

Ein entscheidender Beitrag für den Erfolg der Valenztheorie war die Aufstellung einer «verfolgereichen» Formel für das Benzol-Molekül durch KERULE.

11.1.5 Die Entdeckung des Elektrons

Das dualistische Prinzip, das BERZELIUS einst so entschieden vertreten hatte, erlebte gegen Ende des neunzehnten Jahrhunderts eine Wiedergeburt. Um diese Zeit wurde sehr viel mit Röhren und Strahlen experimentiert. Im Jahr 1894 entdeckte J. J. THOMSON das Elektron und bestimmte durch Ablenkung eines Elektronenstrahls in elektrischen und magnetischen Feldern das Masse/Ladungsverhältnis dieses Teilchens. THOMSON unternahm den Versuch, ein Atommodell und ein Modell der chemischen Bindung zu entwerfen, bei denen das von ihm entdeckte Teilchen Elektron eine besondere Stellung hatte. Wissenschaftshistorisch ist sein Atommodell von Bedeutung; nicht etwa, weil es ein besonders «brauchbares» Modell gewesen wäre, sondern weil E. RUTHERFORD die von THOMSON postulierte Masse- und Ladungsverteilung des Thomson-Modells durch Beschuß mit α -Teilchen untersuchen wollte. Die etwas eigenwillige Masse- und Ladungsverteilung, die das Thomson-Modell vorsah und die RUTHERFORD gerade nicht bestätigen konnte, führte dazu, daß dieses Modell von den Physikern jener Zeit als «Rosinenkuchen-Modell» bezeichnet wurde. Über die chemische Bindung schreibt THOMSON im Rahmen einer von ihm gehaltenen Stillman-Vorlesung im Jahr 1904:

Die Fähigkeit eines Elements, in eine chemische Verbindung einzutreten, hängt von der Fähigkeit seines Atoms ab, eine Ladung anzunehmen. Die Ansicht, daß die Kräfte, die die Atome in den Molekülen chemischer Verbindungen zusammenhalten, in ihrem Ursprung elektrischer Natur sind, wurde zuerst von BERZELIUS vorgeschlagen. Die Chemiker scheinen jedoch von dieser Idee wenig Gebrauch gemacht zu haben, da sie offensichtlich gefunden haben, daß das Konzept der «Bindungsaffinität» fruchtbarer sei.

Im Jahr 1914 modifizierte THOMSON seine Theorie der Bindung, in dem er die Existenz von 1 bis 8 Elektronen an der «Oberfläche» eines Atoms postulierte und diese «Oberflächen-Elektronen» für die Reaktivität des Atoms «verantwortlich» machte:

So sehen wir, daß ein Atom eine elektropositive Valenz ausüben kann, die gleich der Zahl der beweglichen Teilchen in diesem Atom ist, oder aber eine elektronegative Valenz, die gleich der Differenz zwischen 8 und dieser Zahl ist.

Übertragen wir diese Aussage auf die Atome der uns bekannten Strukturen, so kann z. B. das Stickstoffatom 5 Elektronen (= bewegliche Teilchen) abgeben und übt dann die «elektropositive Valenz» + 5 aus; nimmt es dagegen 3 Elektronen auf, so übt es eine «elektronegative Valenz» von $8 - 5 = 3$ aus.

Mit der Bemerkung:

Chemische Verbindungen können in zwei große Klassen eingeteilt werden – in eine Klasse, deren Atome elektrisch neutral sind und in eine andere, deren Atome geladen sind – und die Eigenschaften der Verbindungen sind deutlich verschieden entsprechend der Zugehörigkeit zu der einen oder anderen Klasse.

«überwinder» THOMSON den Widerspruch zwischen dem dualistischen und unitarischen Prinzip.

Der Millikansche Versuch zur Bestimmung der Elementarladung durfte bekannt sein und soll hier näher beschrieben werden. Mit dieser Bestimmung der Elementarladung e^- schien die Entdeckung des Elektrons abgeschlossen zu sein. Es ist jedoch ein bemerkenswerter Zufall, daß der Sohn THOMSONS maßgeblichen Anteil an der Entdeckung einer weiteren Eigenschaft des Elektrons, der Welleneigenschaft, hatte. Vater THOMSON erhielt den Nobelpreis für Physik, weil er das Teilchen Elektron entdeckt hatte; Sohn THOMSON erhielt den Nobelpreis für die Entdeckung der Welle Elektron.

11.2 Die Oktett-Regel nach Lewis

Am 26. Januar 1916 reichte G. N. LEWIS bei der Redaktion des «Journal of American Chemical Society» eine Arbeit mit dem Titel ein:

The Atom and the Molecule

Die Arbeit wurde im selben Jahr im 38.ten Band dieser Zeitschrift auf Seite 762 gedruckt.

