

**Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem.
I. Die Elektronenkonfiguration
des Benzols und verwandter Verbindungen¹⁾.**

Von **Erich Hückel** in Stuttgart

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 28. April 1931)

Z. Phys. Chem. **70**, 204-286 (1931)

**Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem.
II. Quantentheorie der induzierten Polaritäten.**

Von **Erich Hückel** in Stuttgart

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 19. August 1931)

Z. Phys. Chem. **72**, 310-337 (1931)

**Quantentheoretische Beiträge zum Problem
der aromatischen und ungesättigten Verbindungen. III.**

Von **Erich Hückel** in Stuttgart

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 29. April 1932)

Z. Phys. Chem. **76**, 628-648 (1932)

¹⁾ Habilitationsschrift zur Erlangung der *venia legendi* für theoretische Physik an der Technischen Hochschule Stuttgart.

Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem.

I. Die Elektronenkonfiguration des Benzols und verwandter Verbindungen¹⁾.

Von **Erich Hückel** in Stuttgart.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 28. April 1931.)

In nicht gesättigten Ringsystemen spielt die Zahl von sechs nicht paarweise in Einfachbindungen unterzubringenden Elektronen eine besondere Rolle, indem sie einen „aromatischen Charakter“ der Ringverbindungen bedingt. Es wird zunächst das Verhalten von n solchen Elektronen in einem ebenen Ring C_nH_n nach zwei Näherungsmethoden untersucht. Die „erste Methode“ behandelt die Wechselwirkung n solcher Elektronen im Felde der n CH-Gruppen nach dem zuerst von Heitler-London für das H_2 -Molekül entwickelten Verfahren, bei welchem in nullter Näherung jedem Atom ein Elektron in einem bestimmten Quantenzustand zugeschrieben wird. Dies Verfahren wird in der von Slater und Bloch für Elektronen in Kristallgittern ausgearbeiteten Form angewendet, wobei zur Auflösung des Säkularproblems die zyklische Symmetrie des Ringes ausgenutzt wird. Infolge dieser Symmetrie zerfällt die Gesamtheit aller Terme in Termsysteme, welche durch eine Zahl $K = 0, 1, \dots, n-1$ charakterisiert werden können. Die Terme sind außerdem noch durch ihre Spiegelungseigenschaften und den Wert s des resultierenden Spins zu charakterisieren. Die „zweite Methode“ — von Bloch für die Behandlung von Elektronen in Metallgittern ausgearbeitet — vernachlässigt in erster Näherung die Austauschenergien der Elektronen und bestimmt zuerst im Sinne des Hartreeverfahrens die Quantenzustände eines Elektrons in einem Kraftfeld von der Periodizität des Ringes. Diese Quantenzustände sind durch eine Zahl $k = 0, 1, \dots, n-1$ zu charakterisieren. Für stark gebundene Elektronen lassen sich die zugehörigen Eigenfunktionen durch Linearkombinationen der Eigenfunktionen eines einzelnen Elektrons bei den einzelnen Atomen annähern. Bei der Besetzung der verschiedenen k -Zustände mit n Elektronen ist das Pauliprinzip und der Austauscheffekt der Elektronen zu berücksichtigen. Für jeden dabei entstehenden Term gibt es ein resultierendes $K = \sum k$. Die Terme sind außerdem durch ihre Spiegelungseigenschaften und durch s zu charakterisieren. Beide Methoden geben für $n = 3, 4, 5, 6$ denselben Grundterm (bei $n = 4$ ist dies nicht ganz sicher). Die erste Methode ergibt pro Bindung gerechnet für ungerades n eine höhere Energie der n Elektronen als für gerade n . Die zweite Methode läßt erkennen, daß für den Grundzustand bei $n = 6$ eine „abgeschlossene Elektronengruppe“ vorliegt. Das gilt auch dann, wenn die Zahl der Elektronen nicht mit der Ringgliedzahl übereinstimmt. (Beispiel etwa $[C_6H_5]^-K^+$). Diese abgeschlossene Elektronengruppe wird mit dem aromatischen Charakter in Zusammenhang gebracht. Heterozyklische

¹⁾ Habilitationsschrift zur Erlangung der *venia legendi* für theoretische Physik an der Technischen Hochschule Stuttgart.

Ringe wie Pyridin, Pyrrol usw. können als Ringe von gestörter zyklischer Symmetrie angesehen werden. Zum Schluß werden unter vereinfachenden Voraussetzungen die Hydrobenzole nach einem der zweiten Methode analogen Verfahren behandelt. Es ergibt sich qualitativ für die Reihenfolge des Energieinhalts dieser Verbindungen Übereinstimmung mit der Erfahrung.

I. Einleitung und Problemstellung. Die Frage des Bindungszustandes der Kohlenstoffatome im Benzolring konnte bisher auf Grund chemischer Tatsachen nicht einwandfrei beantwortet werden. Über die Frage der räumlichen Anordnung der Atome im Benzol hat die Gesamtheit des chemischen Verhaltens dazu geführt, daß die Kekulé'sche Hypothese von der Anordnung der C-Atome in einem ebenen regulären Sechseck von den Chemikern heute allgemein angenommen wird. Diese Annahme gründet sich nicht nur darauf, daß dieses Modell die Zahl der Isomeren bei mehrfach substituierten Benzolen richtig wiederzugeben vermag — das würde auch die Ladenburg'sche Prismenanordnung tun, bei welcher das Benzol als ein dreiseitiges Prisma angenommen wird —, sondern auch auf das Verhalten bei der Überführung substituierter Benzole in Derivate des gesättigten Cyclohexans¹⁾.

Aus röntgenographischen Bestimmungen der Kristallstruktur des festen Benzols und seiner Derivate hat sich ergeben, daß im Kristallgitter der Benzolring zwar nicht völlig die Konfiguration eines ebenen regulären Sechseckes besitzt, dieser aber sehr nahe kommt²⁾. Der Atomabstand benachbarter C-Atome beträgt dabei 1,42 Å. Neuerdings hat die von Mark und Wierl durchgeführte Untersuchung der Atomanordnung des Benzoldampfes³⁾ mit Elektronenwellen ergeben, daß das erhaltene Interferenzbild mit der Annahme ebener Anordnung der C-Atome in einem regulären Sechseck im Einklang ist, wenn der Abstand benachbarter C-Atome zu 1,4 Å angenommen wird. Demgegenüber ließ sich das Interferenzbild des Cyclohexans auf Grund des gewinkelten Modells mit einem Atomabstand von 1,5 Å deuten. Diese räumliche Struktur des Benzols kann also heute wohl als so gut wie sicher angesehen werden.

Die stereochemische Frage nach der räumlichen Anordnung der Atome ist aber nur ein Teil des gesamten Benzolproblems. Das Benzol und über-

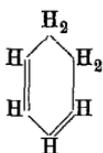
¹⁾ Siehe hierüber etwa Meyer Jacobsen, Lehrbuch der organischen Chemie 3, 55; ferner S. 765.

²⁾ Das Hexamethylbenzol hat genau ebene Struktur. K. Lonsdale, Proc. Roy. Soc. London (A) 123, 494, 1929.

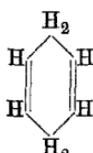
³⁾ H. Mark u. R. Wierl, Die Naturwissensch. 18, 778, 1930; R. Wierl, Ann. d. Phys. 8, 521, 1931.

haupt die sogenannten aromatischen Verbindungen zeigen ja bekanntlich gegenüber den sogenannten gesättigten und ungesättigten Kohlenstoffverbindungen ein ganz besonderes Verhalten. Dieses Verhalten läßt sich bis heute eigentlich noch gar nicht verstehen. Vielfach wird auch heute noch die alte Kekulé'sche Formulierung des Bindungszustandes der C-Atome im Benzolring benutzt, welche unter Festhalten an der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs das Benzol so formuliert, daß im Ring Einfach- und Doppelbindungen abwechseln. Um nicht in Widerspruch mit der Erfahrung betreffs der Zahl der Isomeren bei substituierten Benzolen zu kommen, ist es dann bekanntlich notwendig, einen schnellen Platzwechsel zwischen den Einfach- und Doppelbindungen anzunehmen (Kekulé'sche „Oszillationshypothese“).

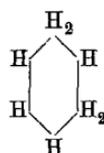
Ein Vorteil dieser Kekulé'schen Formulierung des Bindungszustandes des Benzols ist zunächst, daß sie, als auf der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs basierend, sofort erkennen läßt, daß Ringverbindungen vom Typus C_nH_n mit ungerader Ringgliederzahl n , also etwa C_5H_5 , nicht als stabile Verbindungen vorkommen können. Ebenso läßt sie ferner voraussehen, daß Hydrierungsprodukte des Benzols mit einer ungeraden Anzahl von H-Atomen nicht möglich sind; ferner, daß wohl ein 1, 2- und 1, 4-Dihydrobenzol, nicht aber ein 1, 3-Dihydrobenzol existieren kann:



1, 2-Dihydrobenzol

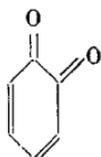


1, 4-Dihydrobenzol



1, 3-Dihydrobenzol
nicht existenzfähig, da
mit vierwertigem C nicht
zu formulieren.

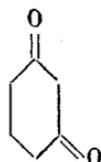
Entsprechendes gilt für die Chinone:



o-Chinon

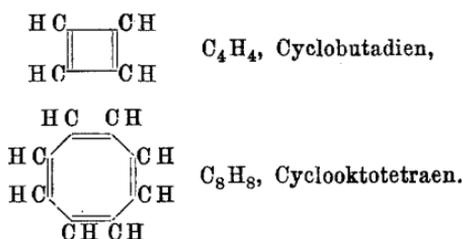


p-Chinon



m-Chinon
nicht existenzfähig, da
mit vierwertigem C nicht
zu formulieren.

Andererseits leistet die Kekulé'sche Formulierung im Grunde nicht mehr als eine solche Abzählung der Valenzen. Das wird aus folgendem ersichtlich: Entsprechend dem Benzol lassen sich als Ringverbindungen mit abwechselnden Doppel- und Einfachbindungen formulieren:



(weiter $C_{10}H_{10}$ usw.). Von diesen konnte das Cyclobutadien bisher trotz großer Bemühungen (Willstätter) überhaupt noch nicht hergestellt werden. Es ist daher wohl anzunehmen, daß es keine stabile Verbindung darstellt. Die Synthese des Cycloooktotetraens hingegen ist Willstätter und Waser¹⁾ gelungen. Es zeigte sich aber, daß diese Verbindung in ihrem chemischen Verhalten durchaus verschieden vom Benzol ist und keinerlei aromatischen Charakter besitzt. Sie ist vielmehr in ihrem Verhalten durchaus den ungesättigten Verbindungen ähnlich.

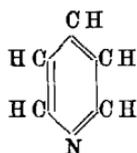
Das besondere Verhalten des Benzols (und der sonstigen „aromatischen“ Verbindungen), seine Stabilität und sein im Gegensatz zu sonstigen Verbindungen mit Doppelbindungen „aromatischer“ Charakter kann also auch dann nicht mit Hilfe der Kekulé'schen Formulierung ausgedrückt werden, wenn man (mit Thiele) die Kekulé'sche Formulierung durch die Zusatzhypothese ergänzt, daß das Abwechseln von Doppel- und Einfachbindung im Ring für das aromatische Verhalten maßgebend sein soll. Denn damit steht das Verhalten des Cycloooktotetraens im Widerspruch.

Es hat also zunächst den Anschein, als ob für das besondere Verhalten des Benzolringes gerade die Zahl 6 der C-Atome wesentlich ist. Diese ausgezeichnete Zahl 6 spielt nun, worauf zuerst Bamberger²⁾ aufmerksam machte, im allgemeineren Sinne nicht nur im Benzol (und anderen carbozyklischen Verbindungen), sondern auch in heterozyklischen Ringverbindungen (wobei die Zahl der Ringatome nicht 6 zu sein braucht) eine ausgezeichnete Rolle.

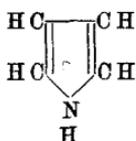
¹⁾ R. Willstätter u. E. Waser, Ber. d. D. Chem. Ges. **44**, 3423, 1911.

²⁾ E. Bamberger, Liebigs Ann. **257**, 47, 1890; **273**, 373, 1893.

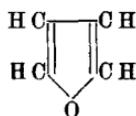
Zunächst seien einige Fälle angeführt, welche in enger Analogie zum Benzolring stehen, wobei wir die Verbindungen wie üblich mit Doppelbindungen formulieren¹⁾:



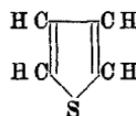
Pyridin



Pyrrol



Furan



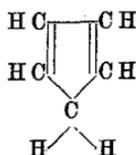
Thiophen

Von diesen steht das Pyridin in direkter Analogie zum Benzol. Es ist nur eine CH-Gruppe durch ein N-Atom ersetzt.

Die drei übrigen angeführten Verbindungen mit ihren fünf Ringatomen hingegen scheinen auf den ersten Blick mit der Zahl 6 nichts zu tun zu haben. Von ihnen verhält sich insbesondere das Thiophen dem Benzol sehr ähnlich; die für aromatische Verbindungen charakteristischen Substitutionsreaktionen treten bei ihm allerdings meist etwas leichter ein als beim Benzol.

Beim Furan und Pyrrol ist die Analogie zum Benzol geringer. Diese Verbindungen sind z. B. im Gegensatz zum Benzol unter dem Einfluß von Säuren leicht veränderlich und polymerisieren sich leicht. Dagegen verläuft bei ihnen die katalytische Hydrierung langsam wie beim Benzol, und sie zeigen eine Reihe von für die aromatischen Verbindungen charakteristischen Substitutionsreaktionen.

