, wenn man sich dabei der Sprache der Resonanztheorie bedient. Ihre schematische Anwendung führt zu einer falschen „Erklärung“ und damit zu einer Selbstzufriedenheit, die den Blick auf wichtige, noch offenstehende Probleme der „Natur der chemischen Bindung“ zu verschließen geeignet ist.

Angesichts der hier für gesättigte Halogenide gewonnenen Erkenntnis kann vorläufig die Frage nicht beantwortet werden, ob bei  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigten Halogeniden und verwandten Verbindungen die beobachtete Bindungsverkürzung ausschließlich im Sinne der klassischen Mesomerie zu verstehen ist (S. 22), oder ob dabei nicht noch andere Wechselwirkungen bei der Gestaltung der Elektronenverteilung und damit der Bindungslängen und -energien eine Rolle spielen.

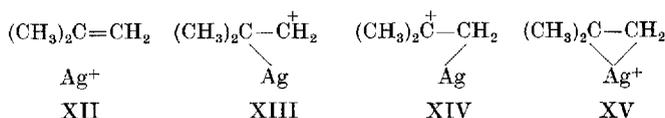
An einer Reihe von Beispielen ist gezeigt worden, wieso Formeln und Sprache der Resonanztheorie, die wegen ihrer Anlehnung an die klassische Strukturlehre als leicht „verständlich“ gerne gebraucht werden, qualitativ zu einigermaßen richtigen Vorstellungen hinleiten können. Und zwar besteht diese Möglichkeit manchmal auch dann, wenn das auf ihr basierende Näherungsverfahren mit Hilfe der Grenzstrukturen undurchführbar ist und Versuche in dieser Richtung sogar auf falsche Wege führen. Dies Versagen macht sich allgemein bemerkbar, wenn man, über die klassische Mesomerie bei  $\pi$ -Elektronensystemen hinausgehend, eine erweiterte Mesomerielehre zu entwickeln versucht, bei denen im Sinne von WHELAND „unvernünftige“ Strukturen als Grenzformel erscheinen.

Wie das Beispiel des  $\text{HF}_2^-$ -Ions zeigt, gibt es aber auch Fälle, in denen Formel und Sprache der Resonanztheorie leerer Schall bleibt und man sich nur blauen Dunst vormacht, wenn man sich ihrer bedient. Es ist nötig, an einer Reihe von weiteren Beispielen zu zeigen, daß dies Beispiel nicht etwa ein Einzelfall ist. Denn derartige Anwendungen sind weit verbreitet. Sie laufen öfters darauf hinaus, den erweiterten Mesomeriebegriff, der manchmal sogar als „üblich“ bezeichnet wird, auf alle Molekülzustände zu beziehen, die man nicht durch eine klassische Valenzstrichformel beschreiben kann. Unter Verzicht auf Beispiele aus der Literatur mögen zur Illustration solche genügen, die dem Buche von WHELAND entnommen sind.

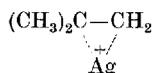
$\pi$ -Komplexe. Eine Formulierung von WINSTEIN und LUCAS<sup>13)</sup> übernehmend, schreibt WHELAND (S. 74) die Komplexe der Olefine mit Silberion,

<sup>13)</sup> S. WINSTEIN u. H. LUCAS, J. Amer. chem. Soc. **60**, 836 (1938).

aus denen Stereoisomere wie cis- und trans-Buten-2 ohne Konfigurationsänderung regeneriert werden können, als Resonanzhybride. Für das Isobuten sehen die Grenzformeln folgendermaßen aus:



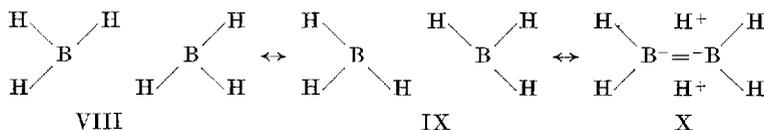
Statt der letzten Formel XV schreibt WINSTEIN<sup>13)</sup> später auch



und nimmt sie als Vorbild für seine „überbrückten“ nichtklassischen Kationen.