In der Einleitung geht LEWIS noch einmal auf den Unterschied zwischen polar- und nicht-polar gebauten Verbindungen ein. Er greift also noch einmal – wenn auch auf einem höheren Erkenntnisstand als seine Vorgänger – in den alten Streit zwischen dem dualistischen und unitarischen Prinzip ein. Allerdings behandelt er diese Frage nicht mehr auf der Basis des «entweder oder», sondern kommt zu dem Ergebnis, daß für verschiedene Stoffe verschiedene Modelle gelten. Er betont, daß zwar anorganische Verbindungen oft polar, organische dagegen nicht polar sind, dies aber nicht immer so sein muß:

Die zwei Klassifikationen stimmen in etwa überein, da die meisten anorganischen Verbindungen deutlich polar sind, wogegen die Mehrzahl der organischen Stoffe der nicht-polaren Klasse angehört. Trotzdem gibt es eine Menge anorganischer Stoffe, die – unter gewöhnlichen Umständen – vorwiegend nicht-polar sind und viele organische Stoffe, die – zumindest in einem bestimmten Teil des Moleküls – stark polar sind.

Den Unterschied zwischen polaren und unpolaren Stoffen beschreibt er in der folgenden Weise:

So ist es wahrscheinlich, daß in einem extrem polaren Molekül wie z. B. dem von Natriumchlorid und schließlich in der größeren Mehrzahl der Moleküle das Chlor-Atom eine negative Ladung angenommen hat und daß der Vorgang der Ionenbildung nur in einer weiteren Trennung dieser geladenen Teile besteht.

Wenn wir nun das nicht polare Molekül so auffassen, daß die Elektronen, die zu einem individuellen Atom gehören, durch solche Zwänge gehalten werden, daß sie sich nicht von ihren normalen Positionen entfernen können, während im polaren Molekül die mehr beweglichen Elektronen sich so bewegen, daß sie das Molekül in positive und negative Teile trennen, dann werden alle Eigenschaften, in denen sich diese zwei Klassen von Verbindungen unterscheiden, notwendigerweise Folgen dieser Annahme.

Auf Seite 767 beginnt der erste Hauptteil der Lewisschen Arbeit. Unter der Überschrift

Das kubische Atom

entwickelt Lewis ein Atommodell; er zeichnet Bilder der Modelle und beschreibt die Eigenschaften der Atome:

Vor einer Reihe von Jahren entwarf ich, was man die Theorie des kubischen Atoms nennen könnte. Während sich einige meiner Kollegen mit dieser Theorie vertraut gemacht haben, wurde sie nie veröffentlicht, zum Teil wohl deshalb, weil sie unter vielen Aspekten unvollständig war. Obwohl viel von der Unvollkommenheit geblieben ist und obwohl es der Theorie heute an der Originalität fehlt, die sie ursprünglich besaß, scheint sie doch mehr Wahrheitsgehalt zu besitzen als einige der anderen vorgeschlagenen Theorien der Atom-Strukturen und ohne eine kurze Diskussion dieser Theorie kann ich die Unterschiede zwischen polaren und nicht polaren Verbindungen nicht diskutieren.

Die Bilder der Atom-Struktur, die in Abbildung 2 wiedergegeben sind, und in denen die Kreise die Elektronen der äußeren Schale des neutralen Atoms darstellen, wurden gezeichnet, um eine Reihe wichtiger Gesetze des chemischen Verhaltens mit Hilfe folgender Postulate zu deuten.