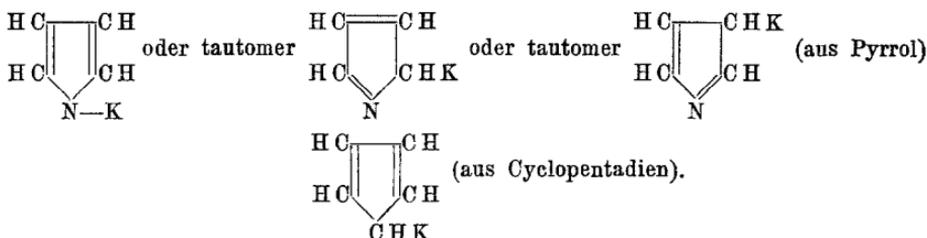
Eine weitere Verbindung, die in diesem Zusammenhang anzuführen ist, ist das Cyclopentadien:



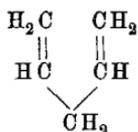
Dieses zeigt in keiner Hinsicht aromatischen Charakter. Es verhält sich vielmehr ähnlich wie konjugierte Systeme (d. h. Systeme, bei welchen zwei Doppelbindungen durch eine Einfachbindung getrennt sind) mit offener Kette. Wie das Pyrrol ist das Cyclopentadien polymerisationsfähig. Eine weitere Analogie zwischen diesen beiden Verbindungen besteht insofern, als sie beide imstande sind, durch direkte Substitution von Wasserstoff

¹⁾ Eine ausführlichere Diskussion siehe in W. Hückel, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, Bd. I, Kapitel 9, S. 333; insbesondere Abschnitt 7, S. 360ff.

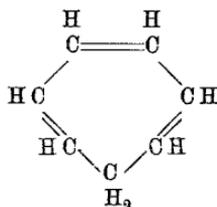
Metall zu binden. Bei Formulierung mit Doppelbindungen sind die Formeln der Metallverbindungen:



Demgegenüber ist es bemerkenswert, daß das Pentadien:



keine solche Metallverbindungen liefert. Hieraus würde man schließen, daß die konjugierte Doppelbindung im Ring für die Fähigkeit, Wasserstoff durch Metall zu substituieren, verantwortlich zu machen sei. Hiernach sollte man also erwarten, daß auch das Cycloheptatrien:

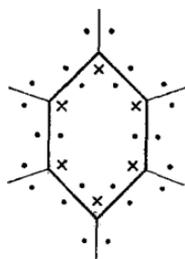


solche Metallverbindungen liefern könne. Diese Erwartung trifft indessen *nicht* zu.

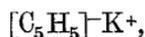
Die Bedeutung der Zahl 6, welche zuerst von Bamberger vermutet wurde, läßt sich erkennen, wenn man die Zahl der für die Bindungen in den Ringen zur Verfügung stehenden Elektronen betrachtet.

Beim Benzol bringt jedes C-Atom (abgesehen von den zwei in den K-Schalen untergebrachten Elektronen) 4 Elektronen, und jedes H-Atom 1 Elektron in den Ring mit. Insgesamt enthält der Ring also (abgesehen von den K-Elektronen) 30 Elektronen, welche die Bindungen der Ringatome untereinander und der H-Atome an den Ring vermitteln können. Im Sinne der üblichen Vorstellung, daß eine einfache Bindung durch zwei Elektronen vermittelt wird, werden hiervon zur Herstellung der 6 C—H-Bindungen 12 Elektronen verbraucht. Für die Bindungen des Ringes bleiben also $30 - 12 = 18$ Elektronen übrig. Stellt man weiter zunächst 6 Einfachbindungen zwischen den 6 C-Atomen her, so bleiben noch

6 Elektronen übrig, die sich nicht in Einfachbindungen unterbringen lassen. Man kann sie in der Kekulé'schen Formulierung paarweise zu drei Bindungen zusammenfassen und bei Aufrechterhaltung der Vierwertigkeit des C diese drei Bindungen etwa zwischen den Atomen 1,2, 3,4, 5,6 schreiben. Statt dessen kann man auch etwa von den 6 Elektronen je eines einem der C-Atome zuordnen:



Im Cyclopentadien sind $26 - 12 - 10 = 4$ Elektronen, welche sich nicht paarweise in Einfachbindungen unterbringen lassen. Mit diesen 4 Elektronen können gerade die zwei zusätzlichen Bindungen der beiden Doppelbindungen formuliert werden. Im Cyclopentadienkalium hingegen, das wohl heteropolar aufzufassen ist:



sind dann zwei Elektronen mehr als im Cyclopentadien, nämlich eines, welches vorher zur Bindung des durch K substituierten H-Atoms verbraucht wurde, und ein weiteres, welches das K-Atom abgegeben hat. Mithin enthält das $[\text{C}_5\text{H}_5]^-$ -Ion außer den paarweise in Einfachbindungen unterzubringenden Elektronen gerade noch 6 — wie das Benzol. Es läßt sich aber, wohlgemerkt, dieses Ion nicht mehr mit Einfach- und Doppelbindungen formulieren. Das ist wohl der Grund dafür, daß es nicht üblich ist, das Cyclopentadienkalium als Ionenverbindung zu schreiben. Auch läßt sich hier nicht mehr, wie beim Benzol, jedem C-Atom ein zusätzliches Elektron zuerteilen.

Beim Pyrrol stehen von vornherein noch zwei der Außenelektronen des Stickstoffs zur Verfügung, so daß auch hier 6 nicht in Einfachbindungen unterzubringende Elektronen im Ring vorhanden sind. Entsprechendes gilt für das Furan und das Thiophen.

Demgegenüber würde in einem hypothetischen Ion $[\text{C}_7\text{H}_7]^-$, das sich vom Cycloheptatrien ableiten würde, die Zahl der nicht in Einfachbindungen paarweise unterzubringenden Elektronen (wie beim Cyclooctotetraen) 8 betragen.

Die Formulierung der Ringe mit Einfach- und Doppelbindungen [auch wenn man diese im Sinne der Oszillationshypothese als „fließend“ annimmt¹⁾] vermag diese Auszeichnung der Zahl 6 im Ring, die einen mehr oder weniger aromatischen Charakter bedingt bzw. offenbar für die Existenzfähigkeit der besprochenen Metallverbindungen verantwortlich ist, nicht zu deuten.

Zugunsten der Formulierung des aromatischen Bindungszustandes mit abwechselnden Einfach- und Doppelbindungen werden öfters²⁾ andere Verhältnisse angeführt. Es liegt nämlich — bei passend gewählter Berechnungsweise — die Energie einer aromatischen C—C-Bindung ungefähr in der Mitte zwischen den Energien einer Einfach- und einer Doppelbindung, und Entsprechendes gilt von den Refraktionsäquivalenten, wie man dies nach der Kekulé'schen Formulierung zu erwarten hat. Unter Aufteilung des Gesamtenergieinhaltes einer Verbindung auf die einzelnen in ihr enthaltenen Bindungen haben Grimm und Wolff³⁾ in bekannter Weise für die Bindungskonstanten der verschiedenen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen folgende Werte (Mittelwerte) berechnet:

$$(C-C)_{\text{aliphatisch}} : 71 \text{ kcal.}$$

$$(C-C)_{\text{aromatisch}} : 96 \text{ kcal.}$$

$$(C=C) : 125 \text{ kcal.,}$$

so daß also $(C-C)_{\text{aromatisch}}$ nahe in der Mitte zwischen $(C=C)$ und $(C-C)_{\text{aliphat.}}$ liegt: $(71 + 125)/2 = 98$ statt 96. Indessen ist einmal zu bemerken, daß die Werte für die C=C-Bindung in offener Kette für isolierte und konjugierte Doppelbindungen verschieden sind, und zwar in dem Sinne, daß einer konjugierten Doppelbindung ein geringerer Energieinhalt (größere „Bindungskonstante“) zukommt als einer isolierten. Und ferner ist zu beachten, daß eine Aufteilung der Gesamtenergie in Bindungsenergien nicht ohne gewisse Willkür vorgenommen werden kann. Bei der Bestimmung der den einzelnen Bindungen zugeschriebenen Energieanteile in offener Kette besteht bei der benutzten Rechnungsweise die Willkür darin, daß man den Energieanteil der C—H-Bindung als unveränderlich ansieht. Demgegenüber ist der angegebene Wert für die aromatische C—C-Bindung durch Elimination des Wertes für die C—H-Bindung (der

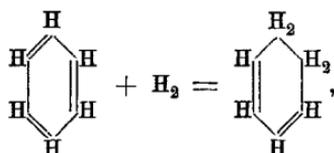
¹⁾ M. Knorr, Liebigs Ann. **279**, 207, 1894.

²⁾ Z. B.: A. Eucken, Lehrbuch der chemischen Physik, S. 881. Leipzig 1930.

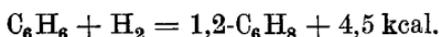
³⁾ H. G. Grimm u. H. Wolff in Geiger-Scheels Handb. d. Phys., Bd. XXIV, S. 536, 1926.

sich zu 101 kcal ergibt statt 92 für die C—H-Bindung in aliphatischen Verbindungen) aus verschiedenen aromatischen Verbindungen (etwa Benzol und Naphthalin) errechnet. Hiernach wäre es also ebenso berechtigt, den Vergleich zwischen (C—C)_{aromat.} einerseits und (C—C)_{aliphat.} und (C=C) andererseits so durchzuführen, daß man auch den Energieanteil der (C—C)_{aromat.}-Bindung aus dem Energieinhalt des Benzols unter der Annahme berechnet, daß der C—H-Bindung hier derselbe Energieanteil wie in offener Kette zukomme. Bei dieser Berechnungsweise aber findet man für die (C—C)_{aromat.}-Bindung 105 kcal¹⁾.

Dafür, daß die Werte der Bindungskonstanten keinen Schluß zugunsten der Kekulé'schen Formulierung der Benzolbindungen erlauben, sprechen ferner folgende Tatsachen. Bei der Hydrierung des Benzols zum 1,2-Dihydrobenzol, wobei nach der Kekulé'schen Formulierung eine Doppelbindung verschwindet:



wird eine Hydrierungswärme von etwa 4,5 kcal frei²⁾ (dieser Wert ist aber recht unsicher):



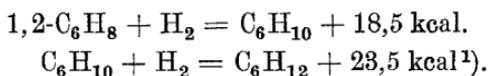
¹⁾ Nämlich: Bildungswärme des Benzols aus den Atomen: 1184 kcal. Bindungsenergie der C—H-Bindung in aliphatischen Verbindungen: 92 kcal. Hieraus Bindungsenergie der aromatischen (C—C)-Bindung:

$$\frac{1184 - 6 \cdot 92}{6} = 105 \text{ kcal.}$$

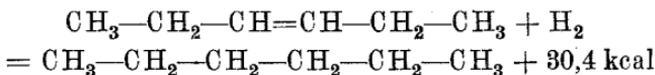
Es mag bemerkt werden, daß beispielsweise die Bindungskonstanten der C—H-Bindungen in keinem Falle direkt mit den Abtrennungsarbeiten eines H-Atoms aus dem Molekül verglichen werden können, wie sie sich aus spektroskopischen Daten ermitteln lassen. Ellis (Phys. Rev. **32**, 324, 1928) fand hierfür die Werte 117 kcal in Benzol, 97 kcal in Hexan usw. Daß ein solcher Vergleich nicht gestattet ist, zeigt folgende Überlegung. Bestimmt man beispielsweise beim Methan CH₄ die Bindungskonstante der C—H-Bindung, so schreibt man jeder C—H-Bindung den vierten Teil des Gesamtenergieinhalts des Moleküls zu. Bestimmt man indessen die Abtrennungsarbeit eines H-Atoms aus dem Methan aus spektroskopischen Daten, so wird diese keineswegs den vierten Teil des Gesamtenergieinhalts angeben, denn die Abtrennung der drei weiteren H-Atome wird jedesmal eine andere Abtrennungsarbeit erfordern.

²⁾ Diese und die folgenden thermochemischen Daten: F. Stohmann, Journ. f. prakt. Chem. (2) **41**, 13, 538, 1890; **45**, 475, 1892; **48**, 447, 1893; W. A. Roth, Liebigs Ann. **407**, 145, 1915.

Bei der weiteren Hydrierung zum Tetrahydrobenzol beträgt die Hydrierungswärme 18,5 kcal und bei der letzten Hydrierungsstufe zum Hexahydrobenzol (Cyclohexan) 23,5 kcal:



Es unterscheiden sich also die Hydrierungswärmen der einzelnen „Doppelbindungen“ bei stufenweiser Hydrierung ganz erheblich, und zwar nimmt die Hydrierungswärme mit steigendem Wasserstoffgehalt der zu hydrierenden Verbindung stark zu. Ferner unterscheidet sich auch die mittlere Hydrierungswärme einer „Doppelbindung“ im Benzol ganz erheblich von der Hydrierungswärme einer Doppelbindung in offener Kette. So ergibt die Hydrierung des dem Benzol isomeren Hexylens nach der Gleichung:



eine Hydrierungswärme von 30,4 kcal, während die mittlere Hydrierungswärme einer „Benzoldoppelbindung“ nur 15,5 kcal beträgt. $(4,5 + 18,5 + 23,5)/3 = 15,5$.

Ebensowenig wie aus den Werten der Bindungskonstanten kann man aus der nahen Übereinstimmung der Refraktionsäquivalente der normalen Doppelbindung und der „Benzoldoppelbindung“ auf die Richtigkeit der Kekulé'schen Formulierung schließen, um so mehr als die Dispersion in beiden Fällen voneinander abweicht.

In der vorliegenden Arbeit soll nun einmal versucht werden, den besonderen Bindungszustand des Benzols im Vergleich mit den Bindungszuständen anderer nicht gesättigter Ringsysteme quantentheoretisch zu behandeln und so insbesondere auch zu einem theoretischen Verständnis des aromatischen Charakters von Ringsystemen zu gelangen, welche 6 nicht paarweise in Einfachbindungen unterzubringende Elektronen enthalten. Es wird sich dabei zeigen, daß im gewissen Sinne die Zahl 6 solcher Elektronen in einem Ring eine „abgeschlossene Elektronengruppe“ bildet, während die Zahlen 4 und 8 keine solche abgeschlossene Gruppe liefern.