Was sagt die Kombination dieser Formeln im realen Resonanzhybrid und in einem  $\pi$ -Komplex oder auch über den  $\pi$ -Komplex überhaupt aus? Gar nichts! WHELAND weist zwar auf eine „experimentelle Bestätigung“ durch eine Arbeit von MULLIKEN<sup>14)</sup> hin. Diese bezieht sich aber nur darauf, daß in dem Komplex, den Benzol mit Silberion bildet, letzteres nicht in Richtung der sechszähligen Achse liegt, sondern nahe über der Mitte einer C—C-Ringbindung. Sie macht also nur eine Aussage über die Atomlagen und rechtfertigt damit die Dreiecksstrukturen der WHELANDSchen Formeln gegenüber einer linearen. Über die Elektronenverteilung sagt sie nicht das geringste aus. So bleiben für die Olefinkomplexe zwei grundlegende Fragen unbeantwortet. Bei einem unsymmetrischen Olefin, wie dem Isobuten, bleibt offen, ob das Silber näher der  $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ - oder der  $\text{CH}_2$ -Gruppe steht. Bei Stereoisomerie bleibt unverständlich, wieso die Konfiguration bei der Regenerierung unverändert bleibt. Die ganze Formulierung ist insofern sinnlos, weil sie über den Ausdruck „ $\pi$ -Komplexe“ nicht hinausführt. Das Kernproblem des Bindungszustandes in solchen Komplexen ist vielmehr in der Frage zu sehen, welche unbesetzten Niveaus der Schale des Silberions zur Aufnahme von  $\pi$ -Elektronen zur Verfügung stehen und wie fest diese darin gebunden werden. Es stehen dafür das f-Niveau der N- und das s-Niveau der O-Schale zur Verfügung.

Borwasserstoffe. Dasselbe gilt für die Grenzformeln des Borwasserstoffs  $\text{B}_2\text{H}_6$ , die WHELAND schon sehr frühzeitig (S. 37) gibt:



<sup>13)</sup> R. S. MULLIKEN, J. Amer. chem. Soc. **74**, 812 (1952), und zwar S. 820.

Sie werden unter den möglichen Formulierungen deswegen ausgewählt, weil Formeln mit Einelektronenbindungen und „no-bond structures“ (IV bis VII) auf Grund physikalischer und chemischer Daten auszuschließen seien — also Realitäten entscheiden hier für Irrealitäten der fiktiven Grenzformeln. Die abgelehnten Strukturen verdanken ihre Nichtberücksichtigung also nicht irgendwelchen Forderungen der Resonanztheorie bzw. des ihr zugrunde liegenden Rechenverfahrens. Die von WHELAND getroffene Auswahl, vom Standpunkt der Theorie aus unbegründet, sagt weder etwas über die wahre Elektronenverteilung im Borwasserstoff aus, noch gibt sie auch nur den geringsten Hinweis auf eine rechnerische oder auch experimentelle Angriffsmöglichkeit für das Borwasserstoffproblem. Tatsächlich hat sich dessen Entwicklung auf einer ganz anderen Grundlage vollzogen.

Ein Spielen mit Formeln, wie es hier beim  $\text{HF}_2^-$ -Ion, bei den  $\pi$ -Komplexen und beim  $\text{B}_2\text{H}_6$  vorgeführt worden ist, ist in seiner ganzen Art nur geeignet, die Resonanztheorie und das ihr zugrunde liegende Näherungsverfahren zu diskreditieren. Wird es dazu noch einem unerfahrenen Leser vorgeführt (S. 38, 56, 74!), so wird dieser dadurch nur zu leicht zu einem Rausch wissenschaftlich wertloser Formulierungen verleitet, die ihn glauben machen, schon nach kurzem Studium sehr viel über die „Natur der chemischen Bindung“ zu wissen.

## 6. Reaktionsgeschehen und Resonanztheorie

Die klassische Mesomerielehre wie die Versuche zu ihrer Erweiterung umschreibt statische Bindungszustände. Dabei ermöglicht die klassische Lehre, die nur  $\pi$ -Elektronensysteme behandelt, über die formelmäßige Beschreibung hinaus, wenigstens grundsätzlich quantitative Angaben über die Energieverhältnisse zu machen, mit Hilfe von Näherungsverfahren wie der V. B.-Methode. In ihrer erweiterten Form dagegen bleibt die Umschreibung durch Grenzformeln im Formalen stecken.

Dieses mit Grenzformeln arbeitende Resonanzverfahren hat man nun auch zur Beschreibung des Verlaufs chemischer Reaktionen anzuwenden versucht. Dabei umschreibt man die im Reaktionsknäuel herrschenden Übergangszustände als Resonanzhybride. Freilich bedienen sich die Kinetiker gewöhnlich nicht dieser Auffassung; viele Lehrbücher erwähnen sie überhaupt nicht.