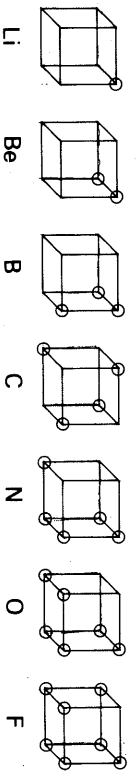


Abb. 2

1. Jedes Atom besteht aus einem essentiellen Rumpf, der bei allen normalen chemischen Reaktionen unverändert bleibt und der einen Überschuß an positiven Ladungen besitzt, dessen Zahlenwert der Nummer der Gruppe des Periodensystems entspricht, der das Element angehört.
 2. Das Atom besteht aus dem Rumpf und dem äußeren Teil des Atoms oder der Schale, die – im Fall des neutralen Atoms – negative Elektronen in der gleichen Zahl enthält, wie der Rumpf positive Ladungen hat, aber die Anzahl der Elektronen in der Schale kann sich während chemischer Reaktionen von 0 bis 8 verändern.
 3. Die Atome streben danach, eine gerade Anzahl von Elektronen in ihren Schalen zu haben und insbesondere streben sie nach acht Elektronen, die sie normalerweise symmetrisch an den acht Ecken eines Würfels anordnen.
 4. Die Schalen zweier Atome können sich gegenseitig durchdringen.
 5. Elektronen können sich gewöhnlich innerhalb einer Schale mit Leichtigkeit von einer Position zu einer anderen bewegen. Trotzdem werden sie durch mehr oder weniger starke Zwänge an ihren Plätzen gehalten und diese Plätze und die Größe der Zwänge werden durch die Natur des Atoms bestimmt und durch die anderen Atome, die mit dem betrachteten Atom verbunden sind.
 6. Elektrische Kräfte zwischen Teilchen, die sehr nahe beieinander sind, gehorchen nicht dem einfachen Gesetz des reziproken Quadrates, welches für größere Abstände gilt.
- Um die Bedeutung der Postulate klar zu machen, ist ihre weitere Erläuterung nötig. Das erste Postulat behandelt die zwei Teile des Atoms, die etwa dem inneren und äußeren Ring des Thomsonschen Atoms entsprechen. Der Rumpf als der Teil des Atoms, der bei gewöhnlichen chemischen Reaktionen unverändert bleibt, ist bedeutend genug, um ein eigenes Symbol zu erhalten. Ich schlage vor, daß das übliche Elementsymbol in einer anderen Type zur Symbolisierung des Rumpfes verwendet werden soll. So soll \mathcal{L} für den Lithium-Rumpf stehen. Er hat eine einfach positive Ladung und entspricht dem Lithium-Ion Li^+ . \mathcal{X} hat zwei positive Ladungen, \mathcal{B} drei, \mathcal{V} vier, \mathcal{N} fünf, \mathcal{O} sechs und \mathcal{F} sieben. Wir können erwarten, daß das nächste Element in dieser Reihe, Neon, einen Atomrumpf mit acht positiven Ladungen und eine äußere Schale hat, die aus acht Elektronen besteht. In gewissem Sinn ist dies zweifellos der

Fall. Wie aber in Postulat 3 festgestellt wurde, ist eine Gruppe von acht Elektronen besonders stabil und diese Stabilität ist um so größer, je kleiner der Ladungsunterschied zwischen dem Rumpf und dieser Gruppe von acht Elektronen ist. So hat im Fluorid-Ion der Rumpf eine Ladung von +7, und die negative Ladung der Gruppe von acht Elektronen übersteigt sie nur um eine Einheit. Tatsächlich wird Fluor in all seinen Verbindungen die Ladung -1 zugeordnet. Im Fall des Sauerstoffs, wo die Gruppe von acht Elektronen eine Ladung hat, die die des Rumpfes um zwei Einheiten übersteigt, wird angenommen, daß in fast allen Verbindungen die Ladung -2 beträgt. Von Stickstoff nimmt man an, daß in solchen Verbindungen wie Ammoniak und den Nitriden die Ladung -3 beträgt. Es mag noch angeten, Kohlenstoff gelegentlich die Ladung -4 zuzuordnen, aber es war offensichtlich noch niemals erforderlich, Bor die Ladung -5, Beryllium die Ladung -6 oder Lithium die Ladung -7 zuzuordnen. Aber Neon mit einer Rumpfladung von 8 und einer äußeren Gruppe von acht Elektronen ist so außerordentlich stabil, daß das ganze Atom wie ein Atomrumpf betrachtet werden kann und wir schreiben können $Ne = M_e$.

Das nächste Element, Natrium, beginnt eine neue Außenschale und $Na = Na^+$, $Mg = Mg^{++}$ usw.

Später faßt Lewis die Atome nach der Ladung ihrer Atomrümpfe zusammen:

Wir haben somit als Atomrümpfe mit einer einfach positiven Ladung Be , Zn , Na , K , Rb , Cs mit zwei positiven Ladungen Ba , Mg , Ca , Str , Ba ; mit drei Ladungen B , Al , Sc ; mit vier Ladungen Ti , Zr ; mit fünf Ladungen V , Cr , Mn , Fe , Co , Ni , Cu , Zn , Ag , Au und eine Gruppe von radioaktiven Isotopen; mit sieben Ladungen F , Cl , Br , I ; und mit der Ladung null He , Ne , Ar , Kr , Xe und M_e .

Die Aufzählung der Elemente verrät eine gewisse Unsicherheit bezüglich des Aufbaus des PSE; so nimmt Lewis Scandium in die dritte Hauptgruppe auf, erwähnt aber Gallium, Indium und Thallium nicht.