Dieses Ergebnis allein wäre aber nicht völlig befriedigend, wenn dieses quantentheoretische „Modell“ nicht noch imstande wäre, Eigenschaften des Benzolringes zu deuten, die bisher lediglich aus dem experimentellen Verhalten des Benzols bekannt sind.

¹⁾ Die gleichen Hydrierungswärmen gelten für alkylierte Benzole, dagegen nicht für Phenol.

Es handelt sich hierbei um das Verhalten des Benzols bei mehrfachen Substitutionen. Ein an einer Stelle 1 befindlicher Substituent lenkt je nach seiner Natur einen zweiten Substituenten entweder in ortho- und para-, oder in meta-Stellung. Die hierfür geltenden Regeln hat zuerst Vorländer¹⁾ durch seine sogenannte „Theorie der elektrischen Gegensätze“ verständlich zu machen versucht. Eine ähnliche Theorie für dieses Verhalten, nur in allgemeinerer Form, haben Lapworth²⁾, Kermack und Robinson³⁾ aufgestellt; sie wurde von ihnen die „Theorie der induzierten alternierenden Polaritäten“ genannt. Auf diese Theorien und ihre quantentheoretische Behandlung soll aber erst in einer zweiten Abhandlung eingegangen werden. Hier sei nur so viel gesagt, daß auf Grund der in der vorliegenden Abhandlung behandelten Elektronenkonfiguration des Benzols eine quantentheoretische Deutung dieser auf heuristischem Wege aus chemischen Tatsachen gewonnenen Vorstellungen gegeben werden kann, und daß es weiter sogar scheint, als ob gleichzeitig gewisse Schwierigkeiten und Unstimmigkeiten in den bisherigen Vorstellungen durch die quantentheoretische Behandlung sich beheben lassen.

2. *Allgemeines über die quantentheoretischen Methoden zur Behandlung eines nicht gesättigten Ringsystems.* Bei der Behandlung so komplizierter Moleküle, wie es das Benzol ist, das 6 C-Atome, 6 H-Atome und 42 Elektronen enthält, wäre es eine außerordentlich komplizierte und praktisch wohl undurchführbare Aufgabe, das ganze Molekül quantentheoretisch gewissermaßen vollständig aus seinen Bestandteilen aufzubauen. Es erscheint daher notwendig, von vornherein von gewissen Annahmen über die Form und den Zusammenhalt des Benzolmoleküls auszugehen, welche auf Grund chemischer und physikalischer Tatsachen nahegelegt werden bzw. als gesichert angesehen werden können. Auf Grund solcher Voraussetzungen läßt sich dann eine ins einzelne gehende quantentheoretische Behandlung durchführen. Führt diese zu Folgerungen, welche eine möglichst weit ins einzelne gehende Bestätigung und Deutung experimentell bekannter Tatsachen bedeuten, so wird man darin nachträglich die für die Rechnung zugrunde gelegten Voraussetzungen als bestätigt ansehen können — soweit die Resultate von ihnen abhängig sind.

Wir gehen zunächst von der Annahme aus, daß in einem Ringsystem der Formel $C_n H_n$ die C-Atome in einem ebenen regulären n -Eck angeordnet

¹⁾ D. Vorländer, Ber. d. D. Chem. Ges. **37**, 1646, 1904; **52**, 263, 1919; **58**, 118, 1928.

²⁾ A. Lapworth, Journ. Chem. Soc. London **121**, 427, 1922.

³⁾ W. O. Kermack u. R. Robinson, ebenda **121**, 427, 1922.

seien und die H-Atome in einem zu diesem konzentrischen regulären n -Eck, derart, daß die Verbindungslinie zwischen einem C-Atom und dem an diese gebundenen H-Atom durch die Mitte der n -Ecke geht. Dann wird auf Grund der chemischen Tatsachen zunächst die Annahme nahegelegt, daß im Mittel in der Umgebung jedes der C-Atome sich 7 Elektronen befinden; denn jedes C-Atom bringt 6 Elektronen und jedes H-Atom 1 Elektron in die Verbindung, so daß die Gesamtzahl der Elektronen $6n + n = 7n$ beträgt. Die chemische Tatsache der Gleichwertigkeit aller 6 C-Atome bzw. H-Atome untereinander läßt auf die Gleichwertigkeit der 6 Ringstellen in bezug auf die mittlere Ladungsverteilung schließen.

Im Sinne der üblichen Auffassung der Valenz wird man diese Elektronenverteilung zunächst in folgender Weise deuten. Jedes C-Atom besitzt 2 Elektronen in der K -Schale; diese Elektronen beteiligen sich nicht an den chemischen Bindungen. Von den 5 im Mittel auf die Nachbarschaft eines C-Atoms entfallenden Elektronen werden zwei zur Herstellung der Valenzbindung mit dem an dieses C-Atom gebundenen H-Atom verbraucht, und je eines zur Herstellung der Valenzbindungen mit den beiden benachbarten C-Atomen. Es bleibt dann pro C-Atom ein einzelnes Elektron übrig, welches nicht in durch Elektronenpaare besorgten Valenzen untergebracht werden kann, wenn man an der Gleichberechtigung der n -C-Atome festhält.

Das Verhalten dieser n , nicht in lokalisierten, durch Elektronenpaare besorgten Valenzen unterzubringenden Elektronen sehen wir als wesentlich für den Bindungszustand des Ringes an.

Wenn die Wechselwirkung zwischen den Kraftfeldern benachbarter Ringatome und den zu ihnen gehörenden Elektronen dieser Art weggedacht wird, so nehmen wir — mit einer sogleich folgenden Begründung — an, daß der zu einem solchen Elektron gehörige Quantenzustand durch eine Eigenfunktion charakterisiert ist, welche eine Knotenebene in der Ringebene hat.

Diese Vorstellung läßt sich folgendermaßen begründen. Wir denken uns die Ladung eines bestimmten C-Atoms verstärkt, so daß die 9 mit ihm benachbarten Elektronen sich in großer Nähe dieses C-Atoms befinden und die Einwirkung der 3 Nachbaratome als Störung des mit hoher Ladung versehenen und von 9 Elektronen umgebenen C-Atoms angesehen werden kann.

Wir rechnen dann also zu dem bestimmten C-Atom außer den zwei Elektronen in dessen K -Schale die zwei Elektronen der C—H-Bindung, ferner die vier Elektronen der beiden Einfachbindungen mit den beiden

benachbarten C-Atomen, und schließlich das Elektron, das nicht an den drei Einfachbindungen beteiligt ist. Wir zählen also die Elektronenzustände dadurch ab, daß wir untersuchen, aus welchen Zuständen dieses bestimmten C-Atoms sie hervorgebracht werden können. Mit derselben Berechtigung kann man sie natürlich — da in Wirklichkeit nicht ein bestimmtes C-Atom durch eine erhöhte Ladung ausgezeichnet ist — von einem der Nachbar-C-Atome aus abzählen. Die hier bevorzugte Zählweise würde beispielsweise beim N_2 -Molekül bedeuten, daß ich bei der Abzählung der besetzten Elektronenzustände entweder vom ersten oder vom zweiten N-Atom ausgehen kann und dabei jedesmal dessen *L*-Schale voll besetzt finde. Trotzdem gibt es natürlich noch weitere aus den Zuständen der *L*-Schalen hervorgegangene Elektronenzustände, welche infolge des Austauscheffektes entstehen, aber diese liegen energetisch höher und führen nicht zur Bindung. Ebenso nehmen wir in unserem Falle an, daß die durch die Abzählung der Zustände bei einem C-Atom erhaltenen Zustände allein in Betracht kommen und die sonst noch durch Austausch entstehenden als energetisch bedeutend höher liegend nicht besetzt werden. Wenn auch diese Annahme hier nicht wirklich bewiesen ist, so führt doch nur sie zur Übereinstimmung mit der Valenzvorstellung; daher dürften ihrer Zugrundelegung keine Bedenken entgegenstehen.

Die Störung bei dem bestimmten C-Atom hat dann auf Grund unserer Annahme über die Anordnung der Ringatome folgende Symmetrie. Sie ist symmetrisch in bezug auf zwei Spiegelungen S_h und S_v , von denen die erste (S_h) sich auf die (horizontal gedachte) Ebene *h* des Ringes und die zweite (S_v) auf die zur Ebene des Ringes senkrechte (vertikale) Ebene *v* bezieht, welche durch das C-Atom und das an diese gebundene H-Atom und damit auch durch die Mitte des Ringes geht. Außerdem ist sie symmetrisch in bezug auf eine Drehung um π (Umklappung) um die Achse durch das C-Atom, H-Atom und die Mitte des Ringes.

Wir denken uns nun die 9 Elektronen der Reihe nach dem aufgeladenen C-Kern hinzugefügt und betrachten den Einfluß der Störung auf die ohne die Störung vorhandenen Elektronenzustände.

Der tiefste Zustand ohne die Störung ist der 1 *s*-Zustand. Er spaltet infolge der Störung nicht auf. Auf Grund des Pauliprinzips sind in ihm 2 Elektronen unterzubringen. Der nächsthöhere Zustand ist der 2 *s*-Zustand. Er spaltet ebenfalls nicht auf und wird von zwei weiteren Elektronen besetzt; wir nennen den gestörten Zustand [*s*]. Der nächsthöhere 2*p*-Zustand des ungestörten Atoms spaltet im Felde von der Symmetrie der Störung in 3 Zustände auf. Von diesen hat einer eine Knotenebene in der

Ebene v , d. h. seine Eigenfunktion ist ungerade in bezug auf diese Ebene ($[p]_v$ -Zustand). Ein weiterer Zustand hat eine Knotenebene in der Ebene h , hat also eine in bezug auf diese Ebene ungerade Eigenfunktion ($[p]_h$ -Zustand). Der dritte Zustand hat eine Knotenfläche, welche die beiden Ebenen v und h senkrecht durchschneidet, seine Eigenfunktion ist gerade in bezug auf diese beiden Ebenen ($[p]$ -Zustand).

Lassen wir nun die Ladung des C-Atoms wieder kleiner werden und seine wirkliche Ladung annehmen, so werden die zu den drei Zuständen gehörigen Eigenfunktionen sich zwar ändern, aber ihre Symmetrien werden erhalten bleiben. Dann ist aber zu erwarten, daß von den drei aus dem 2 p -Zustand hervorgegangenen Zuständen der $[p]$ -Zustand am tiefsten liegt, denn seine Knotenfläche geht durch keinen Atomkern. Der nächsthöhere wird der $[p]_v$ -Zustand sein, denn seine Knotenebene enthält zwei Atomkerne, während die Knotenebene des der Eigenfunktion des $[p]_h$ -Zustandes drei Atomkerne enthält, so daß dieses der energetisch höchste Zustand sein wird.

Wenn die Wechselwirkung zwischen den Elektronen klein ist gegenüber der Störung durch die Nachbaratome, so wären also die Zustände durch die Elektronen folgendermaßen zu besetzen (dabei lassen wir die beiden 1 s -Zustände fort):

$$[s]^2, [p]^2, [p]_v^2, [p]_h.$$

Die gesamte Eigenfunktion ist dann in drei Elektronenpaaren symmetrisch und es bleibt ein einzelnes Elektron übrig, dessen Eigenfunktion einen Knoten in der Ebene des Ringes hat.

Es ist möglich, daß die Wechselwirkung zwischen den Elektronen die angegebene Termordnung stört und statt der soeben angegebenen Besetzung eine der folgenden den energetisch tiefsten Zustand darstellt:

$$[s]^2, [p]^2, [p]_h^2, [p]_v.$$

oder
$$[s]^2, [p]_v^2, [p]_h^2, [p]$$

oder
$$[p]^2, [p]_v^2, [p]_h^2, [s].$$

Charakteristisch für alle diese möglichen Anordnungen ist aber jedenfalls, daß drei Elektronenpaare symmetrisch verknüpft sind — hierin ist das Charakteristikum dreier einfacher Bindungen zu sehen — und daß ein einzelnes Elektron übrigbleibt, das sich nicht symmetrisch verknüpfen läßt, und dessen Eigenfunktion eine neue Symmetrie aufweist. Es ist dann möglich, daß dieses Elektron in einem $[s]$ -, $[p]$ -, $[p]_v$ - oder $[p]_h$ -Zustand ist.

Für die folgende Behandlung werden wir voraussetzen, daß dieses Elektron in einem $[p]_h$ -Zustand sei. Diese Voraussetzung wird einmal nahegelegt durch die ebene Anordnung des Benzolrings. Hat man es mit $[p]_h$ -Elektronen zu tun, so kann die Stabilisierung der ebenen Anordnung auf Grund der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen der Ladungswolke der $[p]_h$ -Elektronen und den Ladungswolken der Einfachbindungen in ähnlicher Weise plausibel gemacht werden, wie dies an anderer Stelle für die Stabilität der Doppelbindung gegen Verdrehung ausgeführt wurde¹⁾. Daß $[p]_v$ -Elektronen nicht in Betracht kommen können, werden wir später aus dem Verhalten von Fünfringen mit 6 nicht paarweise symmetrisch zu verknüpfenden Elektronen heuristisch begründen.

Im ganzen Ring sind nun n solcher $[p]_h$ -Elektronen vorhanden. Von diesen kann man aber nicht jedem C-Atom ein bestimmtes zuschreiben, man hat vielmehr das Verhalten dieser n Elektronen im Felde des mit paarweise symmetrisch verknüpften Elektronen aufgebauten „Ringgerüsts“ zu untersuchen. Für diese Untersuchung ist man auf Näherungsverfahren, d. h. auf Störungsrechnung angewiesen.

Die Anlage des zu wählenden Näherungsverfahrens hat sich nach den vorliegenden Verhältnissen, d. h. nach der Stärke der Überlagerung der Potentialfelder benachbarter Atome und derjenigen der Elektronenwechselwirkung zu richten.