Auf den ersten Blick erscheint es tatsächlich widersinnig, ein Näherungsverfahren, das für Bindungszustände im fertigen Molekül geschaffen worden ist, für die Beschreibung von Änderungen im Bindungszustand während einer Reaktion nutzbar zu machen. Doch wird ein solcher Versuch verständlich, wenn man bedenkt, daß das Resonanzverfahren als eine der Näherungsmethoden am Beispiel des Zusammentritts zweier Wasserstoffatome zum

Molekül entwickelt worden ist. Dieses ist die denkbar einfachste chemische Reaktion. Die Methodik hat sich aber auch bei anderen einfachen Systemen bewährt, was WHELAND am Beispiel des  $\text{He}_2^+$ -Ions erläutert. Analog kann man auch die Wechselwirkung zwischen Wasserstoffmolekül und Wasserstoffatom behandeln, die zu dem nur spektroskopisch nachweisbaren, instabilen  $\text{H}_3$ -Molekül mit Radikalnatur führt. Dieses Beispiel bietet eine unmittelbare Analogie zu Ansätzen, wie sie bei Solvolysereaktionen versucht worden sind, was beim  $\text{He}_2^+$  nicht der Fall ist.

Das Ergebnis der Rechnung läßt sich zunächst formal in der Sprache der Resonanztheorie so ausdrücken, daß bei der Annäherung eines H-Atoms an das  $\text{H}_2$ -Molekül „Resonanz“ stattfindet, sobald seine Entfernung dem H—H-Abstand kommensurabel wird. Das dabei entstehende Gebilde  $\text{H}_3$  kann man Resonanzhybrid (oder einen mesomeren Zustand) nennen, an welchem die Strukturen  $\text{H—H H}^\times$  und  $\text{H}^\times\text{H—H}$  (die Kreuzchen sollen ein Elektron bedeuten, das gleichzeitig die Radikalnatur zum Ausdruck bringt) mit gleichem Gewicht beteiligt sind. Diese rein formale Aussage wird erst sinnvoll, wenn die Energiewerte dieser Strukturen in eine Rechnung eingesetzt werden, welche die Stabilität von  $\text{H}_3$  liefern soll. Denn diese Unterlage wird benötigt, um durch Rechnung zu erfahren, ob ein lineares Gebilde von 3 Wasserstoff-

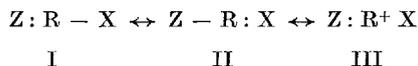
atomen  $\begin{array}{c} \times & \text{---} & \times \\ & \text{H H H} & \\ & \times & \end{array}$  eine Elektronenkonfiguration ausbilden kann, die et-

was (daher die nur geringe Stabilität) energieärmer ist als diejenige eines Wasserstoffmoleküls mit einem an seiner Oberfläche befindlichen Wasserstoffatom. Die rechnerische Behandlung dieser Aufgabe unter Benutzung der formalen mathematischen Analogie zur Resonanz — wie übrigens auch ihre Bewältigung mit Hilfe der molecular-orbital-Methode — gestaltet sich deswegen vergleichsweise einfach, als dabei nur nahezu punktförmige Gebilde, die während der Reaktion unverändert bleiben, nämlich H-Atome und Elektronen, ins Spiel kommen.

Diese Einfachheit geht vollständig verloren, wenn an Stelle der Wasserstoffatome Atomgruppen mit beeinflussbaren Bindungen treten. Deswegen läßt sich wohl eine formale Analogie im theoretischen Ansatz rein äußerlich herstellen, aber keine rechnerische Behandlung mehr auch nur näherungsweise durchführen, wenn es sich um Reaktionen zwischen raumerfüllenden Molekülen handelt.

Als Beispiele mögen die Erörterungen über die Solvolyse der Ester starker Säuren und einer  $\text{S}_\text{N}2$ -Substitution nach WHELAND dienen, denen sich die spätere, prinzipiell gleichartige Formulierung von Umlagerungsreaktionen nach WHELAND (S. 521, 524) an die Seite stellen läßt.