Nun weiter im Text: etwas später geht Lewis auf die Postulate 2 und 4 ein: Postulat 2 kann nur in Verbindung mit dem vierten Postulat diskutiert werden, aber unter der Annahme, daß wir die Bedeutung der Reduktion oder Oxidation eines Elementes (zumindest im Fall sehr polarer Substanzen) so verstehen, daß Reduktion eine Zunahme, Oxidation eine Abnahme der Anzahl der Elektronen bedeutet. Zur Illustration und unter den Vorbehalten, die sich gegenwärtig als notwendig erweisen, können wir feststellen, daß Chlor im Chlorid-Ion acht Elektronen in der Außenschale hat, sechs im Hypochlorit, vier im Chlorit, zwei im Chlorat und keines

im Perchlorat. Postulat 3 kann am besten durch den Gebrauch von Formeln illustriert werden, in denen die Elektronen der Schalen selbst wie Elektrizitätsatome betrachtet und durch das Symbol E dargestellt werden. So wie wir mit gewöhnlichen Symbolen zwei Formeln benutzen, die Summenformel, die kaum mehr als die chemische Zusammensetzung der Substanz angibt, sowie die Strukturformel, durch die wir die relative Lage der Atome anzugeben versuchen, so können wir mit dem neuen Symbol zwei Typen von Formeln benutzen. Wir werden später die Strukturformeln diskutieren, aber zum jetzigen Zeitpunkt wollen wir die Summenformeln betrachten, die die Atomrümpfe und die Elektronen einschließen. Lithium hat eine positive Ladung im Rumpf, Fluor hat sieben solcher Ladungen und so können wir das neutrale Molekül Lithiumfluorid durch LiF_7E_8 darstellen. Im Lithiumsulfat haben S und O sechs positive Ladungen und Li_2SO_4 wird gleich $Li_2SO_4E_{32}$; $SO_4^{--} = SO_4E_{32}$. In jeder Substanz, in der jedes Element seine höchste oder niedrigste Ladung hat, wird E ein Vielfaches von 8 sein. So $NH_3 = NH_3E_8$, $H_2O = H_2OE_8$, $KOH = KOHE_8$, $NaNO_3 = NaNO_3E_{24}$, $AlO_3H_3 = AlO_3H_3E_{24}$, $MgCl_2 = MgCl_2E_{16}$, $K_2CO_3 = K_2CO_3E_{24}$. In Verbindungen, in denen die Atome Ladungen zwischen der höchsten und niedrigsten haben, ist die Anzahl der Elektronen in der Regel nicht ein Vielfaches von 8, aber in fast allen Fällen eine gerade Zahl. So $SO_2 = SO_2E_{18}$, $NaClO = NaClOE_{14}$, $C_2H_2 = C_2H_2E_{10}$, $C_6H_6O = C_6H_6OE_{36}$.

Dann geht Lewis auf Atome bzw. Verbindungen ein, die eine ungerade Elektronenzahl haben:

Zuerst mögen die Elemente selbst in atomaren Zustand erwähnt werden; als typische Beispiele nehmen wir $Na = NaE_8$ und $Cl = ClE_7$. Außer diesen haben wir $NO = NOE_{11}$, $NO_2 = NO_2E_{17}$, $ClO_2 = ClO_2E_{19}$, $(C_6H_5)_3C = (C_6H_5)_3CE_{91}$.

Es ist besonders bemerkenswert, daß solche Substanzen sich irreversibel in Stoffe umwandeln, die eine gerade Zahl von Elektronen in den äußeren Atomen haben, wenn sie nur in eine polare Umgebung gebracht werden.

So löst sich NO_2 in Wasser unter Bildung von Salpetriger und Salpetersäure, und sogar in reinem, flüssigem Stickstoffdioxid müssen wir Ionen vermuten, denn es hat eine Leitfähigkeit als wären die Ionen $NO_2^+ = NO_2E_{16}$ und $NO_2^- = NO_2E_{18}$ vorhanden. In ähnlicher Weise löst sich ClO_2 in geringem Ausmaß unter Bildung von Chloriger und Chlorsäure, das Triphenylmethyl(-Radikal) löst sich in flüssigem Schwefeldioxid unter Bildung einer leitenden Lösung, die wahrscheinlich die Ionen $(C_6H_5)_3C^+$ und $(C_6H_5)_3C^-$ enthält. Natrium dissoziiert in metallischen Zustand oder beim Lösen in Ammoniak gemäß der Gleichung $NaE_8 = NaE_8^+ + E_8^-$. Wir können deshalb ganz allgemein feststellen, daß ein

Stoff, in dessen Summenformel eine ungerade Anzahl von Elektronen auftritt, ein Elektron nur durch schwache Kräfte hält und in einem Medium, das alle elektrischen Kräfte schwächt, besonders in einem polaren Medium, das ungerade Elektron leicht aufgeben wird. Von den erwähnten Fällen scheint im NO das Elektron besonders fest gebunden zu sein und sogar in einer polaren Umgebung sind die Kräfte noch genügend stark, das Elektron zu binden. Trotzdem erfolgt in Anwesenheit eines Oxidationsmittels wie Sauerstoff, also einer Substanz, die eine starke Tendenz zur Elektronenaufnahme hat, die Umwandlung sofort.