Man hat einmal eine Methode, mit welcher versucht wird, diesen beiden Dingen gleichzeitig Rechnung zu tragen. Sie geht davon aus, daß man in nullter Näherung sich je ein Elektron in einem bestimmten Quantenzustand an je ein Atom gebunden denkt und dann den sogenannten Austausch berücksichtigt. Diese Methode wurde zuerst von Heitler und London²⁾ für den Fall der Wechselwirkung zwischen zwei Wasserstoffatomen ausgearbeitet. Für den Fall einer großen Anzahl von Atomen wurde sie von Heisenberg³⁾ unter Verwendung gruppentheoretischer Methoden zur Erklärung des Ferromagnetismus durch den Elektronenaustausch angewendet. Slater⁴⁾ hat dann ein zweckmäßiges und elegantes Verfahren

¹⁾ E. Hückel, ZS. f. Phys. **60**, 423, 1930. Wie dort diskutiert ist, wäre es an sich auch möglich, daß nicht der $[p]_h$ -Zustand, sondern der $[p]_v$ -Zustand für die Stabilisierung verantwortlich gemacht wird. (Der dortigen Bezeichnung $[\pi]_u$ entspricht hier $[p]_h$, und $[\pi]_g$ entspricht $[p]_v$.)

²⁾ W. Heitler u. F. London, ZS. f. Phys. **44**, 455, 1927.

³⁾ W. Heisenberg, ebenda **49**, 619, 1928.

⁴⁾ J. C. Slater, Phys. Rev. **34**, 1293, 1929; Slater hat sein Verfahren zuerst zur Behandlung der Wechselwirkung mehrerer Elektronen in einem Atom entwickelt und es später (ebenda **35**, 511, 1930) zur Behandlung der Wechselwirkung von Elektronen im Metallgitter benutzt.

entwickelt, welches unter Vermeidung der Gruppentheorie die Behandlung der Wechselwirkung zwischen einer großen Anzahl von Atomen ermöglicht. Dieses Verfahren wurde weiter von Bloch¹⁾ an Stelle des Heisenbergschen gruppentheoretischen Verfahrens für die Theorie des Ferromagnetismus angewendet. Wir werden dieses Verfahren im folgenden als „erste Methode“ bezeichnen. Es kann für unser Problem direkt in der von Bloch entwickelten Form benutzt werden.

Als zweites Näherungsverfahren kommt eine Methode in Betracht, welche von Bloch²⁾ für die Behandlung des Verhaltens von Elektronen in Kristallgittern angewendet wurde. Bei diesem Verfahren wird zunächst die Austauschwirkung zwischen den Elektronen vernachlässigt und jedes Elektron für sich in einem Kraftfeld von der Periodizität des Gitters betrachtet. Die Eigenfunktionen eines solchen Elektrons enthalten dann die Periodizität des Gitters. Der Wechselwirkung (unter Vernachlässigung des Austausches) ist im Sinne des von Hartree für Atome entwickelten Näherungsverfahrens³⁾ insofern Rechnung getragen, als das periodische Kraftfeld, in welchem das Verhalten eines einzelnen Elektrons untersucht wird, als von den Kernen und allen übrigen Elektronen herrührend anzusehen ist. Der Austauschwirkung der Elektronen kann dann nachträglich Rechnung getragen werden. Diese Methode wollen wir als „zweite Methode“ bezeichnen.

Es wird hier also die Austauschwirkung der Elektronen als klein gegenüber dem Einfluß der Übereinanderlagerung der Potentialfelder benachbarter Atome angesehen. Es entspricht deshalb die erste Methode *ceteris paribus* mehr dem Verhalten für größere, die zweite mehr dem für kleinere Abstände.

Dieses Blochsche Verfahren kann noch spezialisiert werden für den Grenzfall, daß die Elektronen sehr fest an die Atome gebunden sind²⁾, d. h. daß die Potentialschwelle, welche die Potentialmulden benachbarter Atome trennt, hoch ist. Es lassen sich dann die Eigenfunktionen eines Elektrons durch Linearkombinationen der Eigenfunktionen des Elektrons bei getrennten Atomen annähern.

Da man von vornherein nicht weiß, ob die erste oder die zweite Methode den von uns zu behandelnden Fällen besser entspricht, so ist es notwendig,

¹⁾ F. Bloch, ZS. f. Phys. **61**, 206, 1930.

²⁾ F. Bloch, ebenda **52**, 555, 1928; Grenzfall stark gebundener Elektronen ebenda S. 561.

³⁾ D. R. Hartree, Proc. Cambr. Phil. Soc. **24**, 89, 426, 1928; J. A. Gaunt, ebenda S. 326.

unser Problem nach beiden Methoden durchzurechnen, die Resultate beider Methoden miteinander zu vergleichen und zu prüfen, welche der Methoden zu Resultaten führt, die am besten mit dem beobachteten Verhalten im Einklang sind. Um das Resultat in dieser Hinsicht vorwegzunehmen, wird sich zeigen, daß die zweite Methode dem wirklichen Verhalten besser angepaßt ist als die erste. Sie läßt sowohl — im Gegensatz zur ersten Methode — die besondere Bedeutung der Elektronenzahl 6 erkennen, indem sich für diese Zahl eine Art abgeschlossener Elektronengruppe im Ring ergibt (in gewisser Analogie zu den abgeschlossenen Elektronenschalen in Atomen), als auch liefert sie — wieder im Gegensatz zur ersten Methode — bei Störungen der Symmetrie des Benzolmoleküls durch Substitutionen Änderungen der Ladungsverteilung im Benzolmolekül, welche mit den aus der sogenannten Theorie der induzierten alternierenden Polaritäten gefolgerten Änderungen im Einklang sind. (Unter Abweichungen von dem einfachen Schema des Alternierens, die, wie es scheint, mit den experimentellen Erfahrungen im Einklang sind.)

Es muß noch bemerkt werden, daß in Fällen, wo die Zahl der nicht in Einfachbindungen unterzubringenden Elektronen nicht mit der Zahl der Ringatome übereinstimmt (z. B. beim Pyrrol, Cyclopentadienkalium usw.), die erste Methode in der besprochenen Form überhaupt nicht angewendet werden kann, da sie davon ausgeht, in nullter Näherung jedem der Ringatome ein Elektron zuzuschreiben. Die zweite Methode hingegen liefert ohne weiteres auch in diesen Fällen gerade für sechs Elektronen eine abgeschlossene Elektronengruppe.

Trotz dieser Resultate ist es notwendig, auch die erste Methode eingehend durchzuführen, um sich zu vergewissern, wie weit ihre Resultate mit denen der zweiten übereinstimmen und worin sie davon abweichen.

Wir beginnen deshalb mit der Diskussion der ersten Methode für den allgemeinen Fall eines n -Ringes mit n nicht in Einfachbindungen unterzubringenden Elektronen. Die Durchrechnung der einzelnen Fälle (wobei wir uns auf $n = 3, 4, 5, 6$ beschränken) wird im Anhang gegeben.

3. *Die erste Methode für den allgemeinen Fall des n -Ringes mit $N = n$ nicht in Einfachbindungen unterzubringenden Elektronen.* Damit diese Methode, in welcher in nullter Näherung jedem Atom ein Elektron im gleichen Quantenzustand (also nach unserer Annahme im $[p]_h$ -Zustand) zugeschrieben wird, anwendbar ist, muß, wie erwähnt, die Zahl N der nicht in Einfachbindungen unterzubringenden Elektronen mit der Zahl der Ringatome n übereinstimmen: $N = n$.

Es sei $V_f(x_i)$ das Potential des i -ten $[p]_h$ -Elektrons im Felde des f -ten Atoms in Abhängigkeit von den Raumkoordinaten des i -ten Elektrons, für welche wir der Kürze halber nur x_i schreiben. Ferner sei V_{fg} das Potential des g -Atoms im Felde des f -ten (und umgekehrt). Werden die Koordinaten auf die Kerne verschiedener Ringatome $1, 2, \dots, f, \dots, n$ bezogen, so ist $V_f(x)$ für alle f dieselbe Funktion. V_{fg} hängt nur vom Absolutwert des Abstandes der Atome f und g ab.

Die skalare Schrödingergleichung für n Elektronen im Felde der n -Atome lautet dann:

$$\sum_{i=1}^n \Delta_i \psi(x_1, \dots, x_n) + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left[W - \sum_{f=1}^n \sum_{i=1}^n V_f(x_i) - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^n \frac{e^2}{r_{ik}} - \frac{1}{2} \sum_{f=1}^n \sum_{\substack{g=1 \\ g \neq f}}^n V_{fg} \right] \psi(x_1, \dots, x_n) = 0. \quad (1)$$

(Δ_i bedeutet dabei den Operator Δ in bezug auf die Koordinaten des i -ten Elektrons.) Die skalare Schrödingergleichung für ein einzelnes Elektron i_f bei einem einzelnen Atom f lautet:

$$\Delta_{i_f} \psi_f(x_{i_f}) + \frac{8\pi^2 m}{h^2} [w - V_f(x_{i_f})] \psi_f(x_{i_f}) = 0; \quad (1a)$$

$$i, f = 1, 2, \dots, n.$$

Zum niedrigsten Eigenwert w_0 dieser Gleichung gehöre die Eigenfunktion $\psi_f^0(x_{i_f})$. Diese ist also die Eigenfunktion eines $[p]_h$ -Zustandes. Im folgenden lassen wir der Kürze halber die Indizes 0 fort, da wir es stets mit dem tiefsten Eigenwert zu tun haben.

Die Slatersche Methode zur näherungsweise Lösung der Gleichung (1) geht nun unter Einführung der Spinvariablen der Elektronen von allen den Linearkombinationen von Produkten der Funktionen $\psi_f(x_{i_f})$ aus, welche antisymmetrisch in allen Elektronen sind. Bei Einschaltung eines genügend starken Magnetfeldes läßt sich unter Vernachlässigung der Wechselwirkung zwischen Spin und „Bahn“ eine Eigenfunktion des einzelnen Elektrons i beim Atom f , welche zum tiefsten Eigenwert der skalaren Schrödingergleichung gehört, als Produkt

$$\psi_f(x_{i_f}) \gamma(\sigma_{i_f})$$

schreiben, wo die Variable σ_{i_f} die Spinkomponente des Elektrons i_f in Richtung des Magnetfeldes, die Werte $\pm \frac{1}{2}$ annehmen kann (in Einheiten $h/2\pi$). Es sei

$$\gamma(+\frac{1}{2}) = \alpha, \quad \gamma(-\frac{1}{2}) = \beta.$$

Dann ist:

$$\sum_{\sigma_i} \alpha(\sigma_i) \overline{\alpha(\sigma_i)} = \sum_{\sigma_i} \beta(\sigma_i) \overline{\beta(\sigma_i)} = 1, \quad \sum_{\sigma_i} \alpha(\sigma_i) \overline{\beta(\sigma_i)} = \sum_{\sigma_i} \beta(\sigma_i) \overline{\alpha(\sigma_i)} = 0.$$

(Der Strich bedeutet das konjugiert Komplexe; die Summe erstreckt sich über $\sigma_i = \pm \frac{1}{2}$.) Statt der einen Funktion $\psi_f(x_{if})$ hat man jetzt zwei Funktionen, die durch die Indizes α, β unterschieden werden. In der Grenze für verschwindendes Magnetfeld gehören sie, soweit die Wechselwirkung zwischen Spin und „Bahn“ vernachlässigt wird, zum selben Energiewert:

$$\psi_f^\alpha(x_{if}), \quad \psi_f^\beta(x_{if}). \quad (2)$$

Die in allen Elektronen antisymmetrischen und linear unabhängigen Funktionen, in welchen als Näherungslösungen von (1) Linearkombinationen angesetzt werden, lassen sich, bei Vernachlässigung der Wechselwirkung zwischen den Spins, in Determinantenform schreiben:

$$\varphi_{\gamma_1 \dots \gamma_f \dots \gamma_n} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1^{\gamma_1}(1) & \psi_1^{\gamma_1}(2) & \dots & \psi_1^{\gamma_1}(i) & \dots & \psi_1^{\gamma_1}(n) \\ \psi_2^{\gamma_2}(1) & \psi_2^{\gamma_2}(2) & \dots & \psi_2^{\gamma_2}(i) & \dots & \psi_2^{\gamma_2}(n) \\ \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots \\ \psi_f^{\gamma_f}(1) & \psi_f^{\gamma_f}(2) & \dots & \psi_f^{\gamma_f}(i) & \dots & \psi_f^{\gamma_f}(n) \\ \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots \\ \psi_n^{\gamma_n}(1) & \psi_n^{\gamma_n}(2) & \dots & \psi_n^{\gamma_n}(i) & \dots & \psi_n^{\gamma_n}(n) \end{vmatrix}; \quad (3)$$

die γ_g entweder $= \alpha$ oder $= \beta$. [(1), (2), ... (i), ... (n) steht für $(x_1), (x_2) \dots (x_i) \dots (x_n)$].

Diese Funktionen sind also charakterisiert durch die Verteilung der Spinkomponenten auf die Atome. Wir werden sie im folgenden als „Slaterfunktionen“ bezeichnen. Die Slaterfunktionen bilden ein annähernd unitäres Funktionensystem. Wir werden im folgenden ihre Nichtunitarität vernachlässigen, d. h. wenn φ_μ, φ_ν zwei Slaterfunktionen sind, so setzen wir:

$$\int \varphi_\mu \overline{\varphi_\nu} d\tau = \delta_{\mu\nu},$$

wo μ, ν für zwei bestimmte Spinverteilungen $\gamma_1, \dots, \gamma_f, \dots, \gamma_n$ steht, und $\mu \neq \nu$ in allen Fällen, außer wenn die beiden Funktionen in allen γ_f übereinstimmen. Das Integralzeichen ist als Integration über alle Ortskoordinaten und Summation über alle Werte der Spinvariablen zu verstehen. [Über die Berechtigung, die Nichtunitarität zu vernachlässigen, siehe Slater¹⁾]. Es gibt 2^n Slaterfunktionen (s. weiter unten).

¹⁾ J. C. Slater, Phys. Rev. **35**, 526, 1930.