Der Übergangszustand bei einer Solvolyse wird als Resonanzhybrid zwischen allgemeinen Strukturen folgender Art aufgefaßt<sup>15)</sup>:



Diese sollen an ihm maßgeblich „beteiligt“ sein und ihn dadurch eingrenzen. Die formale Analogie einer solchen bildlichen Darstellung zu derjenigen zum H<sub>3</sub> führenden Reaktion:



ist offensichtlich. Der hier nicht erscheinende Term III ist für die Solvolyse erst später hinzugefügt worden. Er soll verständlich machen, daß „Grenzfälle“, „borderline cases“, vorkommen können, die weder einem Verlauf nach S<sub>N</sub>1 noch nach S<sub>N</sub>2 genau entsprechen, und durch Annahme einer verschieden hohen Ladung von R<sup>+</sup> deren Formulierung ermöglichen. Diese Hypothese hat an sich mit der Auffassung eines Übergangszustandes als Resonanzhybrid nichts zu tun. Für die Leistungsfähigkeit der Auffassung eines beliebigen Übergangszustandes als Resonanzhybrid ist diese noch umstrittene<sup>16)</sup> Struktur III ohne grundsätzliche Bedeutung.

Weder bei 2, noch bei 3 solcher Strukturen sagen diese, noch das aus ihnen konstruierte Hybrid etwas über den Reaktionsverlauf aus. Alle Versuche, über das rein Formale des Resonanzhybrids hinaus zu gelangen, gehen nicht von diesem aus. Das zeigen besonders die Ausführungen von A. J. STREITWIESER jun.<sup>15c)</sup> über „a structural hypothesis of the intermediate“. Diesen liegen nämlich Bilder der molecular orbital-Theorie zugrunde.

Auch WINSTEIN arbeitet, um die Verhältnisse bei Solvolysen zu verstehen, mit zusätzlichen, der Resonanzvorstellung fremden Begriffen, wie der ionisierenden Kraft (i) und der Nucleophilität (n) eines Lösungsmittels. Nur insofern verknüpft er diese mit der Hybrid auffassung, als er dabei den Term III mit ins Spiel bringt, der ihm aus diesem Grunde wesentlich erscheint. Bei diesem erachtet er den Beitrag der Nucleophilität um so geringer, je größer in ihm die Polarität, gegeben durch die Höhe der R<sup>+</sup>-Ladung ist. Er benötigt den Term III aber nicht zum Abwägen der Einflüsse von i und n gegeneinander; diese erkennt er an sich in ihrer Bedeutung richtig, unabhängig von der Beschreibung des Reaktionsverlaufs im einzelnen. Das wesentlich Neue über

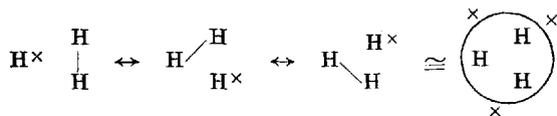
<sup>15)</sup> a) S. WINSTEIN, E. GRUNWALD u. H. W. JONES, J. Amer. chem. Soc. **73**, 2700 (1951); b) M. L. BIRD, E. D. HUGHES u. CH. K. INGOLD, J. chem. Soc. [London] **1954**, 634. c) A. J. STREITWIESER jr., Solvolytic displacements reactions S. 64 auch S. 5. McGraw Hill Book Comp. New York 1956.

<sup>16)</sup> V. GOLD, J. chem. Soc. [London] **1956**, 4633. W. HÜCKEL, Nova Acta Leopoldina (Halle), N. F. Bd. **31**, Nr. 175 (1966). H. WEINER u. R. A. SNEEN, J. Amer. chem. Soc. **87**, 287 (1965).

diesen erfährt er also aus zusätzlichen Hypothesen; die Auffassung des Übergangszustandes als Hybrid verhilft ihm dazu nicht.

WHELAND (S. 413) meint dagegen die Bedeutung des Hybrids der Terme I und II beim Vorgang einer Substitution näher erläutern zu sollen. Seine dabei entwickelten Vorstellungen gehen aber in keinem Punkte über Bilder hinaus, die man sich schon längst vom Eintritt einer WALDENschen Umkehrung bei einer  $S_N2$ -Substitution gemacht hat. Dieses wird klar, wenn man seine Überlegungen den für die Berechnung des  $H_3$ -Radikals angestellten gegenüberstellt; ferner erkennt man gleichzeitig Parallelen und Verschiedenheiten eines Gedankenganges in Beziehung auf das klassische Resonanzverfahren.