Moleküle dieser Klasse, die eine ungerade Zahl von Elektronen oder ein ungepaartes Elektron enthalten, sollen um der Kürze willen ungerade Moleküle genannt werden. Ein ungerades Molekül enthält mindestens ein Atom mit einer ungeraden Zahl von Elektronen in der Schale. Dies mag ein ungerades Atom genannt werden.

Im zweiten Hauptteil seiner Arbeit beschreibt LEWIS unter der Überschrift

Molekülstrukturen

seine Vorstellung von der Bildung einfacher Moleküle. Dabei greift er auf das Modell der «kubischen Atome» zurück.

Ich werde nun an einzelnen chemischen Verbindungen zu erklären versuchen, wie man die so sehr verschiedenen Erscheinungen chemischer Umwandlungen erklären kann. Die ursprüngliche Annahme von Helmholtz, die von verschiedenen Autoren unter dem Namen Elektronentheorie der Valenz gebraucht wird und nach der ein Elektron entweder vollständig oder überhaupt nicht von einem Atom zum anderen gelangt, ist in der Lage, eine befriedigende Erklärung der Verbindungen zu geben, die stark polar sind, aber die Methode wird mehr und mehr unzureichend, je mehr wir uns den nicht-polaren Stoffen nähern. So groß nun auch der Unterschied zwischen einer typisch polaren und nicht-polaren Substanz ist, können wir doch zeigen, wie ein einzelnes Molekül entsprechend seiner Umgebung von einer extrem polaren in eine nicht-polare Form übergehen kann – nicht durch einen Sprung, sondern durch unmerkliche Abstufungen – sobald wir nur zulassen, daß ein Elektron gemeinsames Eigentum der Schalen zweier Atome sein kann.

Wir wollen zuerst eine sehr polare Verbindung betrachten: Hier finden wir Elemente mit wenigen Elektronen in ihren Schalen, die die Tendenz haben, unter Bildung positiv geladener Ionen diese Elektronen abzugeben, und wir finden Elemente, die schon eine Anzahl von Elektronen besitzen und die die Tendenz zeigen, diese Anzahl zu vergrößern und eine Gruppe von acht zu erreichen. So sind die Rumpfe von Na^+ und Ca^{++} ohne Schalen, während das Chlorid-Ion, das Sulfid-Ion, das Nitrid-Ion (wie in geschmolzenen Nitriden) durch ein Atom dargestellt wer-

den können, das in der Schale acht Elektronen an den Ecken eines Würfels hat.

Als Einführung in die Betrachtung von Substanzen des nur wenig polaren Typs wollen wir die Halogene studieren. In Abbildung 3 habe ich den Versuch gemacht, die verschiedenen Formen des Iod-Moleküls I_2 zu zeigen.

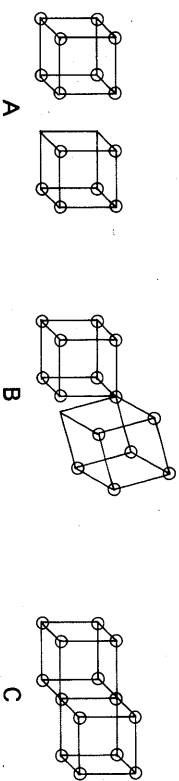


Abb. 3

A stellt das Molekül vollständig dissoziiert dar, wie es zweifellos in meßbarem Ausmaß in flüssigen Iod vorliegt. Ohne Dissoziation haben wir ein Elektron des einen Atoms um die äußere Schale des zweiten Atoms zu vervollständigen und so die Gruppe von acht Elektronen zu erreichen, wie dies in B der Fall ist. Aber gleichzeitig kann ein Elektron des zweiten Atoms in die Schale des ersten eintreten und so (in beiden Atomen) die Gruppe von acht (Elektronen) erreichen, wobei die Form C entsteht, die die vorherrschende und charakteristische Struktur der Halogene ist. Wenn die zwei Atome sich aus einem Grund trennen wollen, können sich – ungeachtet der Symmetrie der Form C – die gemeinsamen Elektronen an das eine der Atome anklammern, manchmal an das andere, und so entsteht eine Unsymmetrie im ganzen Molekül, wobei ein Atom einen geringen Überschuß an positiver Ladung hat, das andere an negativer.

Diese Trennung der Ladungen und das daraus resultierende Anwachsen des polaren Charakters des Moleküls nimmt mit dem Abstand der Atome zu bis vollständige Dissoziation eingetreten ist.

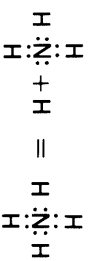
Betrachten wir Lewis' Ausführungen aus heutiger Sicht, so müssen wir ihm bestätigen, daß die Theorie der kovalenten Bindung auch heute noch auf der Basis steht, die er 1916 gelegt hat. Zwar ist in der Zwischenzeit die quantenmechanische Beschreibung des Verhaltens der Elektronen hinzugekommen, aber das grundlegende Konzept der Ausbildung gemeinsamer Elektronenpaare ist unverändert geblieben.

