

Chemische Funktionsfolge

Von

V. Gutmann

Aus dem Institut für Anorganische Chemie
der Technischen Hochschule Wien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 12. November 1970)

Es wird gezeigt, daß mit einem starken Reduktionsmittel eine *Lewis*-Säure bzw. mit einem starken Oxidationsmittel eine *Lewis*-Base korrespondiert; dies erlaubt, das Prinzip der chemischen Funktionsfolge zu formulieren: Wird nach Ausübung einer Funktion die Kompensation der hiedurch veränderten Elektronenpopulation angestrebt, so erfolgt Funktionsumkehr, so daß eine Funktion induziert wird, die der unmittelbar vorher ausgeübten nicht korreliert ist. Die Anwendung des Prinzips führt zur zwanglosen Beschreibung der Stabilisierung verschiedener Oxidationsstufen, der Dynamik der koordinationsbedingten Ionisation und der Dynamik der Errichtung chemischer Bindungen.

Sequence of Chemical Functions

It is shown that a strong reducing agent corresponds with a *Lewis* acid and a strong oxidizing agent corresponds with a *Lewis* base. The principle of chemical functions is formulated: "A change in electron population caused by a certain function may be compensated by the development of the opposite function which is not correlated to the function exhibited immediately before". The application of this principle allows the description of the stabilization of oxidation states, the dynamics of ionization phenomena in solution and the dynamics of the formation of chemical bonds.

1. Chemische Funktionen

Die dynamische Betrachtungsweise der Chemie basiert auf der Kinetik, welche jedoch keine Aussagen über die Dynamik der elektronischen Veränderungen nach dem Zusammentreffen der Reaktionspartner macht. An diesem Punkt soll die im folgenden skizzierte funktionelle Betrachtungsweise einsetzen und allgemein gültige Vorstellungen

gen über den Ablauf der elektronischen Veränderungen vom erfolgreichen Zusammenstoß zum Endprodukt entwickeln.

Unter der „Elektronenpopulation“ eines Atoms, Moleküls oder Ions möge seine elektronische Umgebung verstanden werden*. Die Elektronenpopulation wird nur dann als „ideal“ zu bezeichnen sein, wenn die betreffende Einheit chemisch inert ist, wie dies beim Heliumatom der Fall ist. Fast alle Atome, Moleküle oder Ionen haben eine nichtideale Elektronenpopulation und suchen eine Veränderung bei der Wechselwirkung mit anderen Einheiten an¹.

Eine Einheit, deren Elektronenpopulation im Vergleich mit derjenigen des Reaktionspartners zu hoch ist, wird sie bei der Reaktion zu verringern trachten und im weitesten Sinne als Elektronendonorfunktion fungieren, während ein Reaktionspartner, der nach Vermehrung seiner Elektronenpopulation strebt, als Elektronenacceptor fungiert¹.

Donor- und Acceptorfunktion für Elektronen können jeweils auf verschiedene Weise erzielt werden, je nachdem, ob ein Elektronenpaar anteilig wird (koordinationschemische Umsetzung) oder ob einzelne Elektronen zwischen den Reaktanten übergehen (Redoxreaktion).

Man unterscheidet daher die Tendenz zur Ausübung der

Funktion als Elektronenpaardonor (*EPD*) oder *Lewis*-Base, auch als nukleophile Funktion bezeichnet.

Funktion als Elektronendonorfunktion (*ED*) oder Reduktionsmittel.

Funktion als Elektronenpaaracceptor (*EPA*) oder *Lewis*-Säure, auch als elektrophile Funktion bezeichnet.

Funktion als Elektronenacceptor (*EA*) oder Oxidationsmittel.

Im allgemeinen wird es leicht sein, zwischen einem Redoxvorgang und einer koordinationschemischen Umsetzung zu entscheiden. Für den Zweifelsfall gelte die Regel, daß jede Elektronenverschiebung, welche zu einer Erhöhung oder Verminderung der Polarität einer kovalenten Bindung führt, als *ED—EA*-Wechselwirkung aufzufassen ist.

Als die der *ED*-Funktion *korrelierte* wird die *EA*-Funktion verstanden, ebenso wie die *EPD*-Funktion als *korrelierte* Funktion der *EPA*-Funktion bezeichnet wird. Je nach dem anteilig werdenden Elektronenpaar wird ferner zwischen *n-EPD*-, *σ-EPD*- und *π-EPD*- bzw. *σ-EPA*- und *π-EPA*-Funktionen unterschieden.

Unter *Funktionsumkehr* wird der Funktionswechsel von einer Donor- zu einer Acceptorfunktion oder umgekehrt verstanden.

* Der hier verwendete Begriff „Elektronenpopulation“ ist nicht identisch mit dem von *Mulliken* für ein Molekülorbital verwendeten. Im Sinne einer klaren Begriffsabgrenzung wäre es daher zweckmäßiger, im vorliegenden Bild von „funktioneller Elektronenpopulation“ zu sprechen.

¹ V. Gutmann, *Allgem. Prakt. Chem.* **21**, 289 (1970).

Tabelle 1. Korrelierte Funktionen

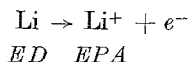
| Donorfunktion | | Acceptorfunktion |
|---|------------------|--|
| <i>ED</i> (Reduktionsmittel) | korreliert mit | <i>EA</i> (Oxidationsmittel) |
| <i>n-EPD</i> (<i>Lewis</i> -Base) | } korreliert mit | σ - <i>EPA</i> (<i>Lewis</i> -Säure) |
| σ - <i>EPD</i> (<i>Lewis</i> -Base) | | π - <i>EPA</i> (<i>Lewis</i> -Säure) |
| π - <i>EPD</i> (<i>Lewis</i> -Base) | korreliert mit | |

Anschließend an die in der organischen Chemie übliche Darstellung mögen *EPD*—*EPA*-Wechselwirkungen durch einen geraden Pfeil \rightarrow und *ED*—*EA*-Wechselwirkungen durch einen gebogenen Pfeil wiedergegeben werden.

2. Prinzip der chemischen Funktionsfolge

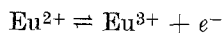
Durch eine chemische Reaktion werden die Elektronenpopulationen der Reaktionspartner verändert, und zwar durch Ausübung einer Donorfunktion verringert und durch Ausübung einer Acceptorfunktion vergrößert. Es ist eine charakteristische Eigenschaft der Elektronenpopulation, daß sie schon auf solcherart verursachte, geringfügige Veränderungen empfindlich reagieren kann und daß hiedurch ihre Funktionsweise entscheidend beeinflußt wird. Und zwar werden einerseits durch Koordination die Redoxeigenschaften und andererseits durch das Eintreten einer Redoxreaktion die koordinationschemischen Eigenschaften in bestimmter Weise verändert.