Wie beim  $H_3 \times$ -Radikal denkt er, als einfaches Beispiel die Substitution von Brom im Methylbromid durch radioaktives Brom wählend, ein radioaktives Bromion sich aus unendlicher Entfernung an das Molekül  $CH_3Br$  annähern. Es kommt von der dem Brom im Molekül abgewandten Seite. Bis nahezu der normale, einer C—Br-Bindung entsprechende Abstand zwischen Bromion und Kohlenstoff erreicht ist, soll keine nennenswerte Wechselwirkung stattfinden. Erst dann wird eine solche merklich innerhalb eines sehr kleinen Abstandsbereiches, genau wie bei der Annäherung eines Wasserstoffatoms an ein Wasserstoffmolekül im System  $H \times H - H$ ; vorher kann man von einer solchen nicht sprechen. Im System  $H_3 \times$  erreicht diese Wechselwirkung ihr Maximum bei vollkommener Symmetrie und ist hier als „Resonanz“ näherungsweise als Funktion des Abstands mit dem Maximum bei symmetrischer linearer Anordnung zu berechnen. Bei der Bildung von  $H_3 \times$  pflegt man sich keine Gedanken über die „Struktur“ eines entsprechenden Resonanzhybrids zu machen, indem man einfach mit linearer Anordnung der 3 H-Atome rechnet. Eigentlich müßte man auch hier die Energiepotentiale bei verschiedenen Annäherungsrichtungen betrachten. Ist diese senkrecht zur Verbindungslinie der beiden Wasserstoffatome des Moleküls, so wird ebenfalls ein symmetrisches Gebilde erzeugt:



Dieses hätte, wenn sich für dessen „Dreieckstruktur“ ein geringer Energiegewinn ergäbe, als zweites denkbares Resonanzhybrid zu gelten, das als grundsätzlich verschieden vom linearen zu diskutieren wäre.

Für den Substitutionsvorgang hat WHELAND die Annäherungsrichtung von vornherein festgelegt. Mit der Annäherung des Bromions auf molekulare Dimensionen, also mit „beginnender Resonanz“, findet eine kontinuierliche Strukturänderung im tetraedrischen Bau des  $CH_3Br$ -Moleküls statt, die in

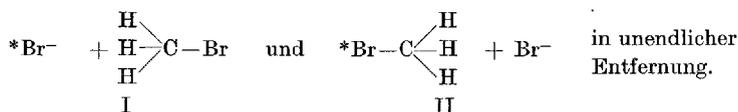
einer Abflachung der  $\text{CH}_3$ -Pyramide besteht. Dieser Vorgang hat bei der Annäherung eines H-Atoms an ein  $\text{H}_2$ -Molekül keine Parallele. Ihr Maximum erreicht die Deformation im Resonanzhybrid. In diesem müssen wegen der Forderung einer Symmetrie für die 3H-Atome des Methyls diese in einer Ebene liegen; gleichzeitig hat sich das zu substituierende Brom-Atom mit seiner negativen Ladung auf einen etwas größeren als den ursprünglichen Abstand entfernt. Dadurch gelangen die beiden ionogenen Brom-Atome im Übergangszustand in gleiche Entfernung senkrecht zur  $\text{CH}_3$ -Ebene.

Strukturell haben einen solchen Übergangszustand bereits HUGHES und INGOLD<sup>17)</sup> durch die gleiche Formel wiedergegeben; darüber hinaus haben sie ihn näher durch qualitative Angaben über die Dichteverteilung der Bindungselektronen erläutert, ohne dabei der Resonanzvorstellung zu bedürfen.

Die Übereinstimmung der Bilder rührt daher, daß WHELAND die Grundgedanken von HUGHES und INGOLD übernommen hat: Angriffsrichtung des substituierenden Ions und Deformation des Kohlenstofftetraeders. Diese Gesichtspunkte liegen außerhalb der Resonanztheorie, sind aber wesentlich für die Beschreibung des Reaktionsverlaufs. Die Deformationen des Moleküls sind mit Energieänderungen verbunden, die selbstverständlich nicht durch das Näherungsverfahren der valence-bond-Methode zu erfassen sind.

Die schrittweise Analyse der Energieverhältnisse während der Annäherung macht dies noch klarer. WHELAND gibt diese in Abhängigkeit vom Abstand  $r$  der Reaktionszentren, also der substituierenden und substituierten Atome, hier also C und Br schematisch durch Abbildungen wieder.