Setzt man als Lösung in (1) im Sinne des Heitler-Londonschen Näherungsverfahrens an:

$$W = n \cdot w + \Delta W,$$

$$\psi = \sum_{\mu} a_{\mu} \varphi_{\mu},$$

und verlangt Unitarität auf jeder der Slaterfunktionen, so erhält man die 2^n Gleichungen zur Bestimmung der Koeffizienten a_{μ} und der Energiestörung ΔW .

Das Säkularproblem zerfällt nun, und das ist das Wesentliche der Slaterschen Methode, nach Werten der resultierenden Spinkomponente

$$\sigma = \sum_{i=1}^n \sigma_i.$$

Denn es kombinieren nur solche Funktionen miteinander, welche zum gleichen Wert von σ gehören¹⁾.

Ist die Spinkomponente an n_{α} Plätzen in Richtung des Magnetfeldes (etwa nach rechts) gerichtet (n_{α} der γ_f gleich α), und an $n_{\beta} = n - n_{\alpha}$ Plätzen nach links gerichtet (n_{β} der γ_f gleich β), so ist die resultierende Spinkomponente nach rechts:

$$\sigma = \frac{1}{2} (n_{\alpha} - (n - n_{\alpha})) = \frac{1}{2} (2n_{\alpha} - n) = \frac{1}{2} (n - 2n_{\beta}). \quad (4)$$

Es gibt $n + 1$ mögliche Werte von σ , gehörig zu $n_{\alpha} = 0, 1, \dots, n$:

$$\sigma = -\frac{1}{2}n, \quad -\frac{1}{2}(n-2), \quad \dots, \quad \frac{1}{2}(n-2), \quad \frac{1}{2}n. \quad (4a)$$

Mithin zerfällt das Säkularproblem in $n + 1$ Teilprobleme. Von diesen haben aber jeweils diejenigen, welche zu σ und $-\sigma$ gehören, dieselben Eigenwerte, und die zu gleichen Eigenwerten gehörigen Eigenfunktionen gehen auseinander durch Vertauschung von α und β hervor. Es sind daher für ungerades n nur $(n + 1)/2$, für gerades n nur $n/2 + 1$ der Säkular-determinanten voneinander verschieden.

Der Grad der zu einem bestimmten σ gehörigen Determinante und damit die Zahl der sich aus ihr ergebenden Eigenwerte (etwa mehrfach auftretende Eigenwerte mehrfach gerechnet) ist:

$$G_{\sigma} = \binom{n}{n_{\alpha}} = \binom{n}{n_{\beta}}, \quad (5)$$

da sich auf so viele Weisen n_{α} nicht voneinander unterschiedene Größen auf n Plätze verteilen lassen. Nach (4) gilt also auch:

$$G_{\sigma} = \binom{n}{\frac{n}{2} + \sigma} = \binom{n}{\frac{n}{2} - \sigma} \quad (5a)$$

¹⁾ Den Beweis hierfür siehe etwa M. Born, ZS. f. Phys. 64, 729, 1930.

(es hängt vom Vorzeichen von σ natürlich nicht ab). Die folgende Übersicht gibt den hiernach zu berechnenden Grad der zu den verschiedenen Werten von $|\sigma|$ gehörigen Säkular determinanten für die Fälle $n = 2$ bis $n = 8$ an.

$n \backslash \sigma $	$\frac{8}{2}$	$\frac{7}{2}$	$\frac{6}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{4}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{2}{2}$	$\frac{1}{2}$	0
2							1		2
3						1		3	
4					1		4		6
5				1		5		10	
6			1		6		15		20
7		1		7		21		35	
8	1		8		28		56		70

Die Summe der Grade aller Determinanten ist gleich der Zahl der Slaterfunktionen, und zwar:

$$\sum_{n_{\alpha}=0}^n \binom{n}{n_{\alpha}} = 2^n.$$

Von allen diesen brauchen wir aber wegen der Identität der Säkulargleichungen für σ und $-\sigma$ für ungerades n nur

$$\sum_{n_{\alpha}=0}^{\frac{n+1}{2}} \binom{n}{n_{\alpha}} = 2^{n-1}$$

und für gerades n nur

$$\sum_{n_{\alpha}=0}^{\frac{n}{2}+1} \binom{n}{n_{\alpha}} = 2^{n-1} + \frac{1}{2} \binom{n}{\frac{n}{2}}$$

Funktionen zu benutzen.

Die Eigenwerte, welche man durch Lösung der zu verschiedenen Werten von $|\sigma|$ gehörigen Determinanten erhält, sind nun aber keineswegs alle verschieden. Vielmehr kommen als Eigenwerte einer zu $|\sigma|$ gehörigen Determinante stets alle Eigenwerte aller Determinanten vor, welche zu Werten $|\sigma'| > |\sigma|$ gehören. Alle Eigenwerte lassen sich nämlich ordnen nach Werten des resultierenden Gesamtspins s . Zu jedem Werte von s kann σ alle Werte mit $|\sigma| \leq s$ annehmen. Für gegebenes s hängt aber die Energie von σ nicht ab (bei fehlendem Magnetfeld). Deshalb muß ein

zu einem bestimmten Wert von s gehöriger Eigenwert sich aus allen Determinanten ergeben, für welche $|\sigma| \leq s$ ist. Durch sukzessive Auflösung der Determinanten, beginnend mit der Determinante, welche zum größten Wert von $|\sigma|$ gehört, ist es möglich, die zu den Eigenwerten gehörigen Werte von s zu bestimmen. Es müssen alle Eigenwerte, welche sich aus der Determinante zu $|\sigma|$ ergeben, aber aus der Determinante zu $|\sigma| + 1$ nicht folgen, zum resultierenden Spin $s = |\sigma|$ gehören¹⁾.

Hiernach kann man leicht angeben, wieviel *neue* Eigenwerte beim Übergang von dem zu $|\sigma| + 1$ gehörigen Säkularproblem zu dem zu $|\sigma|$ gehörigen auftreten, und somit zum resultierenden Spin $s = |\sigma|$ gehören. Es sind dies

$$Z_s = G_{|\sigma|} - G_{|\sigma| + 1}, \quad |\sigma| = s,$$

also nach (5a):

$$Z_s = \binom{n}{\frac{n}{2} + |\sigma|} - \binom{n}{\frac{n}{2} + |\sigma| + 1}. \quad (5b)$$

Die hiernach zu berechnende Zahl Z_s , der zu den verschiedenen Werten von s gehörigen Eigenwerte gibt für $n = 2$ bis $n = 8$ die folgende Übersicht:

$n \backslash s$	$\frac{8}{2}$	$\frac{7}{2}$	$\frac{6}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{4}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{2}{2}$	$\frac{1}{2}$	0
2							1		1
3						1		2	
4					1		3		2
5				1		4		5	
6			1		5		9		5
7		1		6		14		14	
8	1		7		20		28		14

¹⁾ Da σ und s gleichzeitig bestimmte Werte haben können (ihre Operatoren sind miteinander vertauschbar), so muß es möglich sein, einen gleichzeitigen Zerfall des Säkularproblems nach Werten von σ und s zu erreichen. Herr Peierls hat mir einen Weg angeben können, auf welchem dies erreichbar sein muß. Indessen scheint es, daß dieser Weg für eine größere Zahl n nicht einfach durchzuführen ist. Da man bis $n = 6$ gut zum Ziele kommt, ohne den Zerfall nach Werten von s zu benötigen und die Durchführung der Rechnung für größere Werte von n aus nachher zu erörternden Gründen nicht nötig schien, habe ich es vorgezogen, die Durchführung des von Herrn Peierls angegebenen Weges nicht weiter zu verfolgen.

Wir gehen nunmehr zur Betrachtung der Säkulargleichungen selbst über. Sie sind bereits von Bloch¹⁾ aufgestellt worden unter der Vereinfachung, daß nur die Einwirkung benachbarter Atome berücksichtigt wird, ferner, daß „doppelte Austausche“ neben einfachen vernachlässigt werden und die Nichtunitarität der Slaterfunktionen vernachlässigt wird. Wir wollen diese Vereinfachungen, die ihre Berechtigung darin finden, daß die Eigenfunktion bei einem Atom mit dem Abstand stark abnimmt, auch hier einführen.

Es seien jetzt φ_μ bzw. φ_ν alle diejenigen Slaterfunktionen, welche zum selben σ gehören. Wird die Lösung in der Form

$$W = n \cdot w + \Delta W,$$

$$\psi = \sum_{\mu=1}^{G_\sigma} a_\mu \varphi_\mu$$

angesetzt, so lauten die Gleichungen zur Bestimmung von ΔW und der a_μ folgendermaßen:

$$(\Delta W - n \cdot J_0 + (n-t)J) a_\mu + J \sum_{(T)} a_\nu = 0 \quad (\mu = 1, 2, \dots, G_\sigma), \quad (6)$$

wobei die Summe über alle diejenigen ν zu erstrecken ist, deren Spin-komponentenverteilung aus derjenigen von μ durch eine Vertauschung T benachbarter Spins hervorgehen; t ist deren Anzahl.

Dabei ist

$$J_0 = \int V_f(\mathbf{x}) [\psi_{f+1}^2(\mathbf{x}) + \psi_{f-1}^2(\mathbf{x})] d\mathbf{x} \\ + \int \frac{e^2}{r_{ik}} \psi_f^2(\mathbf{x}_i) \psi_{f+1}^2(\mathbf{x}_k) d\mathbf{x}_i d\mathbf{x}_k + \frac{1}{2n} \sum_f \sum_{g \neq f} V_{fg} \quad (6')$$

der n -te Teil der elektrostatischen Wechselwirkung der ungestörten Atome aufeinander, und

$$J = \iint \left[V_f(\mathbf{x}_i) + V_{f+1}(\mathbf{x}_k) + \frac{e^2}{r_{ik}} + V_{f,f+1} \right] \psi_f(\mathbf{x}_i) \psi_{f+1}(\mathbf{x}_k) \psi_f(\mathbf{x}_k) \psi_{f+1}(\mathbf{x}_i) d\mathbf{x}_i d\mathbf{x}_k \quad (6'')$$

das „Austauschintegral“ für zwei benachbarte Atome. Wir müssen voraussetzen, daß J einen negativen Wert hat, wie bei der Wechselwirkung zweier im Grundzustand befindlicher Wasserstoffatome. Es würde sich sonst im Widerspruch mit der Erfahrung der Grundzustand des Benzols als paramagnetisch ergeben.

An Stelle von (6) kann man auch schreiben:

$$[\Delta W - n \cdot J_0 + n \cdot J] a_\mu + J \sum_{(T)} (a_\nu - a_\mu) = 0 \quad (6a)$$

¹⁾ F. Bloch, ZS. f. Phys. 61, 206, 1930.

oder unter Einführung von

$$\Delta E = \Delta \dot{W} - n(J_0 - J): \tag{6b}$$

$$\Delta E a_\mu + J \sum_{(T)} (a_\nu - a_\mu) = 0, \tag{6c}$$

wobei die Summe im oben angegebenen Sinne zu verstehen ist; oder nach Division durch J :

$$\eta \cdot a_\mu + \sum_{(T)} (a_\nu - a_\mu) = 0 \text{ mit } \eta = \frac{\Delta E}{J}. \tag{6d}$$

Aus (6b) und (6d) ergibt sich die Energiestörung

$$\Delta W = n \cdot J_0 + (\eta - n) \cdot J. \tag{6e}$$

Die Säkulargleichung, welche zu σ gehört, läßt sich schreiben:

$$|\tau_{\mu 1}, \tau_{\mu 2}, \dots, \tau_{\mu, \mu-1}, (\eta - t), \tau_{\mu, \mu+1} \dots, \tau_{\mu, G_\sigma}| = 0, \tag{7}$$

wobei nur die μ -te Zeile der Determinante hingeschrieben ist, und der Zeilenindex μ alle G_σ -Funktionen repräsentiert, welche zu σ gehören.

$\tau_{\mu \nu}$ ist Null für alle ν , außer für diejenigen, für welche ν aus μ durch Vertauschung zweier benachbarter Spins hervorgeht; für solche ist $\tau_{\mu \nu} = 1$. t ist die Anzahl Male, welche $\tau_{\mu \nu} = 1$ in der Zeile auftritt.

Die Lösungen dieser Säkularprobleme lassen sich für beliebiges n nicht in allgemeiner Form angeben; dies ist vielmehr nur möglich für die zu $|\sigma_{\max}|$ und $|\sigma_{\max}| - 1$ gehörigen Säkularprobleme¹⁾. Für $|\sigma_{\max}|$, wozu nur eine einzige Slaterfunktion $\varphi_{\alpha\alpha\dots\alpha}$ gehört, lautet die Säkulargleichung einfach

$$\eta = 0, \tag{8}$$

und die zugehörige Eigenfunktion ist eben diese eine Slaterfunktion.

Für $|\sigma_{\max}| - 1$, wozu n Slaterfunktionen

$$\varphi_0 = \varphi_{\beta\alpha\alpha\dots\alpha}, \varphi_1 = \varphi_{\alpha\beta\alpha\dots\alpha}, \dots, \varphi_{n-1} = \varphi_{\alpha\alpha\dots\alpha\beta} \tag{9}$$

gehören²⁾, lautet die Matrix des Säkularproblems:

	φ_0	φ_1	φ_2	\dots	φ_{n-1}	
φ_0	$(\eta - 2)$	1	0	0 ... 0	1	} \tag{10}
φ_1	1	$(\eta - 2)$	1	0 ... 0	0	
φ_2	0	1	$(\eta - 2)$	1 ... 0	0	
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	$\vdots \vdots \vdots$	\vdots	
φ_{n-1}	1	0	0	0 ... 1	$(\eta - 2)$	

¹⁾ F. Bloch, ZS. f. Phys. 61, 206, 1930.

²⁾ Es ist zweckmäßig, die Zählung der Funktionen mit 0 zu beginnen; φ_q ist also diejenige Slaterfunktion, bei welcher in dieser Zählung das β an q -ter Stelle steht.