Fungiert ein Stoff als *ED* (Reduktionsmittel), so wird hiedurch seine Elektronenpopulation verringert und die Oxidationszahl erhöht, z. B.:



Eine Vermehrung der Elektronenpopulation in der oxidierten Form kann aber nicht durch ausgeprägte *EA*-Eigenschaften erreicht werden, da bei einem starken *ED* die oxidierte Form ein nur schwacher *EA* sein kann; ansonsten würde ja das Gleichgewicht auf der Seite von *ED* liegen und *ED* somit kein starkes Reduktionsmittel sein können. Die Vermehrung der Elektronenpopulation der oxidierten Form wird hingegen dadurch angestrebt, daß sie als *EPA*, also als *Lewis*-Säure fungiert.

Einem Metall als *ED* entspricht in der oxidierten Form ein Metallkation, welches die *EPA*-Funktion, also die Funktion, welche der vorher ausgeübten *nicht* korreliert ist, entwickeln kann. Bei einem Redoxsystem zwischen Kationen verschiedener Ladung, z. B.



ist das Kation in der oxidierten Form zur stärkeren Entfaltung der *EPA*-Funktion befähigt als jenes in der reduzierten Form.

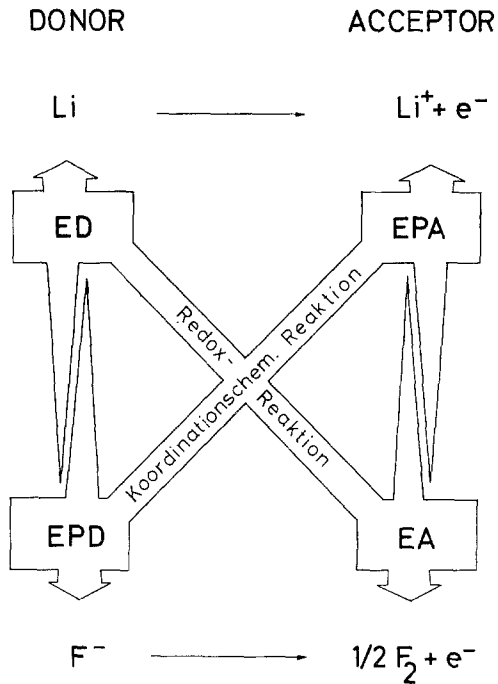


Abb. 1. Donor- und Acceptor-Funktionen

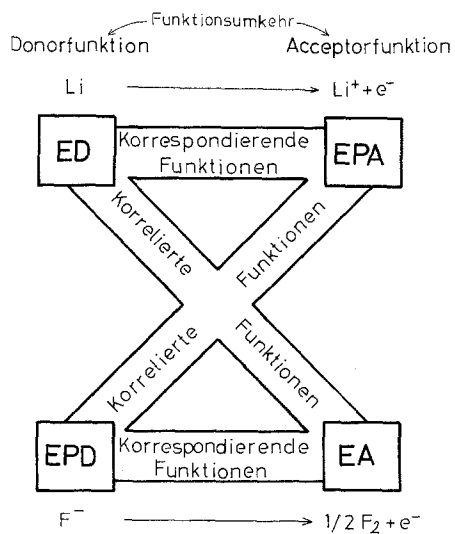
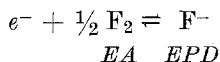


Abb. 2. Funktionsumkehr, korrelierte und korrespondierende Funktionen

Die *erste Korrespondenzregel* lautet daher: Ein starkes Reduktionsmittel (*ED*) korrespondiert mit einer *Lewis-Säure (EPA)*¹.

Aus der Betrachtung der Reaktion



kann die *zweite Korrespondenzregel* abgelesen werden: Einem starken *EA* (Oxidationsmittel) entspricht ein *EPD*, also eine *Lewis-Base*.

Die Korrespondenzregeln ergeben sich zwanglos aus dem allgemein gültigen *Prinzip der chemischen Funktionsfolge*, welches folgendermaßen formuliert sei:

„*Wird nach Ausübung einer Funktion die Kompensation der hiedurch veränderten Elektronenpopulation angestrebt, so erfolgt Funktionsumkehr, so daß eine der unmittelbar vorher ausgeübten nicht korrelierte Funktion induziert wird.*“

Abb. 1 und Abb. 2 veranschaulichen auf der Basis der elektrochemischen Spannungsreihe in Wasser die Symmetrie der Darstellung der grundlegenden Funktionen: Links stehen Donoren, rechts Akzeptoren, *korrelierte Funktionen* liegen schräg gegenüber: einerseits links oben *ED* und rechts unten *EA*, andererseits rechts oben *EPA* und links unten *EPD*. Die einander *korrespondierenden Funktionen* sind waagrecht abzulesen.

Die sich verbreiternden Pfeile deuten an, daß die betrachtete Eigenschaft in angegebener Richtung stärker ausgeprägt auftritt: allerdings gilt dies nur beim Vergleich von Einheiten mit gleicher Ladung und ähnlicher Elektronenkonfiguration. So nehmen die *EPD*-Eigenschaften der Halogenidionen (entsprechend ihrer Einreihung in die elektrochemische Spannungsreihe) $J^- < Br^- < Cl^- < F^-$ zu, die *ED*-Eigenschaften nehmen ab. Andererseits nehmen die *EA*-Eigenschaften der freien Halogene in umgekehrter Richtung ab, also $F_2 > Cl_2 > Br_2 > J_2$; die *EPA*-Eigenschaften nehmen in Richtung vom F_2 zum J_2 zu.

Einheiten mit verschiedener Ladung sind grundsätzlich in dieser Hinsicht nicht miteinander vergleichbar; dasselbe gilt für Einheiten wohl gleicher Ladung und gleicher Größe, aber deutlich unterschiedlicher Elektronenstruktur. Demnach sind K^+ und Ag^+ innerhalb des vorliegenden Rahmens nicht vergleichbar, wohl aber einerseits Li^+ , K^+ , Na^+ , Rb^+ und Cs^+ und andererseits Cu^+ , Ag^+ und Au^+ .

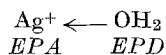
3. Stabilisierung von Oxidationsstufen durch Koordination

Die bekannte Stabilisierung hoher Oxidationsstufen durch Komplexierung mit *EPD* ist dadurch erklärbar, daß die Elektronenpopulation am Kation durch das Anteiligwerden der Elektronenpaare der *EPD*-

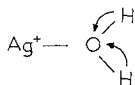
Liganden erhöht wird, was einer Abnahme der positiven Ladung im Bereich des Koordinationszentrums entspricht. Beispiele hierfür sind: Cs_2CoF_6 , KAgF_4 oder $\text{Ba}_2\text{Ni}(\text{OH})_6$.

Mit steigender positiver Ladung nimmt die Stabilität des Kations ab und seine *Lewis*-Acidität nimmt zu. Hohe Oxidationsstufen werden daher nur durch starke *Lewis*-Basen stabilisiert. Da die *EPD*-Eigenschaften in der Reihe $\text{OH}_2 < \text{OH}^- < \text{O}^{2-}$ zunehmen, wird verständlich, warum mit steigender Oxidationszahl die Stabilität von Hydraten abnimmt, die der Oxokomplexe hingegen zunimmt.