In der Abb. 1, S. 415 soll die Kurve  $R_1 \dots O \dots P_2$  den wahren Energieverlauf mit fortschreitender Reaktion wiedergeben. Der Punkt O entspricht dem Übergangszustand, die Punkte  $R_1$  und  $P_2$  entsprechen dem Grundzustand der Reaktionsteilnehmer:



Dort besitzen sie die gleiche Energie S. Die nahezu linear gezeichneten Kurven  $P_1 \dots Q \dots P_2$  und  $R_1 \dots Q \dots R_2$  sind etwas steiler; dadurch kommt der Schnittpunkt Q etwas höher zu liegen als O. Sie sollen den hypothetischen Energieverlauf darstellen, der sich ergeben würde, wenn die Systeme I und II bei Annäherung und Entfernung der Partner  $\text{Br}^-$  und  $\text{Br}^-$  keine Wechselwirkung erfahren würden, d. h. wenn keine Resonanz stattfände.

Über die Annäherung an die Linearität zwischen diesem hypothetischen Energieverlauf und dem Abstand läßt sich streiten, doch ist dieser Umstand

<sup>17)</sup> E. D. HUGHES u. CH. K. INGOLD, J. chem. Soc. [London] 1937, 1256.

unwesentlich. Wesentlich ist dagegen, daß in dem durch  $R_1 \dots Q$  dargestellten Verlauf die Abplattungsenergie der Methylgruppe ebenso enthalten sein muß wie in der Kurve  $R_1 \dots O$ .

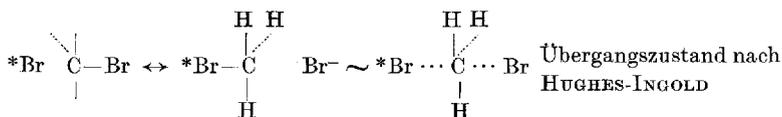
Der Abstand  $S-O$  ist das Maß der realen Aktivierungsenergie,  $S-Q$  ist größer. Dieses Plus an Energie soll großenteils (largely) dadurch bedingt sein, daß die Abstoßung von „nicht gebundenen“ Atomen überwunden werden muß. Mit letzteren sind wohl die Reaktionszentren  $^*Br^-$  und  $C$  gemeint, wenn man von  $R_1$  ausgeht. In Wirklichkeit besteht die Abstoßung zwischen  $^*Br^-$

und  $\begin{array}{c} H \\ \diagdown \\ H-C \\ \diagup \\ H \end{array}$ , wovon der eine Partner, nämlich  $CH_3$ , erheblich deformiert wer-

den muß. Dazu ist ein erheblicher Energieaufwand erforderlich, der nicht vernachlässigt werden darf; demgegenüber beschränkt sich die Deformation des anderen,  $Br^-$ , auf dessen Elektronenhülle. So verändern sich während der Annäherung aneinander beide Partner laufend, besonders der eine. In diesem entfernt sich mit zunehmender Abplattung der Pyramide  $H_3C$  vom  $C$  das  $Br$  unter Erhöhung der Polarität und Schwächung der  $C-Br$ -Bindung.

Definierte starre Grenzformeln für ein hypothetisches Resonanzhybrid lassen sich deswegen nicht aufstellen<sup>18)</sup> und natürlich auch nicht in ihrer Energie festlegen. Dazu gibt es keine Möglichkeit, die Energie eines erheblich deformierten  $CH_3Br$ -Moleküls abzuschätzen. Diese müßte wenigstens ungefähr bekannt sein, wollte man eine Berechnung des Energiegewinns  $Q \dots O$  bei der Bildung des Resonanzhybrids ansetzen; bei einer solchen müßte aber noch die Frage unbeantwortet bleiben, wie gut die erreichbare Näherung wäre.