Diese Matrix, sowie die Matrizen der zu allen übrigen Werten von $|\sigma|$ gehörigen Säkularprobleme¹⁾ lassen sich nun noch weitgehend „ausreduzieren“ unter Ausnutzung der räumlichen Symmetrie unseres Problems.

Die skalare (vom Spin freie) Schrödingergleichung ändert sich nämlich nicht bei Ausführung von Symmetrieoperationen, welche die Anordnung der Ringatome in sich oder in ihr Spiegelbild überführen. Die Gesamtheit dieser Operationen bildet eine Gruppe, und da sich bei den Operationen dieser Gruppe die Differentialgleichung nicht ändert, ist diese Gruppe eine sogenannte Substitutionsgruppe der Differentialgleichung. Die Elemente der Gruppe sind im *Fall ungeraden n* :

Die *Drehungen* C_n^p ($p = 0, 1, \dots, n-1$) um die zur Ringebene senkrechte n -zählige Achse um die Winkel

$$0, \frac{2\pi}{n}, 2 \cdot \frac{2\pi}{n}, \dots, (n-1) \frac{2\pi}{n};$$

die *Drehungen* U um die in der Ringebene durch ein Atom und die Mitte des Ringes gehenden zweizähligen Achsen um den Winkel π (Umklappungen);

die *Spiegelung* S_n an der Ebene des Ringes;

die *Spiegelungen* S'_v an den n zur Ringebene senkrechten Ebenen, welche die zweizähligen Achsen enthalten.

Im *Falle geraden n* haben wir zwei verschiedene Arten von zweizähligen Achsen, nämlich $n/2$, welche durch gegenüberliegende Atome, und $n/2$, welche durch die Mitten zweier gegenüberliegender Seiten gehen; die ihnen entsprechenden Umklappungen bezeichnen wir mit U bzw. U' . Dementsprechend gibt es auch zwei Arten von zur Ringebene senkrechten Spiegelebenen; die zugehörigen Spiegelungen unterscheiden wir durch die Bezeichnungen S_v bzw. S'_v . Die Gruppe enthält dann außer den reinen Drehungen und Spiegelungen noch Drehspiegelungen. Die gesamte Gruppe kann aus der Gruppe der reinen Drehungen durch Erweiterung mit der Inversion gewonnen werden. (Inversion: Umklappung und Spiegelung an der zur Umklappungsachse senkrechten Ebene.)

Für unsere Zwecke ist es am einfachsten, zunächst nicht die volle Substitutionsgruppe zu betrachten, sondern sowohl im Falle ungeraden als geraden n nur die in ihr enthaltene zyklische Untergruppe der Drehungen C_n^p um die n -zählige Achse. Die gesamte Gruppe kann nämlich

¹⁾ Die Lösung für $|\sigma_{\max}| = 1$ ist bereits von Bloch angegeben (l. c.). Es mag trotzdem gestattet sein, diesen Fall hier nochmals zu behandeln, da das Verfahren zur Lösung der Säkularprobleme für niedrigere Werte von $|\sigma|$ durch Verallgemeinerung des zur Lösung dieses Problems benutzten Verfahrens gewonnen wird.

aus dieser sowohl bei geradem als bei ungeradem n durch Hinzufügen der Spiegelung S_h und einer der Spiegelungen S'_v erhalten werden. Das Verhalten der (spinfreien) Eigenfunktionen gegenüber der Operation S_h steht nun durch die Spiegelungseigenschaft der Eigenfunktionen $\psi_f(x_i)$ der einzelnen Elektronen bei den einzelnen Atomen von vornherein fest; denn es ist jede Eigenfunktion ein Linearaggregat von Slaterfunktionen und jede Slaterfunktion wieder ein Linearaggregat von Produkten $\psi_1(x_{i_1}) \dots \psi_n(x_{i_n})$. Wenn nach unserer Voraussetzung jede der Funktionen $\psi_f(x_{i_f})$ bei der Spiegelung S_h ihr Vorzeichen ändert, wie es also mit $[p]_h$ -Elektronen zu tun haben, so ändern im Falle ungeraden n alle für uns in Betracht kommenden Eigenfunktionen bei der Spiegelung S_h ihr Vorzeichen (sind spiegelungsantisymmetrisch in bezug auf S_h), während sie im Falle geraden n ungeändert bleiben (sie sind spiegelungssymmetrisch in bezug auf S_h). Deshalb genügt es, für eine Eigenfunktion außer ihrem Verhalten gegenüber der Drehung C_n noch ihr Verhalten gegenüber einer der Spiegelungen S'_v anzugeben.

Die Gruppe der Drehungen C_n^p (zyklischen Vertauschungen) der Atome ist nun mit der Gruppe der Permutationen der Elektronen, welche den Zerfall des Gesamttermsystems nach Werten von σ, s bewirkt, vertauschbar. Nach allgemeinen gruppentheoretischen Sätzen¹⁾ zerfällt daher jedes der nach Werten σ, s geordneten Termsysteme wieder in so viele nicht miteinander kombinierende Termsysteme, als es irreduzible Darstellungen dieser Gruppe gibt. Zu jedem dieser Termsysteme gehört eine irreduzible Darstellung; der Grad einer Darstellung gibt den Entartungsgrad der Terme des zugehörigen Termsystems. Durch Ausführung geeigneter Lineartransformationen der Ausgangsfunktionen ist es also möglich, die zu verschiedenen Werten σ gehörigen Säkularmatrizen nach diesen Termsystemen „auszureduzieren“.

Es gibt n irreduzible Darstellungen $\Gamma_0, \Gamma_1, \dots, \Gamma_{n-1}$ der zyklischen Gruppe n -ter Ordnung; sie sind sämtlich vom ersten Grade und lauten²⁾:

	$E = C_n^0$	C_n^1	C_n^2	\dots	C_n^{n-1}
Γ_0	1	1	1	\dots	1
Γ_1	1	ε_n	ε_n^2	\dots	ε_n^{n-1}
Γ_2	1	ε_n^2	ε_n^4	\dots	$\varepsilon_n^{2(n-1)}$
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots
Γ_{n-1}	1	ε_n^{n-1}	$\varepsilon_n^{2(n-1)}$	\dots	$\varepsilon_n^{(n-1)(n-1)}$

¹⁾ E. Wigner, ZS. f. Phys. 43, 624, 1927.

²⁾ A. Speiser, Theorie der Gruppen von endlicher Ordnung. 2. Aufl., S. 151. Berlin 1927.

wo $\varepsilon_n = e^{\frac{2\pi i}{n}}$ die n -te Einheitswurzel ist. Mithin zerfällt die Gesamtheit aller Terme in nicht miteinander kombinierende Termsysteme, deren Terme einfach sind¹⁾. Die verschiedenen Termsysteme sind charakterisiert durch die Potenzen ε_n^K ($K = 0, 1, \dots, (n-1)$). Die Eigenfunktionen aller zu dem Termsystem ε_n^K gehörigen Terme multiplizieren sich bei zyklischer Vertauschung der Atome mit ε_n^K .

In dem zunächst betrachteten Falle (10) transformieren wir den n irreduziblen Darstellungen der zyklischen Gruppe entsprechend die n Funktionen (9) einfach:

$$\varphi^{(K)} = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{q=0}^{n-1} \varepsilon_n^{Kq} \varphi_q \quad (K = 0, 1, \dots, n-1). \quad (11)$$

Dann multipliziert sich die Funktion $\varphi^{(K)}$ bei zyklischer Vertauschung (C) der Spinanordnung mit ε_n :

$$(C) \varphi^{(K)} = \varepsilon_n^{-K} \varphi^{(K)}. \quad (12)$$

Nun entspricht zwar der Übergang von der Funktion φ_q zu Funktion φ_{q+1} nicht einer zyklischen Vertauschung der Atome, sondern der Spinanordnung. Indessen lassen sich diese beiden Operationen leicht aufeinander zurückführen. Bezeichnet man nämlich mit C die zyklische Vertauschung der Atome und mit (C) die der Spinanordnung, so gilt für jede Slaterfunktion φ_μ [nicht nur für die Funktionen (9)²⁾]:

$$C \cdot \varphi_\mu = (-1)^{n-1} (C)^{-1} \varphi_\mu \text{ oder } (C) \varphi_\mu = (-1)^{n-1} C^{-1} \varphi_\mu. \quad (13)$$

¹⁾ Es besteht aber noch infolge der Spiegelungssymmetrie gegenüber den S'_v für Terme der durch ε_n^K und $\varepsilon_n^{n-K} = \varepsilon_n^{-K}$ charakterisierten Termsysteme Entartung derart, daß zu jedem Term von ε_n^K ein gleicher Term von ε_n^{-K} gehört (außer wenn im Falle ungeraden n $K = 0$ und im Falle geraden n $K = 0$ oder $K = n/2$ ist). Siehe weiter unten.

²⁾ Man definiere [$\varphi_{\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_n}$ ist durch (3) gegeben]:

$$C \cdot \varphi_{\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_n} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_n^{\gamma_1}(1) & \psi_n^{\gamma_1}(2) \dots \\ \psi_1^{\gamma_2}(1) & \psi_1^{\gamma_2}(2) \dots \\ \vdots & \vdots \\ \psi_f^{\gamma_{f+1}}(1) & \psi_f^{\gamma_{f+1}}(2) \dots \\ \vdots & \vdots \\ \psi_{n-1}^{\gamma_n}(1) & \psi_{n-1}^{\gamma_n}(2) \dots \end{vmatrix} \quad \text{und} \quad (C)^{-1} \varphi_{\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_n} = \begin{vmatrix} \psi_1^{\gamma_2}(1) & \psi_1^{\gamma_2}(2) \dots \\ \psi_2^{\gamma_3}(1) & \psi_2^{\gamma_3}(2) \dots \\ \vdots & \vdots \\ \psi_f^{\gamma_{f+1}}(1) & \psi_f^{\gamma_{f+1}}(2) \dots \\ \vdots & \vdots \\ \psi_n^{\gamma_1}(1) & \psi_n^{\gamma_1}(2) \dots \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_f^{\gamma_{f+1}}(1) & \psi_f^{\gamma_{f+1}}(2) \dots \\ \vdots & \vdots \\ \psi_n^{\gamma_1}(1) & \psi_n^{\gamma_1}(2) \dots \end{vmatrix}$$

Im Falle ungeraden n erhält man die eine dieser Determinanten aus der anderen durch eine gerade Anzahl, für gerades n durch eine ungerade Anzahl von Transpositionen der Zeilen. Für ungerades n sind also die Determinanten gleich, für ungerades n haben sie verschiedenes Vorzeichen.

Die Transformationseigenschaften der Funktionen (11) gegenüber C und $(C)^{-1}$ entsprechen also einander eindeutig. Es muß deshalb bei Ausführung der Transformation (11) das Säkularproblem in Teilprobleme nach Werten von K zerfallen. Da K n verschiedene Werte hat, und die Determinante (10) vom n -ten Grade ist, so zerfällt das Säkularproblem in n einreihige Säkularprobleme, d. h. man erhält aus jedem durch K charakterisierten Termsystem gerade einen Term. In der Tat verschwinden alle Matrixelemente eines Operators F von zyklischer Symmetrie im System der $\varphi^{(K)}$ außer den Diagonalelementen; denn sei allgemein ein Matrixelement von F in bezug auf die $\varphi^{(K)}$:

$$F_{K, K'} = \int F \varphi^{(K)} \varphi^{(\overline{K'})} d\tau$$

(Überstreichung bedeutet konjugiert Komplexes), so muß dieses bei zyklischer Vertauschung ungeändert bleiben, da zyklische Vertauschung unter dem Integral nur eine Ummumerierung der Atome bedeutet. F selbst ändert sich dabei nicht. Andererseits aber multipliziert sich nach (12) und (13)

$$\varphi^{(K)} \varphi^{(\overline{K'})} \text{ mit } (-1)^{2(n-1)} \varepsilon_n^K \varepsilon_n^{-K'} = \varepsilon_n^{K-K'}.$$

Dies Produkt bleibt also nur ungeändert, wenn $K = K'$. Mithin verschwindet $F_{K, K'}$ für $K \neq K'$.

Die in bezug auf die $\varphi^{(K)}$ transformierte Matrix (10) zerfällt also in n einreihige Matrizen. Man verifiziert leicht die schon von Bloch angegebenen zu den $\varphi^{(K)}$ gehörigen Lösungen

$$\eta^{(K)} = 2 \left(1 - \cos \frac{2\pi K}{n} \right); \quad K = 0, 1, 2, \dots, n-1. \quad (14)$$

Für $K = 0$ ergibt sich der einfache Eigenwert $\eta^{(0)} = 0$, der bereits für $|\sigma|_{\max}$ erhalten wurde und daher zu s_{\max} gehört. Die zugehörige Eigenfunktion $\varphi^{(0)}$ ist reell. Da

$$\cos \frac{2\pi K}{n} = \cos \frac{2\pi(n-K)}{n},$$

so sind im Falle ungeraden n alle Eigenwerte außer $\eta^{(0)}$ zweifach entartet und haben konjugiert komplexe Eigenfunktionen. Im Falle geraden n ist außer $\eta^{(0)}$ noch $\eta^{(n/2)}$ einfach mit reeller Eigenfunktion.

Für kleinere Werte von $|\sigma|$ können, wie gesagt, die Lösungen nicht in allgemeiner Form angegeben werden. Doch führt für nicht zu große Werte

von n , für welche wir die Lösungen benötigen, eine Verallgemeinerung des eben für $|\sigma_{\max}| = 1$ angegebenen Verfahrens zum Ziel.

Für einen beliebigen Wert von σ gehen nicht mehr wie im eben besprochenen Falle alle zu σ gehörigen Slaterfunktionen durch zyklische Vertauschung der Spins auseinander hervor. Man kann sie aber so in Gruppen zusammenfassen, daß in jeder Gruppe alle darin enthaltenen Funktionen dies tun. Man ordne in jeder solchen Gruppe die Funktionen so an, daß innerhalb der durch den Index j zu bezeichnenden Gruppe jeweils eine Funktion aus der vorhergehenden durch zyklische Vertauschung der Spins hervorgeht:

$$(C) \varphi_{j, q} = \varphi_{j, q+1},$$

wobei also der hintere Index die Funktionen innerhalb der Gruppe j numeriert. Die Funktionen wären ferner noch durch einen Index σ zu kennzeichnen, welcher den Wert von σ angibt, zu dem sie gehören. Indessen lassen wir einen solchen Index fort.