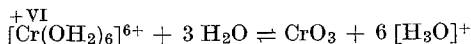
Zu demselben Ergebnis gelangt man auch auf Grund folgender Überlegungen: Die *EPA*—*EPD*-Wechselwirkung zwischen Silberion und Wasser



induziert am Sauerstoffatom eine schwache *EA*-Funktion, welche zur Polarisation der O—H-Bindungen und damit zu entsprechender Erleichterung der Deprotonierungsreaktion führt.



Dieser Effekt wird um so stärker, je weicher das Zentralion ist und je höher seine Ladung: Bei der Oxidationszahl +II sind eine Reihe von Hydraten im pH-Bereich oberhalb 6 zum Teil schon deprotoniert und liegen als Hydroxokomplexe vor. In der Oxidationszahl +III ist die Stabilität der nicht deprotonierten Hydrate auf einen engen Bereich im sauren Gebiet zurückgedrängt, bei $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ z. B. auf $\text{pH} < 2$. In der Oxidationszahl +IV sind Hydrate meist auch im sauren Bereich nicht mehr beständig; es liegen über einen weiten pH-Bereich Hydroxokomplexe und in stark alkalischen Lösungen bereits Oxokomplexe vor. Beispiele hierfür sind die Unbeständigkeit der Kohlensäure und die hohe Tendenz der Orthokieselsäure zur Dehydratisierung. In der Oxidationszahl +V sind Hydroxokomplexe meist nur mehr im sauren Gebiet beständig; die Stabilität von $[\text{P}(\text{OH})_4]^+$ wird in Wasser bei $\text{pH} \approx -5$ erwartet^{1a}; allerdings ist dieser pH-Wert wegen der „geringen“ Acidität des $[\text{H}_3\text{O}]^+$ -Ions ($\text{pK} = -1,7$) nicht erreichbar^{1a}. In der Oxidationszahl +VI sind bis in den schwach sauren Bereich nur mehr Oxoverbindungen beständig, z. B. liegt das Gleichgewicht



auf der rechten Seite. Bei noch höheren Oxidationszahlen sind praktisch über den gesamten pH-Bereich weder Hydrate noch Hydroxide bestän-

^{1a} C. K. Jörgensen, „Inorganic Complexes“, Acad. Press 1963.

dig. $\text{MnO}_3(\text{OH})$ und $\text{ReO}_3(\text{OH})$ werden nur bei $\text{pH} \approx 0$ beobachtet und HClO_4 ist auch unter diesen Bedingungen vollständig zu $[\text{H}_3\text{O}]^+$ und $[\text{ClO}_4]^-$ ionisiert.

Die mit steigender Oxidationszahl zunehmende *Lewis*-Acidität bedingt also zunehmende Lockerung der O—H-Bindung koordinierter Wassermoleküle oder OH-Gruppen. Nach Ionisation einer O—H-Bindung steht dem verbleibenden Komplex ihr Elektronenpaar vollkommen zur Verfügung, die Elektronenpopulation am Zentralion wird dadurch etwas höher, seine *Lewis*-Acidität nimmt ab und die verbleibenden O—H-Bindungen sind weniger leicht deprotonierbar. Damit finden auch die großen Unterschiede der $\text{p}K_s$ -Werte für die einzelnen Deprotonierungsstufen ihre Erklärung, z. B.:

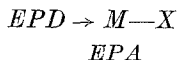
| | |
|--|---------------------------|
| $\text{OP}(\text{OH})_3$ | $\text{p}K_s \approx 2$ |
| $[\text{O}_2\text{P}(\text{OH})_2]^-$ | $\text{p}K_s \approx 7$ |
| $[\text{O}_3\text{P}(\text{OH})]^{2-}$ | $\text{p}K_s \approx 12.$ |

Andererseits sollte es möglich sein, hochgeladene Anionen durch Komplexbildung zu stabilisieren, wenn dadurch eine Ladungsverminderung am Koordinationszentrum zu erreichen ist. Dieser Effekt müßte durch Koordination mit Elektronenpaaracceptoren eintreten und es sollten Versuche unternommen werden, um z. B. das Nitridion durch Komplexbildung mit einer *Lewis*-Säure, wie Bor(III)-fluorid, zu stabilisieren.

4. Ionisation

Die Ionisation einer kovalenten Bindung erfolgt in Lösung niemals ohne koordinationschemische Mitwirkung. Die koordinationsbedingte Ionisation wird durch *EPD*—*EPA*-Wechselwirkung eingeleitet^{2, 3} und durch die ihr folgende Funktionsumkehr jener Elektronenschub ausgelöst, welcher zur Ladungstrennung führt*.

Die koordinationsbedingte Ionisation einer kovalenten Bindung^{2, 3} erfolgt sogar unter zweimaliger Funktionsumkehr, jeweils entsprechend dem Prinzip der chemischen Funktionsfolge. Beim nukleophilen Angriff³ eines Elektronenpaardonors fungiert *M* in *M*—*X* als Elektronenpaar-acceptor.

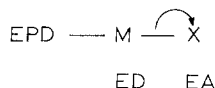


* Die redoxbedingte Ionisation verläuft umgekehrt: Zuerst erfolgt die Elektronenübertragung und dann erst werden die entstandenen Ionen in der Lösung durch Koordination stabilisiert³.

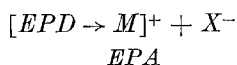
² V. Gutmann und U. Mayer, *Mh. Chem.* **100**, 2048 (1969).

³ V. Gutmann, *Chemie in uns. Zeit* **4**, 90 (1970); *Angew. Chem.* **82**, 858 (1970); *Internat. Ed.* **9**, 843 (1970); *Chem. Ind.*, im Druck.

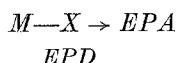
Hiedurch wird die Elektronenpopulation an M erhöht und es kommt zur Übertragung eines Elektrons von M nach X . Die nun von M ausgeübte ED -Funktion muß nach dem Prinzip der chemischen Funktionsfolge der vorher ausgeübten Funktion nicht korreliert sein.



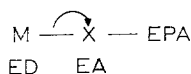
Durch die Ausübung der ED -Funktion wird unter Ausbildung einer positiven Ladung an M die Elektronenpopulation verringert, so daß es abermals zur Funktionsumkehr, nämlich zur Entfaltung der EPA -Funktion kommt, welche der ED -Funktion nicht korreliert ist. In diesem Zustand ist die EPA -Funktion stärker als diejenige von M in $M-X$ und daher die $[EPD-M]^+$ -Bindung stärker als die $EPD-M-X$ -Bindung: das Kation ist durch Koordination mit dem EPD stabilisiert:



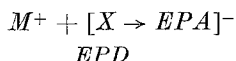
Analoge Verhältnisse liegen bei der koordinationsbedingten Ionisation durch elektrophilen Angriff eines Elektronenpaaracceptors an $M-X$ vor. Zunächst fungiert X in $M-X$ als EPD , so daß seine Elektronenpopulation verringert



und die der EPD -Funktion nicht korrelierte EA -Funktion gegenüber M wirksam wird.