Nun geht Lewis noch einmal auf das Problem polar/nicht-polar ein; wir sehen, wie sehr dieser «Streit» die Chemiker dieser Zeit beschäftigt hat. Dabei kommt LEWIS zu einem Ergebnis, das wir in dieser Form heute nicht mehr akzeptieren können; trotzdem mag dieser Abschnitt zitiert werden:

So bestehen zwischen der völlig symmetrischen, nicht-polaren Form C und der völlig polaren und dissoziierten Form A eine unendliche Zahl von Zwischenstufen, die einer mehr oder weniger großen Polarität entsprechen. Nun kann man nicht annehmen, daß in einer Substanz wie flüssigem Iod alle Moleküle im selben Zustand sind, sondern einige sind sehr polar, andere fast unpolar und andere zeigen alle Abstufungen dazwischen. Wenn wir finden, daß Iod in verschiedenen Umgebungen verschiedene Grade der Polarität zeigt, so bedeutet dies nur, daß in einem Medium ein größerer Prozentsatz der polaren Formen vorliegt. So ist Brom – obwohl es durch eine vollständig analoge Formel dargestellt wird – weniger polar als Iod. Mit anderen Worten: im Durchschnitt der Moleküle ist die Trennung der Ladungen kleiner als dies beim Iod der Fall ist. Chlor und Fluor sind noch weniger polar und können als Moleküle betrachtet werden, die fast vollständig der Form C entsprechen.

Auch chemische Reaktionen, z. B. die Bildung des NH_4^+ -Ions, formuliert Lewis mit seinem Modell:

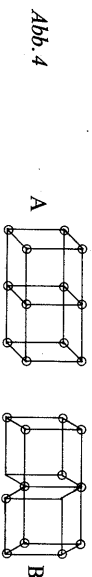
Die Lösung dieses Problems mit der hier präsentierten Theorie ist außerordentlich einfach und befriedigend und es mag genügen, die Gleichung unter Verwendung der neuen Symbole zu schreiben, um dies zu erklären. So schreiben wir für $\text{NH}_3 + \text{H}^+ = \text{NH}_4^+$



Wenn das Chloridion mit dem Ammoniumion sich verbindet, so ist es nicht direkt an den Stickstoff gebunden, sondern es wird einfach durch elektrische Kräfte an das Ammonium gebunden.

Nun behandelt Lewis das Problem der Doppelbindungen. Beginnend auf Seite 778 dieser Arbeit führt er aus:

Als nächstes betrachten wir die Doppelbindung, in der zwei Atome durch vier Elektronen zusammengehalten werden. So zeigt Abbildung 4 A die typische Struktur eines Sauerstoff-Moleküls.



Charakteristisches Merkmal der Doppelbindung ist die Tendenz, zu «brechen». Wenn dies in symmetrischer Weise erfolgt wie es – ausge-

nommen in höchst polarer Umgebung – der Fall ist, führt es zu einem ungeraden Zustand der beteiligten Atome, wobei jedes ein ungepaartes Elektron in der Schale hat. Wenn eine Substanz mit Doppelbindung diese andere tautomere Form annimmt, zeigt sie die Eigenschaften einer Substanz mit ungeraden Molekülen. So stellt Abbildung 4 B die tautomere Form des Sauerstoff-Moleküls dar: das Gleichgewicht zwischen A und B entspricht vollständig dem Gleichgewicht zwischen N_2O_4 und NO_2 . Fast jeder bekannte Fall einer Verbindung mit Sauerstoff führt bei tiefen Temperaturen zuerst zu einem Peroxid. Dies zeigt, daß Sauerstoff in beträchtlichem Maß in einer Form vorliegt, die Form B entspricht, in der er direkt an andere Atome addiert werden kann genau wie Ethen Additionsverbindungen bildet.

Die zwei Formen des Sauerstoffs, die durch einen kontinuierlichen Übergang ineinander übergehen, können durch die Formeln



und Ethen durch die Formeln



dargestellt werden.

Hier ist eine Retrospektive aus der heutigen Sicht nötig: Wir kennen den Parameganismus des O_2 -Moleküls und beschreiben diesen als Folge der Molekülorbitalbildung und der Besetzung dieser Molekülorbitale.

Diese Kenntnis vom Bau der Atome und Moleküle hatte Lewis nicht, aber man merkt beim Lesen dieses Abschnittes über die Struktur des Sauerstoff-Moleküls, daß er etwas von der Radikal-Eigenschaft und deren besonderer Bedeutung gerade beim O_2 -Molekül geahnt hat. Die nicht-vorhandene Kenntnis der MO-Theorie an dieser Stelle zu belächeln, wäre überheblich; sehr viel mehr scheint es angezeigt, den Weitblick Lewiss zu bewundern, mit dem er diese Problematik erfaßt hat. Wogegen Lewis – siehe oben – Doppelbindungen in einer uns recht modern anmutenden Form beschreiben kann, kommt das «kubische Atom» bei den Dreifachbindungen in Schwierigkeiten.