Es können nun bestimmte dieser Gruppen j weniger als n Funktionen enthalten, dann nämlich, wenn man schon nach weniger als n zyklischen Vertauschungen zur Ausgangsfunktion zurückkommt. Die Zahl r_j der zyklischen Vertauschungen, welche zur Ausgangsfunktion zurückführt, muß ein Teiler von n sein:

$$r_j = \frac{n}{p_j} \quad (p_j \text{ eine ganze Zahl}). \quad (15)$$

Ordnet man die r_j voneinander verschiedenen Funktionen der Gruppe j in solcher Reihenfolge an, daß jeweils eine der Funktionen aus der vorhergehenden durch zyklische Vertauschung der Spins hervorgeht, so definiere man in diesem Falle:

$$\varphi_{j, q + \tau r_j} \equiv \varphi_{j, q} \quad \left. \begin{array}{l} \tau = 1, 2, \dots, p_j - 1 \\ q = 0, 1, \dots, r_j - 1. \end{array} \right\} \quad (15a)$$

Dann transformiere man die Funktionen gemäß:

$$\varphi^{j, (K)} = \frac{1}{\sqrt{n}} \frac{1}{\sqrt{p_j}} \sum_{s=0}^{n-1} \varepsilon_n^{Ks} \varphi_{j, s}; \quad K = 0, p_j, 2p_j, \dots, (r_j - 1) \cdot p_j. \quad (16)$$

(Der Faktor $\frac{1}{\sqrt{n}} \cdot \frac{1}{\sqrt{p_j}}$ dient zur Normierung.) Alle Funktionen, welche in dieser Weise mit Werten von K gebildet werden können, die nicht ganze Vielfache von p_j sind, verschwinden identisch; und solche Funktionen, die

mit höheren Multipla von p_j als $(r_j - 1) p_j$ gebildet werden können, sind mit einer der schon erhaltenen identisch¹⁾.

Statt (16) kann man auch schreiben:

$$\left. \begin{aligned} \varphi^{j(K)} &= \frac{1}{\sqrt{n}} \frac{p_j}{\sqrt{p_j}} \sum_{q=0}^{r_j-1} \varepsilon_n^{Kq} \varphi_{j,q} \\ &= \frac{1}{\sqrt{r_j}} \sum_{q=0}^{r_j-1} \varepsilon_n^{Kq} \varphi_{j,q}, \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

wo jetzt die Summe nur bis $r_j - 1$ zu erstrecken ist. (Im Falle, daß die Gruppe j n verschiedene Funktionen enthält, ist hierin natürlich einfach $r_j = n$ zu setzen.) Bei zyklischer Vertauschung der Spins multipliziert sich eine Funktion $\varphi^{j, (K)}$ mit ε_n^{-K} :

$$(C) \varphi^{j, (K)} = \varepsilon_n^{-K} \varphi^{j, (K)} \quad (17a)$$

Transformiert man die Matrix des Säkularproblems im System der ursprünglichen Funktionen $\varphi_{j,q}$ auf das System der $\varphi^{j, (K)}$, so zerfällt diese, da der Energieoperator sich bei zyklischer Vertauschung nicht ändert, aus denselben Gründen, wie oben [vgl. (13)] in Teilmatrizen, welche zu verschiedenen Werten von K gehören. Jede dieser Teilmatrizen enthält höchstens so viele Zeilen und Kolonnen, als es zyklische Gruppen von Slaterfunktionen gibt; sie braucht aber im allgemeinen nicht so viele zu enthalten, weil für eine Gruppe, die weniger als n Funktionen enthält, K auf die Werte $0, p_j, 2 p_j, \dots, (r_j - 1) \cdot p_j$ beschränkt ist.

Die zu K und $n - K$ ($= -K$) gehörigen Teilmatrizen sind transponierte Matrizen²⁾. Sie ergeben also dieselben Eigenwerte mit jeweils paarweise konjugiert komplexen Eigenfunktionen. Im Falle ungeraden n

¹⁾ Es erhält nämlich eine Funktion $\varphi_{j,q} = \varphi_{j,q + \tau r_j}$ ($\tau = 1, 2, \dots, p_j - 1$) den Faktor:

$$\begin{aligned} &[\varepsilon_n^{Kq} + \varepsilon_n^{K(q+r_j)} + \varepsilon_n^{K(q+2r_j)} + \dots + \varepsilon_n^{K(q+(p_j-1)r_j)}] \\ &= \varepsilon_n^{Kq} [1 + \varepsilon_n^{K r_j} + \varepsilon_n^{2K r_j} + \dots + \varepsilon_n^{K(p_j-1)r_j}] \\ &= \varepsilon_n^{Kq} [1 + \varepsilon_{p_j}^{K} + \varepsilon_{p_j}^{2K} + \dots + \varepsilon_{p_j}^{(p_j-1)K}]; (\varepsilon_n^{r_j} = \varepsilon_{n/p_j} = \varepsilon_{p_j}). \end{aligned}$$

Ist K kein ganzes Vielfaches von p_j , so verschwindet die letzte eckige Klammer. Ist K ein ganzes Vielfaches von p_j , so wird die eckige Klammer gleich p_j ; ferner nimmt der Faktor vor der Klammer für $K = m \cdot p_j$ und $K = (m + l \cdot r_j) p_j = l \cdot n + m \cdot p_j$ denselben Wert an (m, l ganze Zahlen).

²⁾ Weil die Matrizen hermitisch sind und die zu K und $n - K$ gehörigen Funktionen $\varphi^{j, (K)}$ und $\varphi^{j, (n-K)} = \varphi^{j, (-K)}$ konjugiert komplex zueinander sind.

gibt es also *eine* Matrix für $K = 0$, zu der (abgesehen von etwa zufälligen Entartungen) einfache Eigenwerte mit reellen Eigenfunktionen gehören; und $2 \cdot \frac{n-1}{2}$ Matrizen für $K = 1, n-1$; $K = 2, n-2$; ...; $K = \frac{n-1}{2}, \frac{n-1}{2} + 1$, zu denen je paarweise dieselben Eigenwerte mit konjugiert komplexen Eigenfunktionen gehören. Im Falle geraden n gibt es außer der Matrix für $K = 0$ noch eine Matrix für $K = n/2$ mit einfachen Eigenwerten und reellen Eigenfunktionen; und $2 \cdot \frac{n-2}{2}$ Matrizen für $K = 1, n-1$; $K = 2, n-2$; ...; $K = \frac{n}{2} - 1, \frac{n}{2} + 1$, zu denen je paarweise dieselben Eigenwerte mit konjugiert komplexen Eigenfunktionen gehören.

Wir haben noch die Spiegelungseigenschaften der Funktionen $\varphi_{j,q}$, $\varphi_{j,(K)}$, sowie der Funktionen, welche die Lösungen der zu verschiedenen Werten von K gehörigen Teilsäkulärprobleme darstellen, zu untersuchen. Dabei können wir uns nach dem oben (S. 228) über S_n Gesagten auf die Betrachtung der Spiegelungen S'_v , bzw. S'_v und S_v beschränken. Wir betrachten zunächst die Spiegelungen der Spinanordnung und gehen dann später von dieser zu derjenigen der Atomanordnung über.

Als Spiegelung (S'_1) der Spinanordnung definieren wir die [Klammer soll andeuten, daß es sich um Spiegelung der Spinanordnung handelt, und der Index v wird im folgenden fortgelassen¹⁾]:

$$(S'_1) \varphi_{\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_{n-1}, \gamma_n} = \varphi_{\gamma_n, \gamma_{n-1}, \dots, \gamma_2, \gamma_1} \quad (18a)$$

Der Index 1 deutet dabei an, daß die Spiegelung an derjenigen Ebene erfolgt, welche senkrecht zur Ringebene durch die Mitte der Verbindungslinie der Atome n und 1 und die Mitte des Ringes geht.

Eine solche Spiegelung kann die Funktion $\varphi_{j,q}$ entweder in dieselbe Gruppe j oder in eine andere Gruppe j' bringen. Ist

$$(S'_1) \varphi_{j,0} = \varphi_{j',s} \quad (j' = \text{oder} \neq j),$$

¹⁾ Also

$$(S'_1) \varphi_{\gamma_1 \gamma_2 \dots \gamma_n} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1^{\gamma_n} (1) & \psi_1^{\gamma_n} (2) \dots \\ \psi_2^{\gamma_{n-1}} (1) & \psi_2^{\gamma_{n-1}} (2) \dots \\ \vdots & \vdots \quad \ddots \\ \psi_n^{\gamma_1} (1) & \psi_n^{\gamma_1} (2) \dots \end{vmatrix}.$$

so gilt weiter

$$\begin{aligned} (S'_1) \varphi_{j, 1} &= \varphi_{j', s-1} \\ (S'_1) \varphi_{j, 2} &= \varphi_{j', s-2} \\ &\dots \dots \dots \\ (S'_1) \varphi_{j, n-1} &= \varphi_{j', s-(n-1)} \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned} (S'_1) \varphi_{j', 0} &= \varphi_{j, s} \\ (S'_1) \varphi_{j', 1} &= \varphi_{j, s-1} \\ (S'_1) \varphi_{j', 2} &= \varphi_{j, s-2} \\ &\dots \dots \dots \\ (S'_1) \varphi_{j', n-1} &= \varphi_{j, s-(n-1)}. \end{aligned}$$

Dabei sind die hinteren Indizes mod. n zu nehmen und eventuell ist die Definition (15a) zu benutzen. Es ist dann gleichgültig, ob in den beiden Gruppen j und j' die Zahlen $r_j, r_{j'}$ der voneinander verschiedenen Funktionen $\leq n$ sind. s hängt davon ab, mit welchen Funktionen in den Gruppen j und j' zu zählen begonnen wird.

Auf Grund der Definition (16) der Funktionen $\varphi^{j, (K)}$ findet man dann leicht, daß

$$(S'_1) \varphi^{j, (K)} = \varepsilon_n^{sK} \varphi^{j', (n-K)} = \varepsilon_n^{sK} \varphi^{j', (-K)} \quad (18b)$$

ist.

Zu einem Eigenwert $\eta^K = \eta^{(n-K)} = \eta^{(-K)}$, der ein zweifacher Eigenwert ist (wenn $K \neq 0$ und im Falle geraden n auch $K \neq n/2$), gehören zwei durch ε_n^K und ε_n^{-K} charakterisierten Termsystemen angehörige Eigenfunktionen:

$$\psi^{(K)} \text{ und } \psi^{(n-K)} = \psi^{(-K)},$$

die konjugiert komplex zueinander sind. $\psi^{(K)}$ ist eine Linearkombination der $\varphi^{j, (K)}$, $\psi^{(-K)}$ eine solche der $\varphi^{j', (-K)}$. Da der Energieoperator sich bei Spiegelung nicht ändert, so muß man durch Spiegelung einer zu $\eta^{(K)}$ gehörigen Eigenfunktion wieder eine zu $\eta^{(K)}$ gehörige Eigenfunktion erhalten. Da $\psi^{(K)}$ als Linearkombination der $\varphi^{j, (K)}$ nach (18b) in eine Funktion übergehen muß, welche sich bei zyklischer Vertauschung mit ε_n^K multipliziert, und umgekehrt $\psi^{(-K)}$ eine solche, welche sich mit ε_n^{-K} multipliziert, so muß [eventuell nach Multiplikation mit geeigneten Potenzen von ε_n^1] für die Funktionen $\psi^{(K)}$, $\psi^{(-K)}$ gelten:

$$(S'_1) \psi^{(K)} = \pm \psi^{(-K)}, \quad (19)$$

¹⁾ Diese Faktoren hängen davon ab, mit welchen Funktionen innerhalb der Gruppen j man die Zählung beginnt (was natürlich willkürlich ist), oder auch, an welcher der Spiegelungsebenen man bei festgehaltener Zählung spiegelt (siehe weiter unten).

d. h. die beiden zu $\eta^{(K)} = \eta^{(-K)}$ gehörigen Eigenfunktionen gehen bei Spiegelung entweder ineinander oder in ihr Negatives über. Dementsprechend läßt sich aus $\psi^{(K)}$ und $\psi^{(-K)}$ stets eine in bezug auf die Spiegelung (S'_1) symmetrische und eine antisymmetrische Linearkombination bilden.

Zu einem einfachen Eigenwert $\eta^{(0)}$ und im Falle geraden n auch $\eta^{(n/2)}$, muß gelten:

$$\left. \begin{aligned} (S'_1) \psi^{(0)} &= \pm \psi^{(0)}, \\ (S'_1) \psi^{(n/2)} &= \pm \psi^{(n/2)}, \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

d. h. die zugehörigen Eigenfunktionen sind entweder spiegelungssymmetrisch oder antisymmetrisch.