Dadurch wird das koordinierte Anion $[X-EPA]^-$ gebildet, welches gegenüber dem Molekülkomplex $M-X-EPA$ dadurch stabilisiert ist, daß X^- eine stärkere EPD -Funktion ausübt als X in $M-X$.



5. Vorstellungen über die Dynamik der Errichtung chemischer Bindungen

5.1. Allgemeines

Die Beschreibung einer chemischen Bindung durch Grenzstrukturen ist vor allem für den Lernenden unbefriedigend, für den es naheliegt,

jede der Grenzstrukturen als eine mögliche Realität zu betrachten. Die Verwendung der Bezeichnung „Resonanz“ ist bestens geeignet, diese irrige Ansicht zu stützen, weil ungewollt ein Schwingen zwischen den Grenzstrukturen assoziiert wird.

In konsequenter Anwendung des chemischen Funktionsprinzips lassen sich Vorstellungen über die Dynamik der im Verlaufe der Bildung einer Bindung erfolgenden elektronischen Veränderungen entwickeln.

Zur Entscheidung darüber, ob eine Elektronenverschiebung als *EPD—EPA*- oder als *ED—EA*-Wechselwirkung zu beschreiben ist, diene die oben angegebene Regel: Diejenige Verschiebung, die zu einer Erhöhung oder Verminderung der Polarität einer schon bestehenden Bindung führt, wird als *ED—EA*-Funktionsausübung aufgefaßt.

5.2. Die Ionenbindung

Im Verlaufe der zu Natriumchlorid führenden Reaktion von metallischem Natrium und elementarem Chlor erscheint die Inanspruchnahme des chemischen Funktionsprinzips zunächst nicht nötig. Das Alkalimetall fungiert als starker Elektronendonator und das Halogen als starker Elektronenacceptor. Durch den Übergang eines Elektrons von einem Natriumatom auf ein Chloratom entstehen Ionen mit Edelgaskonfiguration, welche außerordentlich stabil sind. Man führt die starke Wechselwirkung dieser Ionen im Kristallgitter wesentlich auf elektrostatische Kräfte zurück.

Andererseits dürfte der Idealfall der rein elektrostatischen Ionenbeziehung zwischen nicht deformierbaren Ionen in der Natur kaum angetroffen werden.

Im Lithiumfluorid-Kristall wird eine relativ hohe Elektronendichte auf der Verbindungslinie zwischen Lithiumion und Fluoridion und eine deutliche Elektronenbrücke zwischen benachbarten Fluoridionen angetroffen⁴; andererseits dürften keine deutlichen homöopolaren Bindungsanteile zwischen Li^+ und F^- vorhanden sein. Eine elektronische Wechselwirkung zwischen den entgegengesetzt geladenen Ionen ist daher nur dadurch möglich, daß der *EPD*, im vorliegenden Fall das Fluoridion, eine geringfügige Entlastung seiner Orbitale dadurch erreicht, daß durch seine Elektronen eine entsprechende Belastung der Atomorbitale des als *EPA* fungierenden Lithiumions erfolgt.

Eine solche Stabilisierung des Kristalles sollte z. B. im Natriumchloridgitter weniger deutlich in Erscheinung treten, da sowohl das Natriumion als *EPA* schwächer als das Lithiumion, als auch das Chloridion als *EPD* schwächer fungiert als das Fluoridion. Tatsächlich ist im Natriumchloridgitter ein ziemlich ausgedehntes ladungsfreies Gebiet

⁴ H. Krug, H. Witte und E. Wöljel, Z. physik. Chem. [N. F.] **4**, 36 (1955).

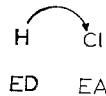
zwischen den Ionen vorhanden⁵ und die Kugelsymmetrie der Ladungsverteilung um die Ionen ist ausgeprägter als im Lithiumfluorid-Kristall.

Die beschriebene Wechselwirkung ist im Einklang mit dem Prinzip der chemischen Funktionsfolge, das nunmehr die experimentellen Befunde erklärt.

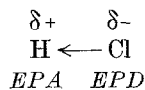
5.3. Die kovalente Bindung zwischen verschiedenartigen Atomen

Als einfachster Fall sei zunächst die Errichtung einer kovalenten Bindung zwischen zwei Atomen verschiedener Elektronegativität betrachtet, nämlich die Bildung einer H—Cl-Bindung aus einem Wasserstoffatom und einem Chloratom. Nach Berührung der Elektronenhüllen der Reaktionspartner wird die weitere Durchdringung und Neuordnung in Angriff genommen, welche die weitere Annäherung der zu bindenden Atome und die Umwandlung der Atomorbitale in die Molekülorbitale bewerkstelligen, wobei es sich um spontane Vorgänge handeln muß.

Nach Kontaktnahme der Elektronenhüllen der beiden Atome wird ein Elektronenzug zum elektronegativeren Partner, also vom Wasserstoffatom zum Chloratom erfolgen. Da das Wasserstoffatom keine *EPD*-Funktion ausüben kann, muß der erste Schritt als *ED—EA*-Wechselwirkung aufgefaßt werden.



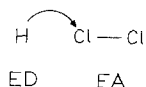
Das Wasserstoffatom fungiert als *ED*, das Chloratom als *EA*, und im Extremfall, welcher jedoch zunächst nicht erreicht wird, würde Ionisation unter Bildung eines Protons und eines Chloridions eintreten. Im Verlaufe der Veränderung der Elektronenpopulation wird nach dem chemischen Funktionsprinzip jeweils die Ausübung der entgegengesetzten, nicht korrelierten Funktion gefördert. Das positivierte Wasserstoffatom beginnt als *EPA* zu fungieren, wie dies in erhöhtem Maße für das im Extremfall entstandene Wasserstoffion der Fall ist, und das negativierte Chloratom beginnt die Funktion als *EPD* auszuüben, wie dies in verstärktem Maße für das im Extremfall entstandene Chloridion bekannt ist.



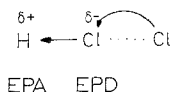
Im Verlaufe dieser Dynamik erfolgt der Aufbau der Molekülorbitale und ihre endgültige Besetzung.

⁵ H. Witte und E. Wölfel, Z. physik. Chem. [N. F.] 3, 296 (1955).

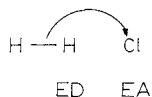
Da die Bildung des HCl-Moleküls in der Regel nicht aus H-Atom und Cl-Atom erfolgt, sei nun die im Verlauf der Chlorknallgas-Kettenreaktion mögliche Bildung aus einem H-Atom und einem Cl₂-Molekül betrachtet: Wieder kann das Wasserstoffatom nur als *ED* fungieren, so daß das Chlormolekül die *EA*-Funktion übernimmt:



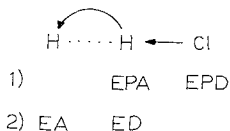
Dadurch wird dem Wasserstoff die Entwicklung der *EPA*-Funktion aufgezwungen. Im negativierten Chlormolekül ist die Cl—Cl-Bindung polarisiert. Das polarisierte Chlormolekül ist zur Funktionsumkehr unter Bevorzugung der eben ausgeübten *EA*-Funktion nicht korrelierten *EPD*-Funktion bereit. Mit seinem negativierten Ende tritt es mit dem als *EPA* fungierenden positiveren Wasserstoff zusammen. Die schon polarisierte Cl—Cl-Bindung wird hiedurch weiter polarisiert, so daß es schließlich zu ihrer Trennung unter Bildung eines HCl-Moleküls und eines Chloratoms kommt.