Die Dreifachbindung stellt den höchsten Grad der Verbindung zweier Atome dar. Wie eine Doppelbindung, die in eine Bindung zerbrechend kann und dabei zwei ungerade C-Atome erzeugt, kann sie (die Dreifachbindung) es auch, aber sie kann auch in einer Weise zerbrechend wie dies die Doppelbindung nicht kann, indem eine Einfachbindung und zwei

Kohlenstoffatome (bivalent) entstehen, von denen jedes ein Paar von Elektronen hat, das nicht an ein anderes Atom gebunden ist. Die drei tau-
tomeren Formen können beim Ethin durch



dargestellt werden.

11.3 Langmuirs Beitrag zur Oktett-Theorie

Wie der vorangegangene Abschnitt gezeigt hat, wendete LEWIS das von ihm entwickelte Modell auf Moleküle an; wir wollen deshalb zunächst bei den Molekülen bleiben und vor der – chronologisch zuerst zu behandelnden Arbeit KOSSELS – auf den Beitrag LANGMUIRS eingehen.

Die LEWISSCHE Arbeit wurde drei Jahre nach ihrem Erscheinen von LANGMUIR erweitert. Die Publikationen LANGMUIRS:

The Arrangement of Electrons in Atoms and Molecules

Isomorphism, Isosterism and Covalency

die beide im *Journal of American Chemical Society* im Band 41 des Jahres 1919 auf den Seiten 868 und 1543 erschienen, dürften die letzten bedeutenden Beiträge zur Theorie der chemischen Bindung in vor-quantenmechanischer Zeit sein.

In der zuerst genannten Arbeit entwickelt LANGMUIR auf der Basis LEWISScher Vorstellungen 11 Postulate über den Atom- und Molekülbau; einige dieser Postulate sollen hier besprochen werden. So geht im Postulat 7 LANGMUIR auf die Abgabe und Aufnahme von Elektronen ein:

Postulat 7. – Die Eigenschaften der Atome werden durch die Anzahl und Anordnung der Elektronen in der Außenschale bestimmt und auch durch die Leichtigkeit, mit der diese (Atome bzw. Schalen) in stabilere Formen übergehen können, indem sie Elektronen abgeben, aufnehmen oder ihre Elektronen mit anderen Atomen teilen, mit denen sie sich verbinden. Am stärksten ausgeprägt ist die Tendenz, in die Form überzugehen, die den Atomen der Edelgase entspricht.

Hier geht LANGMUIR ganz deutlich auf die besondere Stabilität der Edelgasschale ein und stellt die beiden zu seiner Zeit bekannten Bindungstypen gegenüber.

In den nun folgenden Postulaten greift er noch einmal das Prinzip auf, daß die Atome eine Edelgasschale anstreben. Er führt aus:

122

Postulat 8. – Die sehr stabilen Anordnungen der Elektronen, die denen der Edelgase entsprechen, sind durch starke innere aber ungewöhnlich schwache äußere Kraftfelder charakterisiert. Die magnetischen und elektrischen Kräfte halten sich im Innern nahezu die Waage. Je kleiner die Ordnungszahl des Elementes ist, desto schwächer sind die äußeren Felder.

Postulat 9. – Das Elektronenpaar im Heliumatom stellt die stabilste Anordnung dar. Ein stabiles Paar dieser Art entsteht nur unter dem direkten Einfluß positiver Ladungen.

Die positiven Ladungen, die das stabile Paar erzeugen, können sein:

- (a) Der Kern eines Elementes
- (b) Zwei Wasserstoff-Kerne
- (c) Ein Wasserstoff-Kern zusammen mit dem Rumpf eines Atoms
- (d) Zwei Atomrümpfe.

Die Liste geht in der Reihenfolge der Stabilität.

Wie wir aus der vorangegangenen Diskussion der Atomstruktur erkannt haben, überspielt die Tendenz, ein Elektronenpaar um den Kern eines Atoms zu bilden, die Tendenz zur Ausbildung anderer Anordnungen, so daß das stabile Paar die erste Schale aller Elemente ist mit Ausnahme des Wasserstoffs. Die Tendenz, daß sich ein Paar um zwei Atomrümpfe bildet, (Fall d), ist schwach ausgeprägt und so kommt diese Kombination nur in Ausnahmefällen unter äußerem Einfluß zu stande.