Wenn man den Übergangszustand „Resonanzhybrid“ nennen will, so sollte man Strukturen angeben, als deren Hybrid er bezeichnet werden kann. Da „Resonanz“ erst merklich werden soll, wenn sich die reagierenden Zentren  $Br^-$  und  $C$  bis fast auf den normalen Bindungszustand genähert haben, müßten sie folgendes Aussehen mit stark abgeplatteter Methylgruppe haben:



entspr. Formel IV, WHELAND S. 416

<sup>18)</sup> WHELAND kann daher nur feststellen, daß am Punkte O ein Resonanzhybrid zwischen den Strukturen  $^*Br-R-Br$  und  $^*Br-RBr^-$  vorläge. Dabei muß  $R$  als abgeplattetes Methyl (wie in Formel IV) erscheinen. Seine ausgeschriebene Formel IV entspricht der nicht ausgeschriebenen Grenzstruktur I auf S. 32 (nicht I bei WHELAND S. 414, die, ausgeschrieben, III auf S. 416 entspricht).

Die strukturelle wie energetische Eingrenzung des Übergangszustandes entbehrt aber einer sinnvollen Grundlage, denn:

1. Die Energie der fiktiven Zustände, wiedergegeben durch die Lage des Punktes Q, ist völlig unbekannt.
2. Selbst Kenntnis dieser Lage könnte die Energiedifferenz zum realen Zustand (Lage des Punktes O) nur näherungsweise nach einem Verfahren unbekannter Genauigkeit, als „Resonanzenergie“  $Q - O$  ermittelt werden.
3. Diese hypothetische Energiedifferenz macht einen unbekanntem Teil, wahrscheinlich nur einen kleinen (Strecke  $Q \dots O \ll S \dots O$ ) von der Energie des realen Übergangszustandes aus, in welchem die Aktivierungsenergie steckt.
4. Bei der Ausbildung des aktiven Zustandes läßt sich eine besondere Wirkung, die allein nach dem Resonanzverfahren zu ermitteln wäre, nicht ohne Willkür aus der realen Wechselwirkung additiv bzw. subtraktiv abtrennen.

Somit bleibt der Ausdruck „Resonanzhybrid“ für den Übergangszustand ein Wort ohne Inhalt. Die „Auffassung“ eines aktivierten Komplexes oder eines Übergangszustandes mit formaler bildlicher Umschreibung vermittelt weder Kenntnisse über die darin herrschenden Bindungszustände und Wechselwirkungen, noch gestattet sie eine pauschale Aussage über deren Energien, täuscht aber eine solche vor, ohne zu Versuchen anzuregen.

Die Behauptung, „the activated complex is always a resonance hybrid of several structures“ verleitet WHELAND (und mit ihm auch andere Forscher) zu der Meinung, es könne im aktivierten Komplex ein „resonanzstabilisierter Zustand“ vorliegen. Mit diesem sollten sich die Reaktionspartner ins Gleichgewicht setzen, wie sonst reagierende Stoffe mit stabilen Reaktionsprodukten. Daraus glaubt er wieder den Schluß ziehen zu dürfen, daß mit dem Grade der „Stabilisierung“ dieses Zustandes eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit einhergehe, sofern es sich um ähnliche Reaktionen handelt (S. 418/419). In seinem Energiediagramm ist dann nämlich die Strecke  $Q \dots O$  länger,  $O \dots S$  also kürzer, d. h. Anfangs- und resonanzstabilisierter Zustand liegen sich energetisch näher. Das Diagramm besitzt dann ein relatives Minimum bei O. Ein solches zeichnet WHELAND später bei seinen Ausführungen über molekulare Umlagerungen ein (S. 525, Fig. 8,2). Gewöhnlich liegt O auf einem Gipfel, hier dagegen am Boden einer Senke, vor deren Erreichen die Maxima M von der einen, M' von der anderen Seite her überwunden werden müssen. Die Höhe dieser Maxima und ihrer Differenzen gegenüber Anfangs- und Endprodukt,  $R_1$  und  $P_2$ , ist aber als Aktivierungsenergie geschwindigkeitsbestimmend, nicht die Energielage von O als eines „intermediate“.

Gelegentlich dieser späteren Erörterungen über molekulare Umlagerungen gesteht denn WHELAND sogar selbst ein, daß die Resonanztheorie nicht gestatte zu entscheiden, ob O auf dem Berge eines „transition state“ oder im Tale eines „intermediate“ liegt. Zwar glaubt er experimentelle Beweise für „intermediates“ bei einigen Umlagerungsreaktionen in der Hand zu haben. Doch, wenn auch nur in einer Anmerkung, muß er zu diesen Beweisen bemerken (Anm. 144, S. 525): „the conclusions . . . are not generally valid for even closely analogous reactions“. Die Resonanztheorie hilft ihm also weder hier noch sonst bei der Deutung von Umlagerungsreaktionen auch nur einen Schritt weiter. Ein Eingehen auf die einzelnen von ihm gebrachten Beispiele und die dazu entworfenen Formelbilder erübrigt sich. Es mag genügen zu erwähnen, daß dieser Weg für die experimentelle Bearbeitung der rätselhaften Umlagerungsreaktionen der Forschung keine Richtung gewiesen hat.