Bei der Bildung des HCl-Moleküls aus H₂-Molekül und Cl-Atom lassen sich analoge Überlegungen anstellen: Nimmt man an, daß das Wasserstoffmolekül gegenüber dem Chloratom als *ED* fungiert, so wird hiedurch die H—H-Bindung polarisiert und geschwächt.



Die Verminderung der Elektronenpopulation am Wasserstoffmolekül führt zur Ausbildung der *EPA*-Funktion. Das negativierte Chloratom fungiert nun als *EPD* gegenüber dem positivierten Wasserstoffatom und es kommt zur Errichtung der H—Cl-Bindung,

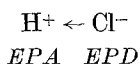


während gleichzeitig durch weitere *ED*—*EA*-Wechselwirkung zwischen den Wasserstoffatomen die Trennung ihrer Bindung vollzogen wird. Gleichzeitig wird die H—H-Bindung gelöst und es entsteht ein Wasser-

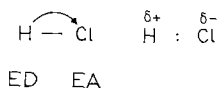
stoffatom, welches nunmehr zur weiteren Reaktion mit einem Chlormolekül befähigt ist.

Die Einleitung der Dynamik durch *EPD*—*EPA*-Wechselwirkung erscheint weniger wahrscheinlich, da sowohl die *EPD*-Eigenschaften des H_2 -Moleküls als auch die *EPA*-Eigenschaften des Chloratoms nur außerordentlich schwach entwickelt sind.

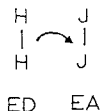
Die Bildung des HCl -Moleküls aus Proton und Chloridion wird durch *EPA*—*EPD*-Wechselwirkung eingeleitet. Dem als *EPD* fungierenden Chloridion wird durch das als *EPA* fungierende Proton das Elektronenpaar weitgehend entrissen, so daß die Elektronenpopulation am Wasserstoff erhöht und diejenige am Chlor erniedrigt wird.



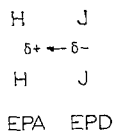
Das bedingt für beide Teile Funktionsumkehr: Wasserstoff wirkt als *ED* und Chlor als *EA* bis zur Einstellung der Polarität der $H-Cl$ -Bindung:



Die Bildung des Jodwasserstoffmoleküls aus molekularem Wasserstoff und aus molekularem Jod erscheint ebenfalls plausibel*: Das Wasserstoffmolekül fungiert als *ED*, wodurch seine Elektronenpopulation verringert, die $H-H$ -Bindung polarisiert und geschwächt wird.

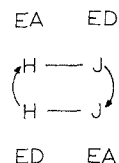


Das Jodmolekül fungiert hingegen als *EA*, wodurch es negativiert und die $J-J$ -Bindung polarisiert wird. Die nun erfolgende Funktionsumkehr führt zur Entfaltung der *EPD*-Funktion durch das Jodmolekül, dessen negativiertes Ende mit dem als *EPA* fungierenden positivierten Wasserstoffmolekül unter Errichtung einer $H-J$ -Bindung zusammentritt.



* Allerdings wird auch ein anderer Mechanismus diskutiert [J. H. Sullivan, J. chem. Phys. 46, 73 (1967)].

Die Elektronenverschiebungen bedingen die Trennung sowohl der H—H- als auch der J—J-Bindung und die Errichtung einer zweiten H—J-Bindung.



In der dynamischen Betrachtungsweise ist beim Zustandekommen einer Bindung zwischen zwei ungleichartigen Atomen mindestens einmal Funktionswechsel erforderlich, und zwar in der Regel von *ED—EA* auf *EPA—EPD*-Wechselwirkung oder umgekehrt.

Je stärker die *ED—EA*-Wechselwirkung, um so stärker wird die Bindung polarisiert, und je stärker die *EPD—EPA*-Wechselwirkung, um so stärker sind die kovalenten Wechselwirkungen.

Mit steigender Polarisierung der Bindung nimmt für den Bindungspartner im positiven Polarisationszustand die *EPA*-Funktion und für den Bindungspartner im negativen Polarisationszustand die *EPD*-Funktion zu.

Je stärker demnach die Unterschiede der Elektronegativitäten der Bindungspartner, um so stärker die Polarisierung der Bindung und um so größer die koordinative Bindungsverstärkung durch Ausübung der *EPD—EPA*-Funktionen. Man kann auch sagen: Je stärker die Tendenz zur Ladungstrennung zwischen den Bindungspartnern durch Ausübung der *ED—EA*-Funktionen, um so stärker auch die kovalenten Bindungsanteile durch *EPA—EPD*-Wechselwirkung.

Es ist daher nicht nötig, hypothetische und unrealistische Resonanzformeln zur Erklärung des „Ionencharakters einer kovalenten Bindung“ beizubehalten.

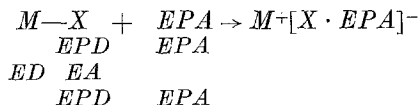
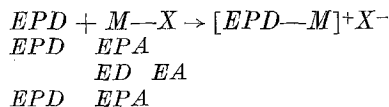
Die *ED—EA*-Wechselwirkung zwischen Wasserstoff- und Fluoratom ist bedeutend größer als zwischen Wasserstoff- und Jodatome; daher ist die H—F-Bindung entsprechend stärker polarisiert als die H—J-Bindung. Für die nun folgenden koordinativen Wechselwirkungen sind zwei Effekte maßgeblich: Erstens ist das im Extremfall entstandene Fluoridion ein stärkerer *EPD* als das im Extremfall entstandene Jodidion. Zweitens ist durch die Wechselwirkung mit Wasserstoff die Ladungsübertragung zum Fluor weitergehend als diejenige zum Jod, wodurch die Unterschiede in der Ausübung der *EPD*-Funktionen noch entsprechend gefördert werden.

Wie schon am Beispiel des HCl-Moleküls gezeigt wurde, ist es für das Ergebnis gleichgültig, ob in vorliegender Beschreibung von den Atomen oder von den Ionen ausgegangen wird. Im ersten Fall erfolgt die Einleitung

der Dynamik durch *ED—EA*-Wechselwirkung und ihr Vollzug durch induzierte *EPA—EPD*-Wechselwirkung, im zweiten Falle erfolgt zuerst *EPD—EPA*- und sodann die hiedurch induzierte *EA—ED*-Wechselwirkung.