Postulat 10. – Nach dem sehr stabilen Paar (Postulat 9) ist die nächst stabile Anordnung von Elektronen die Gruppe von 8, wie sie in der Außenschale von Neon und Argon gebildet wird. Wir könnten diese stabile Gruppe von 8 Elektronen das «Oktett» nennen. Jedes Atom hinauf bis Argon, das mehr als zwei positive Ladungen im Rumpf hat, strebt nach Elektronenaufnahme zur Bildung eines Oktetts. Je größer die Ladung auf dem Rumpf, desto stärker ist diese Tendenz. In Ausnahmefällen kann das Oktett über einem komplexen Rumpf gebildet werden, dies bedeutet, über einer Struktur, die die Rümpe zweier Atome durch ein Paar von Elektronen zusammenhält (Postulat 9 d).

Dieses Postulat bedarf wohl keiner weiteren Interpretation mehr; LANGMUIR faßt die Erkenntnisse seiner beiden Vorläufer LEWIS und KOSSSEL durch die Prägung des Begriffes «Oktett» zusammen. Im letzten Postulat geht LANGMUIR noch einmal auf das Problem der chemischen Bindung ein:

Postulat 11. GEMEINSAME ELEKTROENEN – Zwei Oktetts können 1, 2 oder manchmal sogar 3 Elektronenpaare gemeinsam haben. Ein stabiles Paar und ein Oktett können ein Elektronenpaar gemeinsam haben. Ein Oktett

123

CIP-Kurzzeitaufnahme der Deutschen Bibliothek

Dämmgen, Ulrich:

Quellentexte Chemie / Ulrich Dämmgen ; Reinhard Demuth ; Friedhelm Kober -
Frankfurt am Main ; Berlin ; München : Diesterweg / Salle ;
Aarau ; Frankfurt am Main ; Salzburg : Sauerländer, 1983.

(Studienbücher Chemie)

ISBN 3-425-05293-4 (Diesterweg) ;

ISBN 3-7941-2241-0 (Sauerländer)

NE: Demuth, Reinhard.; Kober, Friedhelm:

1. Auflage 1983

Ulrich Dämmgen, Reinhard Demuth, Friedhelm Kober

Quellentexte Chemie

Reihe: Studienbücher Chemie

Bestellnummer 5293

ISBN 3-425-05293-4 (Diesterweg)

ISBN 3-7941-2241-0 (Sauerländer)

© 1983 Verlag Moritz Diesterweg GmbH & Co., Otto Salle Verlag GmbH & Co.,
Frankfurt am Main; Verlag Sauerländer AG, Aarau.

Alle Rechte vorbehalten. Die Vervielfältigung, Aufnahme, Speicherung und Weitergabe durch irgendwelche Datenträger (EDV, Mikrofilm usw.) auch einzelner Teile, Texte oder Bilder – mit Ausnahme der in §§ 53, 54 URG ausdrücklich genannten Sonderfälle – gestattet das Urheberrecht nur, wenn sie mit dem Verlag vorher vereinbart wurden.

Gesamtherstellung: Druckerei Georg Appl, Wemding

INHALTSVERZEICHNIS

| | |
|--|-----|
| Vorwort | VI |
| 1 Atome | 1 |
| 2 Osmotischer Druck | 5 |
| 3 Die «künstliche Herstellung» von Harnstoff durch FRIEDRICH WÖHLER | 12 |
| 4 Benzol | 16 |
| 5 Die organische Elementaranalyse nach JUSTUS VON LIEBIG | 24 |
| 6 Die Entwicklung des Periodensystems der Elemente | 33 |
| 7 LOSCHMIDTSche Zahl, AVOGADRO-Zahl | 54 |
| 8 Die LOSCHMIDTSche Zahl und die BOLZMANNsche Konstante | 67 |
| 9 Die Grundlagen der Thermodynamik | 76 |
| 9.1 Der erste und zweite Hauptsatz der Thermodynamik | 76 |
| 9.2 Der MAXWELLSche Dämon | 94 |
| 10 Die Grundlagen der modernen Komplexchemie | 98 |
| 11 Die Oktett-Theorie | 108 |
| 11.1 Die Vorgeschichte der Oktett-Theorie | 108 |
| 11.1.1 Die ältere Radikaltheorie | 109 |
| 11.1.2 Die Substitutionstheorie und das dualistische Prinzip | 109 |
| 11.1.3 Die jüngere Radikaltheorie | 110 |
| 11.1.4 Der Bindungsstrich | 111 |
| 11.1.5 Die Entdeckung des Elektrons | 112 |
| 11.2 Die Oktett-Regel nach LEWIS | 113 |
| 11.3 LANGMUIRS Beitrag zur Oktett-Theorie | 122 |
| 11.4 Der Beitrag KOSSELS | 129 |
| 12 HERMANN STRAUDINGER und die Entwicklung der makromolekularen Chemie | 140 |
| Anhang | |
| A Weiterführende Literatur zur Geschichte der Naturwissenschaften und der Chemie | 168 |
| B Zeitfabel | 169 |