## 7. Schlußwort

Im ganzen gesehen, ist der Versuch, die „Sprache der Resonanztheorie“ in weitestem Umfange zu benutzen, ein bedenkliches Unterfangen. Denn sie bedient sich einer „Umschreibung“ der Bindungszustände, die wie eine „Erklärung“ aussieht, in Wirklichkeit aber keine solche ist. Das kommt daher, daß sie auf keinem physikalischen Deutungsversuch beruht, sondern auf ein für bestimmte Zwecke brauchbares mathematisches Näherungsverfahren zurückgeht, das auf keine realen physikalischen Vorgänge aufbaut. Der Versuch ist verständlich auf Grund der erfolgreichen Berechnung der Energieverhältnisse in Verbindungen mit  $\pi$ -Elektronensystemen. Aber auch hier handelt es sich nicht um Ableitung von Absolutwerten, sondern nur um den Vergleich der wahren Energien mit hypothetischen, die auf Grund der angenäherten Additivität der Bindungsenergien für die Grenzstrukturen berechnet werden. Die dadurch bedingte Anlehnung an die klassische Strukturvorstellung führt zu einer anschaulichen Sprache mit einer leicht faßlichen bildlichen Darstellung. Sie verleitet aber leicht zu einem Formalismus ohne physikalische Grundlage, der dann auch nicht einmal eine mathematische Berechtigung hat, weil, wie oben gezeigt worden ist, er nicht mehr Ausgangspunkt einer näherungsweise Berechnung von Energieverhältnissen, geschweige denn von Vorgängen bei Reaktionsverläufen dienen kann, falls die dem Näherungsverfahren der Valence-bond-Methode gezogenen Grenzen überschritten werden.

Wohl läßt sich ohne Berücksichtigung dieser Grenzen, die sich schon beim Versuch einer Behandlung der Polarität von Bindungen zeigen, konsequent ein formales Schema aufbauen, das bei flüchtiger Betrachtung eine großartige Einheitlichkeit in die Behandlung des Problems der chemischen Bin-

zung zu bringen scheint. Ein solches, in sich widerspruchsfreies Bild hat WHELAND unter besonderer Berücksichtigung der organischen Chemie zu geben versucht. Wer die Aufgabe naturwissenschaftlicher Forschung in der Aufstellung in sich geschlossener Systeme sieht, wo man nach der Grundlage des dazu benutzten Schemas nicht mehr zu fragen braucht, mag darin seine Genüge finden. Sehr bedenklich ist aber eine solche Einstellung für den Fortschritt der Wissenschaft, zumal, wenn, wie bei der Resonanztheorie, dem Schema keine physikalischen Realitäten zugrunde liegen. Darin besteht die Bedenklichkeit des Unterfangens, das WHELAND unternommen hat, und in dem ihm manche anderen Forscher mehr oder weniger gefolgt sind. Die scheinbare Geschlossenheit der Darstellung täuscht darüber hinweg, daß die eigentlichen Probleme der chemischen Bindung durch sie noch nicht gelöst sind, sondern nur gelöst erscheinen. Mithin sind andere, weniger anschauliche Methoden, zur Zeit besonders die molecular orbital Methode (richtiger als „Theorie“) einzusetzen, um wirklich weiter zu kommen. Es muß dabei mit voller Klarheit erkannt werden, daß die primitiven Bilder der klassischen Strukturlehre dazu nicht berufen sind, wenn diese auch für einen begrenzten Bereich ihre Bedeutung immer behalten werden.

Vom Standpunkt des Fortschritts der Wissenschaft aus ist mithin die Verallgemeinerung des Resonanzschemas abzulehnen. Tatsächlich hat diese in den 10 Jahren, die seit Erscheinen des Werks „Resonance in organic chemistry“ verstrichen sind, zu keiner neuen Erkenntnis, geschweige denn einer Entdeckung geführt.

Tübingen, Pharmazeutisch-Chemisches Institut.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Juli 1965.