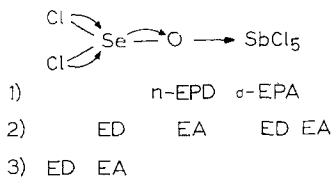
5.4. Die koordinative Bindung

Es wurde oben gezeigt, daß die koordinationsbedingte Ionisation einer kovalenten Bindung als das Ergebnis zweimaliger Funktionsumkehr im Einklang mit dem chemischen Funktionsprinzip aufgefaßt werden kann:



Auf Grund der Überlegungen *Lindqvists*⁶ über die Faktoren, welche die Bindungsabstände in *EPD—EPA*-Komplexen beeinflussen, wird bei Inanspruchnahme der Elektronen eines *EPD* eine Zunahme des polaren Charakters der Bindung und eine Zunahme des Bindungsabstandes eintreten^{6, 7}. Andererseits bewirkt die „Zunahme des s-Charakters“ einer Bindung eine Verminderung des Bindungsabstandes^{8, 9}.

Durch *Koordination des SeOCl₂-Moleküls* über den Sauerstoff an das *SbCl₅-Molekül* werden die Cl—Se-Bindungen verkürzt, die Se—O-Bindungen und die Sb—Cl-Bindungen verlängert. Man kann in funktioneller Betrachtungsweise die Dynamik der elektronischen Veränderungen folgendermaßen wiedergeben:



⁶ I. *Lindqvist*, „Inorganic Adduct Molecules of Oxo-Compounds“, Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1963.

⁷ H. A. *Bent*, J. Inorg. Nucl. Chem. **10**, 43 (1961).

⁸ M. G. *Brown*, Trans. Farad. Soc. **55**, 694 (1959).

⁹ Y. *Hermodsson*, Arkiv. Kem. **31**, 218 (1969).

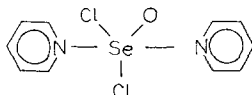
1. Errichtung der koordinativen Bindung zwischen dem Sauerstoffatom und dem Antimonatom durch *n-EPD*— σ -*EPA*-Wechselwirkung.

2. a) Weitere Polarisierung der Se—O-Bindung durch Verschiebung der Elektronen Se—O, welche als *ED*—*EA*-Wechselwirkung aufzufassen ist. Dies führt zur Bindungsverlängerung, Zunahme der Polarität und Schwächung der Bindung^{6, 7}.

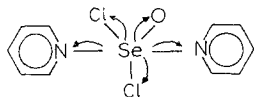
b) Geringfügige Erhöhung der Polarität der Sb—Cl-Bindungen durch Ausübung der *ED*—*EA*-Funktionen.

3. *ED*—*EA*-Wechselwirkungen innerhalb der Se—Cl-Bindungen, wodurch die Bindungen verkürzt werden^{6, 7}. (Die *EA*-Funktion des Selenatoms nach Ausübung der *ED*-Funktion ist nicht im Widerspruch zum Prinzip der chemischen Funktionsfolge, da jede dieser Funktionen gegenüber verschiedenartigen Atomen erfolgen.)

In der Verbindung $\text{SeOCl}_2(\text{py})_2$ ist das Selenatom tetragonal pyramidal von einem Sauerstoffatom, zwei Cl-Atomen in *trans*-Stellung und von zwei Stickstoffatomen der Pyridinringe, ebenfalls in *trans*-Stellung, umgeben¹⁰.

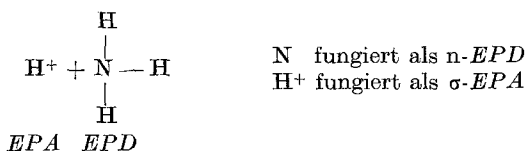


Im Addukt sind die Se—Cl- und die Se—O-Bindungsabstände deutlich größer als die erwarteten kovalenten Bindungslängen und auch die Se—N-Abstände sind größer als erwartet. Durch die *EPD*—*EPA*-Wechselwirkung zwischen den Stickstoffatomen der Pyridinringe und dem Selen als Koordinationszentrum wird die Elektronenpopulation an diesem beachtlich erhöht und es kommt zur Zunahme des polaren Charakters aller Bindungen durch die vom zentralen Selenatom ausgeübte relativ starke *ED*-Funktion gegenüber allen Liganden:

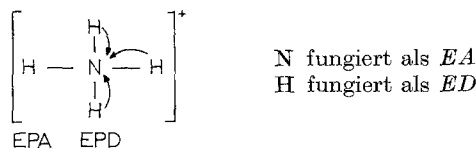


Als nächstes Beispiel diene die Betrachtung der Bildung des Ammoniumions aus Ammoniak und einem Proton. Der nukleophile Angriff des Protons am Stickstoff des Ammoniakmoleküls unter Ausübung der σ -*EPA*- bzw. *n-EPD*-Funktion veranlaßt das Stickstoffatom, seine Elektronenpopulation zu erhöhen

¹⁰ I. Lindqvist und G. Nahrngbauer, Acta Cryst. **12**, 638 (1959).

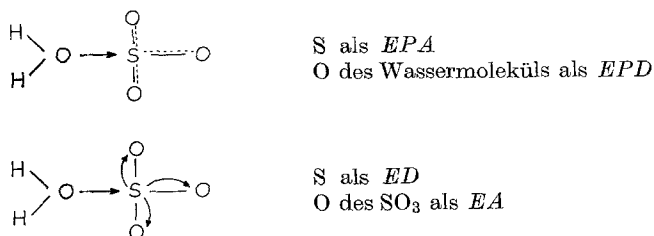


und damit zur Funktionsumkehr unter schwacher Ausübung der *EA*-Funktion, so daß die drei im NH_3 -Molekül vorhandenen N—H-Bindungen, deren Bindungslänge 1,015 Å beträgt¹¹, nach Hybridisierung geschwächt und geringfügig gedehnt werden. Im Ammoniumion betragen die N—H-Abstände 1,031 Å¹¹ und die Bindungen sind etwas stärker polar als im Ammoniakmolekül im Einklang mit der leichteren Deprotierbarkeit des ersteren:



Die Reaktion des *Schwefeltrioxids mit Wasser* kann folgendermaßen beschrieben werden. Mit der Ausübung der *EPD—EPA*-Wechselwirkung zwischen Wasser und Schwefeltrioxid geht eine Elektronenverschiebung vom Schwefel zu den schon vorhandenen Sauerstoffatomen in Hand.

Infolge der Belastung der Elektronenpopulation des Schwefels unter Ausübung der *EPA*-Funktion gegenüber dem Sauerstoffatom des Wassers tritt eine Verschiebung von π -Elektronen zu den Sauerstoffatomen ein, welche zur Schwächung und weiteren Polarisation der S—O-Bindungen führt. Dies bewirkt eine S—O-Bindungslänge von 1,43 Å im SO_3 -Molekül¹² und eine solche von 1,52 Å im Kristallgitter von KHSO_4 ¹³.

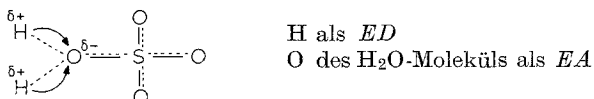


¹¹ Chem. Soc. Publ. Nr. 11 (1958), „Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions“.

¹² K. J. Palmer, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 2360 (1938).

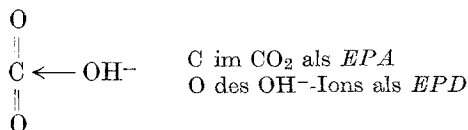
¹³ L. H. Loopstra und C. H. MacGillavry, Acta Cryst. **11**, 349 (1958).

Die Funktionsumkehr des Sauerstoffatoms des Wassers führt zur Ausübung der *EA*-Funktion gegenüber den als *ED* fungierenden Wasserstoffatomen; diese Wechselwirkung ist so stark, daß es zur fast vollständigen Polarisation der H—O-Bindungen und ihrer leichten Deprotonierbarkeit kommt.

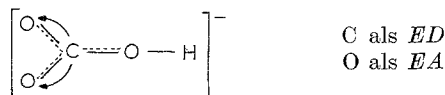


Da *Schwefeldioxid* im Vergleich zu Schwefeltrioxid nur schwächere *EPA*-Funktionen ausüben kann, so ist die Wechselwirkung mit Wasser schwächer, die schweflige Säure weniger beständig und weniger leicht deprotonierbar.

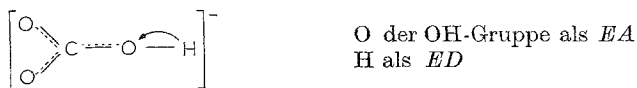
In analoger Weise läßt sich die Bildung des *Hydrogencarbonations* aus Kohlendioxid und Hydroxidion deuten. Zunächst fungiert das C-Atom als σ -*EPA* und der Sauerstoff des OH⁻-Ions als *n-EPD*.



Hiedurch wird am Kohlenstoffatom die Entfaltung der *ED*-Funktion hervorgerufen; die π -Elektronen der vorhandenen C=O-Bindungen werden zu den Sauerstoffatomen gedrängt, so daß die Bindungen während der Hybridisierung polarisiert werden.



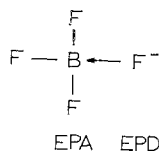
Die C=O-Bindungslänge von 1,159 Å im CO₂-Molekül¹⁴ ist kleiner als im Hydrogencarbonation. Im Kristallgitter von NaHCO₃ messen zwei C—O-Bindungen 1,263 Å, die dritte 1,346 Å. Man schreibt die längere Bindung jenem Sauerstoffatom zu, an welchem Wasserstoff gebunden ist¹⁵. Am Sauerstoffatom der OH-Gruppe erfolgt die Entwicklung der *EA*-Funktion gegenüber dem Wasserstoffatom, so daß die OH-Bindung polarisiert wird.



¹⁴ E. K. Plyer und E. F. Barker, Phys. Rev. **38**, 1827 (1931) — D. M. Dennison, Rev. Modern Physics **12**, 175 (1940).

¹⁵ W. H. Zachariasen, J. chem. Phys. **1**, 634 (1933); R. L. Sass und R. F. Scheuermann, Acta Cryst. **15**, 77 (1962).

Schließlich sei die Bildung des Tetrafluoroborations aus Bor(III)-fluorid und Fluoridion erörtert, deren Wechselwirkung durch Betätigung der *n-EPD*-Funktion des Fluoridions und σ -*EPA*-Funktion am Boratom des BF_3 -Moleküls erfolgt.



Die hierdurch erfolgende Vermehrung der Elektronenpopulation am Bor veranlaßt dieses als (schwacher) *ED* zu fungieren und die π -Bindungsanteile der B—F-Bindungen im Bor(III)fluorid-Molekül beim Übergang in das $[\text{BF}_4]^-$ -Ion auszuschalten. Dementsprechend sind die B—F-Bindungsabstände im BF_3 -Molekül (1,30 Å) kleiner als im $[\text{BF}_4]^-$ -Ion¹⁶ (1,40 Å).

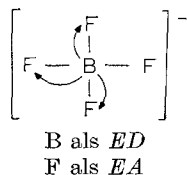


Tabelle 2. Bindungsabstände in Acceptor-molekülen und in ihren Komplexen¹¹

| Acceptor-Molekül | M—X [Å] | Komplex | M—X [Å] |
|------------------|---------------|------------------------|---------------|
| CdCl_2 | 2,235 | $[\text{CdCl}_6]^{4-}$ | 2,53 |
| SiF_4 | 1,54 | $[\text{SiF}_6]^{2-}$ | 1,71 |
| TiCl_4 | 2,18 bis 2,21 | $[\text{TiCl}_6]^{2-}$ | 2,35 |
| ZrCl_4 | 2,33 | $[\text{ZrCl}_6]^{2-}$ | 2,45 |
| GeCl_4 | 2,08 bis 2,10 | $[\text{GeCl}_6]^{2-}$ | 2,35 |
| GeF_4 | 1,67 | $[\text{GeF}_6]^{2-}$ | 1,77 |
| SnBr_4 | 2,44 | $[\text{SnBr}_6]^{2-}$ | 2,59 bis 2,64 |
| SnCl_4 | 2,30 bis 2,33 | $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ | 2,41 bis 2,45 |
| SnJ_4 | 2,64 | $[\text{SnJ}_6]^{2-}$ | 2,85 |
| PbCl_4 | 2,43 | $[\text{PbCl}_6]^{2-}$ | 2,48 bis 2,50 |
| PF_5 | 1,54 bis 1,57 | $[\text{PF}_6]^-$ | 1,73 |
| SbCl_5 | 2,31 | $[\text{SbCl}_6]^-$ | 2,47 |
| SO_2 | 1,43 | $[\text{SO}_3]^{2-}$ | 1,50 |
| SeO_2 | 1,61 | $[\text{SeO}_3]^{2-}$ | 1,74 |
| ICl | 2,30 | $[\text{ICl}_2]^-$ | 2,36 |
| I_2 | 2,66 | $[\text{I}_3]^-$ | 2,83 |

¹⁶ *Gmelin*, Handbuch der Anorganischen Chemie, Erg. Bd. 13 (Bor), S. 171, 194, Verlag Chemie, Weinheim 1954; *F. A. Cotton* und *J. R. Leto*, J. chem. Phys. **30**, 993 (1959).

Tab. 2 zeigt, daß auch in zahlreichen anderen Komplexen die $M-X$ -Bindungsabstände wesentlich größer sind als in den Acceptormolekülen.

5.5. Die kovalente Bindung zwischen gleichartigen Atomen

Da die Dynamik der elektronischen Wechselwirkung in so verschiedenartig gelagerten Fällen mit Hilfe des Prinzips der chemischen Funktionsumkehr beschrieben werden kann, ist anzunehmen, daß bei der Errichtung einer kovalenten Bindung zwischen zwei gleichartigen Atomen grundsätzlich die gleichen Prinzipien maßgeblich sein werden.

Man könnte also annehmen, daß beim Zusammentreten von zwei Wasserstoffatomen zu einem Wasserstoffmolekül eine (teilweise) Elektronenübertragung durch $ED-EA$ -Wechselwirkung eintritt, wodurch ein positiviertes und ein negativiertes Wasserstoffatom entstehen. Dadurch würde eines der beiden s-Atomorbitale entlastet, und zur Entfaltung der EPA -Funktion befähigt. Die am negativierten Wasserstoffatom erhöhte Elektronenpopulation drängt zur Übernahme der EPD -Funktion und die Elektronen werden in die bindenden Molekülorbitale eingeschleust.

5.6. Back-Donation

Die Bedeutung der funktionellen Betrachtungsweise kommt besonders bei der Behandlung der Back-Donation zum Ausdruck, wie die Betrachtung von Pentacarbonylisen(0) zeigt.

Das Kohlenmonoxidmolekül kann nur als außerordentlich schwacher $n-EPD$ fungieren und es ist keine Verbindung bekannt, die durch $EPA-CO$ -Wechselwirkung allein zustande kommt. Die Bindungsenthalpie einer hypothetischen σ -Bindung (ohne π -Verstärkung) zwischen Eisen(0) und dem Kohlenmonoxidmolekül dürfte in der Größenordnung von 10^{-1} kcal \cdot mol $^{-1}$ liegen.

Die durch Wechselwirkung mit einem EPA erfolgende geringfügige Verminderung seiner Elektronenpopulation bewirkt Erlöschen der EPD -Funktion unter Funktionsumkehr, und zwar zur Entfaltung der $\pi-EPA$ -Funktion. Man kann auch sagen: das Kohlenmonoxidmolekül reagiert außerordentlich empfindlich auf seine eigene Reaktion.

Eisen(0) ist ein sehr schwacher EPA , welcher ähnlich empfindlich auf die Veränderung seiner elektronischen Umgebung reagiert wie das Kohlenmonoxidmolekül. Die durch Wechselwirkung mit dem als EPD fungierenden CO erfolgende geringfügige Vermehrung seiner Elektronenpopulation führt zur Funktionsumkehr als $\pi-EPD$, und zwar unter Heranziehung von in d-Orbitalen untergebrachten Elektronen. Nun sind die ursprünglichen Funktionen der Reaktionspartner vertauscht worden und die weitere Wechselwirkung führt zur zunächst nur schwachen d π -p π -Bindungsverstärkung.

Da n - EPD - und π - EPA -Funktionen nicht korreliert sind, ist es im Einklang mit dem chemischen Funktionsprinzip, wenn nach Ausübung einer n - EPD -Funktion die Funktionsumkehr unter Entfaltung einer π - EPA -Funktion erfolgt und umgekehrt.

Auch die Bindungsenergie der nun vorliegenden $d\pi$ - $p\pi$ -Bindungen wird in derselben Größenordnung liegen wie diejenige der hypothetischen σ -Bindung allein. Die hiedurch verstärkte Bindung führt zu weiterer Annäherung der beiden Kerne und zu weiterer Durchdringung der beiden Elektronenhüllen.

Die zuletzt ausgeübten Funktionen (π - EPD -Funktion des Eisenatoms und σ - EPD -Funktion des CO-Moleküls) veranlassen die Funktionsumkehr für jeden der Reaktionspartner. Die Elektronenpopulation wurde nämlich durch die $d\pi$ - $p\pi$ -Wechselwirkung am CO soweit erhöht, daß es wieder gerade als n - EPD und diejenige am Eisen soweit erniedrigt, daß es gerade als σ - EPA gegenüber dem schon schwach gebundenen CO fungieren kann. Hiedurch kommt es zu stärkerer Überlappung der bindenden Orbitale, damit zur weiteren Annäherung der Bindungspartner und zur abermaligen Funktionsumkehr. Eisen fungiert nun zum zweiten Mal als π - EPD und CO ebenfalls zum zweiten Mal als π - EPA , so daß die $d\pi$ - $p\pi$ -Bindung verstärkt wird. Durch häufige Wiederholung dieser alternierenden Vorgänge kommt es zu laufender Verstärkung der Wechselwirkung bis zur Erreichung des Endzustandes.

Das System schwingt sich quasi unter laufender Bindungsverstärkung ein und gelangt schließlich in die Gleichgewichtslage.

Die Dynamik der Errichtung dieser Bindung durch wiederholte Funktionsumkehr der beiden Reaktionspartner ist aber nur dann möglich, wenn beide Teile

(a) in ihren Elektronenpopulationen nur wenig von der Idealität abweichen und

(b) auf die Reaktion des Partners besonders empfindlich ansprechen und zur Funktionsumkehr schon durch schwache elektronische Wechselwirkung befähigt sind.

Wäre nämlich das Kohlenmonoxidmolekül ein starker EPD , dann würde es auch nach der Wechselwirkung mit dem Eisen(0) immer noch als EPD fungieren und daher nicht zur Aufnahme der d -Elektronen befähigt sein, so daß die Dynamik der Bindungsverstärkung nicht einmal eingeleitet werden könnte. Könnte andererseits Eisen(0) als stärkerer EPA gegenüber dem Kohlenmonoxid fungieren, so würde es nach erfolgter Wechselwirkung eine immer noch zu geringe Elektronenpopulation besitzen und wäre nicht in der Lage, sodann als π - EPD zu fungieren: die $d\pi$ - $p\pi$ -Wechselwirkung könnte nicht erfolgen. Tatsächlich sind keine Carbonyle von Metallen in höheren Oxidationszahlen (stärkere EPA) bekannt.

Es ist für das Zustandekommen dieses Bindungstyps geradezu erforderlich, daß die Reaktionspartner ihre Funktionen nur in außerordentlich schwachem Maße ausüben und hiedurch sofort zur Funktionsumkehr entsprechend dem chemischen Funktionsprinzip veranlaßt werden.

6. Schlußbetrachtung

An Hand einiger weniger Beispiele wurde gezeigt, daß die Dynamik der elektronischen Veränderungen im Verlaufe chemischer Reaktionen unter Heranziehung eines Leitprinzips — des Prinzips der chemischen Funktionsfolge — beschrieben werden kann. Diesem liegt die experimentell beobachtete Beeinflussung koordinationschemischer und redoxchemischer Effekte zugrunde.

Die nur kurz gefaßte Beschreibung* wäre allzu unvollständig, würde nicht ausdrücklich darauf hingewiesen werden, daß sich die Beschreibung der Reaktionen in der modernen organischen Chemie zwanglos in das vorliegende Bild einfügt. Der elektrophile bzw. nukleophile Angriff eines Reaktionspartners am Substrat ist eine *EPA—EPD-* bzw. *EPD—EPA-*Wechselwirkung, welche im Substrat *EA—ED-*Wechselwirkungen, also unter Berücksichtigung des Prinzips der chemischen Funktionsfolge, auslösen.

In der funktionellen Betrachtungsweise müssen naturgemäß Moleküleigenschaften, z. B. Ionisierungspotential, in den Hintergrund treten. Weiters ist der Resonanzbegriff und damit die Formulierung mesomerer Grenzzustände nicht nötig.

Die vorliegende Beschreibung ist nicht an die Annahme eines bestimmten Reaktionsmechanismus gebunden und damit universell zur Deutung katalytischer Vorgänge anwendbar, womit sich die folgende Abhandlung befassen soll.

* Eine ausführliche Beschreibung ist in Vorbereitung.