Die Spiegelung (S'_1) bezog sich nach ihrer Definition (18) auf die Spiegelung der Spinanordnung an der Ebene zwischen den Atomen n und 1. Wird die Spiegelung zwischen den Atomen m und $m+1$ vorgenommen, so gilt:

$$(S'_{m+1}) = (C)^{2m} (S'_1). \quad (21)$$

Somit gilt:

$$(S'_{m+1}) \psi^{(K)} = \varepsilon_n^{-2mK} (S'_1) \psi^{(K)} \quad (22)$$

und speziell für $K=0$:

$$(S'_{m+1}) \psi^{(0)} = (S'_1) \psi^{(0)}, \quad (22a)$$

sowie im Falle geraden n für $K=n/2$

$$(S'_{m+1}) \psi^{(n/2)} = (S'_1) \psi^{(n/2)}. \quad (22b)$$

Hieraus leitet man einmal leicht ab (vgl. vorige Anmerkung), daß man durch Multiplikation der Funktionen $\psi^{(K)}$ und $\psi^{(-K)}$ mit geeigneten Potenzen von ε_n für irgendeine der Spiegelungen (S'_{m+1}) die Erfüllung der Beziehung:

$$(S'_{m+1}) \psi^{(K)} = \psi^{(-K)}$$

erreichen kann¹⁾ (wenn $K \neq 0$ und im Falle geraden n auch $\neq n/2$), d. h. daß sich in bezug auf jede der Spiegelungsebenen eine spiegelungs-

¹⁾ Hierin bedeuten dann also die Funktionen $\psi^{(K)}$ und $\psi^{(-K)}$ die mit geeigneten Potenzen von ε_n multiplizierten ursprünglichen Funktionen. Ist etwa

$$(S'_1) \psi^{(K)} = + \psi^{(-K)},$$

so gilt

$$(S'_{m+1}) \psi^{(K)} = \varepsilon_n^{-2mK} \psi^{(-K)} \quad \text{und} \quad (S'_{m+1}) \psi^{(-K)} = \varepsilon_n^{2mK} \psi^{(K)}.$$

Dann ist

$$\psi^{(K)} \pm \psi^{(-K)}$$

spiegelungssymmetrisch bzw. antisymmetrisch in bezug auf (S'_1) und

$$\varepsilon_n^{mK} \psi^{(K)} \pm \varepsilon_n^{-mK} \psi^{(-K)}$$

spiegelungssymmetrisch bzw. antisymmetrisch in bezug auf (S'_{m+1}).

symmetrische und eine spiegellungsantisymmetrische Linearkombination der Funktionen $\psi^{(K)}$ und $\psi^{(-K)}$ bilden läßt; und ferner, daß für $K = 0$ und im Falle geraden n auch für $K = n/2$ der Spiegelungscharakter der Funktionen $\psi^{(0)}$, $\psi^{(n/2)}$ unabhängig von der Spiegelungsebene (d. h. von m) ist.

Das bisher betrachtete Verhalten der Eigenfunktionen bezog sich auf Symmetrieoperationen, welche an der Spinverteilung vorgenommen wurden. Für uns ist indessen die Betrachtung des Verhaltens gegenüber zyklischer Vertauschung und Spiegelung der Atome von Interesse. Im Falle geraden n ziehen wir es ferner vor, die Spiegelungseigenschaften in bezug auf die Ebenen durch zwei gegenüberliegende Atome (früher als S_v bezeichnet), statt durch die Mitte gegenüberliegender Seiten (früher als S'_v bezeichnet) zu charakterisieren. (Dieses besonders im Hinblick auf die in der zweiten Abhandlung durchzuführende Behandlung des durch Substituenten gestörten Benzols.) Der Übergang zu diesen Symmetrieoperationen ist leicht zu vollziehen. Für die zyklische Vertauschung ist er bereits in der Beziehung (13) enthalten. Da diese Beziehung für jede Slaterfunktion gilt, gilt sie auch für jede Linearkombination derselben, mithin auch für jedes $\psi^{(K)}$; also ist:

$$C \psi^{(K)} = (-1)^{n-1} (C)^{-1} \psi^{(K)}. \quad (23)$$

Mithin wird für eine Funktion $\psi^{(K)}$, für welche

$$(C)^{-1} \psi^{(K)} = \varepsilon_n^K \psi^{(K)}$$

gilt:

$$C \psi^{(K)} = (-1)^{n-1} \varepsilon_n^K \psi^{(K)},$$

d. h.

$$C \psi^{(K)} = \varepsilon_n^K \psi^{(K)} \quad \text{für ungerades } n \quad (23a)$$

und

$$C \psi^{(K)} = -\varepsilon_n \psi^{(K)} = \varepsilon_n^{n/2+K} \psi^{(K)} \quad \text{für gerades } n. \quad (23b)$$

Wir schreiben deshalb:

$$\psi^{(K)} \equiv \psi^K \quad \text{für ungerades } n \quad (24a)$$

und

$$\psi^{(K)} \equiv \psi^{n/2+K} \quad \text{für gerades } n; \quad (24b)$$

dann gibt der uneingeklammerte Index die Potenzen von ε_n an, mit welchen sich die Funktionen ψ^K bei zyklischer Vertauschung der Atome multiplizieren; vorher gab der eingeklammerte Index (K) die Potenzen von ε_n mit den negativen Zeichen an, mit denen sich die Funktionen $\psi^{(K)}$ bei zyklischer Vertauschung der Spins multiplizieren.

Wir deuten den Charakter einer Eigenfunktion (oder Terms) in bezug auf (C) durch (ε_n^K) , den in bezug auf C durch ε_n^K (ohne Klammer) an. Es gilt dann also für den Charakter eines Terms:

$$(\varepsilon_n^K) \equiv \varepsilon_n^K \quad \text{für ungerades } n \quad (25a)$$

$$(\varepsilon_n^K) \equiv \varepsilon_n^{n/2 + K} \quad \text{für gerades } n. \quad (25b)$$

Wir bezeichnen ferner einen zweifach entarteten Term mit

$$(\varepsilon_n^K, \varepsilon_n^{-K}) \equiv \varepsilon_n^K, \varepsilon_n^{-K}; \quad K \neq 0 \quad \text{für } n \text{ ungerade,} \quad (25c)$$

$$(\varepsilon_n^K, \varepsilon_n^{-K}) \equiv \varepsilon_n^{n/2 + K}, \varepsilon_n^{-(n/2 + K)}; \quad K \neq 0, n/2 \quad \text{für } n \text{ gerade.} \quad (25d)$$

So haben wir beispielsweise für $n = 3$ in bezug auf zyklische Vertauschung die Termcharaktere

$$(\varepsilon_3^0) \equiv \varepsilon_3^0; \quad (\varepsilon_3^1, \varepsilon_3^{-1}) \equiv \varepsilon_3^1, \varepsilon_3^{-1}$$

und für $n = 6$

$$(\varepsilon_6^0) \equiv \varepsilon_6^0; \quad (\varepsilon_6^1, \varepsilon_6^{-1}) \equiv \varepsilon_6^1, \varepsilon_6^{-1}; \quad (\varepsilon_6^2, \varepsilon_6^{-2}) \equiv \varepsilon_6^2, \varepsilon_6^{-2}; \quad (\varepsilon_6^3) \equiv \varepsilon_6^3.$$

Was die Spiegelung anbetrifft, so findet man ähnlich wie bei (13), daß allgemein gilt¹⁾:

$$S'_m \varphi_\mu = (-1)^{\frac{n-1}{2}} (S'_m) \varphi_\mu \quad \text{für ungerades } n, \quad (26a)$$

$$= (S'_m) \varphi_\mu$$

$$S'_m \varphi_\mu = (-1)^{n/2} (S'_m) \varphi_\mu \quad \text{für gerades } n \quad (26b)$$

(bei beliebigem m).

Dabei bedeutet S'_m die Spiegelung an der Ebene durch die Mitte der Verbindungslinie der Atome $m-1$ und m und durch die Mitte des Ringes. Für die Spiegelungen S'_m gilt wieder analog (21):

$$S'_{m+1} = C^{2m} S'_1 \quad (27)$$

und somit:

$$S'_{m+1} \psi^K = \varepsilon_n^{2mK} S'_1 \psi^K, \quad (27a)$$

also speziell für $K = 0$ (und bei geradem n für $K = n/2$):

$$S'_{m+1} \psi^0 = S'_1 \psi^0, \quad (27b)$$

$$S'_{m+1} \psi^{n/2} = S'_1 \psi^{n/2} \quad (27c)$$

für alle m .

¹⁾ Es ist

$$S'_1 \cdot \varphi_{r_1, r_2, \dots, r_n} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_n^{r_1}(1) & \psi_n^{r_1}(2) & \dots \\ \psi_{n-1}^{r_2}(1) & \psi_{n-1}^{r_2}(2) & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \\ \psi_1^{r_n}(1) & \psi_1^{r_n}(2) & \dots \end{vmatrix}$$

und entsprechend S'_m .

Für $K \neq 0$ (bzw. auch $K \neq n/2$) läßt sich somit stets eine in bezug auf S_m spiegelungssymmetrische und eine spiegelungsantisymmetrische Linearkombination der Funktionen ψ^K und ψ^{-K} bilden; und für $K = 0$ (bzw. auch $K = n/2$) ist der Spiegelungscharakter in bezug auf alle S'_m derselbe. Da der Energieoperator spiegelungssymmetrisch ist, so läßt sich für $K = 0$ und im Falle geraden n auch für $K = n/2$ noch ein Zerfall der Säkulardeterminante nach spiegelungssymmetrischen und -antisymmetrischen Termen erreichen.

Im Falle geraden n gehen wir schließlich noch von den Spiegelungen S'_m auf die Spiegelungen S_m an den Ebenen durch die gegenüberliegenden Atome m und $m + n/2$ über. Es gilt:

$$S_m = C \cdot S'_m. \quad (28)$$

Will man das Verhalten gegenüber S_m aus dem Verhalten gegenüber (C) und (S'_m) ableiten, so gilt also nach (28), (26 b) und (23):

$$\begin{aligned} S_m &= C \cdot S'_m \\ &= (-1)^{n/2} C (S'_m) \text{ [nach (26 b)]} \\ &= (-1)^{n/2} (-1)^{n-1} (C)^{-1} (S'_m) \text{ [nach (23)];} \\ S_m &= (-1)^{1/2 n - 1} (C)^{-1} (S'_m). \end{aligned} \quad (29)$$

Charakterisieren wir den Spiegelungscharakter der Terme (ϵ_n^0) , $(\epsilon_n^{n/2})$ in bezug auf die (S'_m) durch Zufügung des +- bzw. --Zeichens in der Klammer und von ϵ_n^0 , $\epsilon_n^{n/2}$ in bezug auf die S_m durch + bzw. - ohne Klammer, so wird nach (25 b) und (29) beispielsweise für $n = 4$:

$$\left. \begin{aligned} (\epsilon_4^0 +) &\equiv \epsilon_4^3 - \\ (\epsilon_4^0 -) &\equiv \epsilon_4^3 + \\ (\epsilon_4^3 +) &\equiv \epsilon_4^0 + \\ (\epsilon_4^3 -) &\equiv \epsilon_4^0 - \end{aligned} \right\} \quad (30)$$

und für $n = 6$:

$$\left. \begin{aligned} (\epsilon_6^0 +) &\equiv \epsilon_6^3 + \\ (\epsilon_6^0 -) &\equiv \epsilon_6^3 - \\ (\epsilon_6^3 +) &\equiv \epsilon_6^0 - \\ (\epsilon_6^3 -) &\equiv \epsilon_6^0 + \end{aligned} \right\} \quad (31)$$

Für entartete Terme ψ^K , ψ^{-K} mit $K \neq 0$, $n/2$ gilt wieder, daß sich durch Linearkombination in bezug auf jedes S_m eine spiegelungssymmetrische und spiegelungsantisymmetrische Eigenfunktion bilden läßt.

Zur Charakterisierung des gesamten Termcharakters schreiben wir noch den Wert des resultierenden Spins vor die ϵ_n -Potenzen.

Hiermit schließen wir die allgemeine Diskussion der ersten Methode ab. Die Berechnung der sich nach dieser Methode ergebenden Terme und ihrer Charaktere ist für die Fälle $n = 3, 4, 5, 6$ im Anhang durchgeführt. Die Ergebnisse werden wir im Zusammenhang mit den Resultaten der nunmehr zu behandelnden zweiten Methode diskutieren.

4. *Die zweite Methode.* Bei dieser Methode wird zunächst die Austauschwirkung zwischen den Elektronen vernachlässigt und es werden zuerst die Zustände für ein einzelnes Elektron in einem Kraftfeld von der Periodizität des Ringes untersucht, wobei dieses Kraftfeld herrührt von dem Gerüst plus den übrigen Elektronen außer dem gerade betrachteten.

Führen wir bei unserem regulären n -Eck Zylinderkoordinaten r, z, φ ein mit dem Mittelpunkt des n -Ecks als Ursprung, so ist das Potential für das herausgegriffene Elektron eine periodische Funktion von φ mit der Periode $2\pi/n$:

$$V(r, z, \varphi) = V\left(r, z, \varphi + \frac{2\pi}{n}g\right); g = 1, 2, \dots, n-1. \quad (32)$$

Die zyklische Gruppe ist also eine Substitutionsgruppe der für ein Elektron gültigen skalaren Schrödingergleichung:

$$\Delta \chi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} [W - V(r, z, \varphi)] \chi = 0. \quad (33)$$

Wie Bloch¹⁾ auf gruppentheoretischem Wege gezeigt hat, folgt hieraus, daß sich jede Eigenfunktion in der Form darstellen läßt:

$$\chi^k(r, z, \varphi) = e^{ik\varphi} u^k(r, z, \varphi), \quad (34)$$

wobei u^k eine in φ periodische Funktion mit der Periode $2\pi/n$ ist, und k eine positive oder negative ganze Zahl oder Null ist. Die Funktion χ^k multipliziert sich bei Fortschreiten um den Winkel $2\pi/n$ mit

$$e^{ik \cdot \frac{2\pi}{n}} = \varepsilon_n^k.$$

Alle Eigenfunktionen, deren k sich um ganze Vielfache von n unterscheiden, gehören zum gleichen Termsystem. Da ferner Spiegelungssymmetrie in bezug auf S' , und im Falle geraden n auch auf S , besteht, so gibt es (außer für $k = pn$, und im Falle geraden n auch $k = p \cdot n/2$; $p = 0$ oder eine ganze Zahl) zu jeder Eigenfunktion χ^k eine Eigenfunktion χ^{-k} , welche zum gleichen Eigenwert gehört. In diesem Falle ist

$$\chi^k = \overline{\chi^{-k}}; \quad (34a)$$

¹⁾ F. Bloch, ZS. f. Phys. 52, 555, 1928.

und ferner kann man durch Linearkombination der beiden Funktionen in bezug auf jede der Spiegelungsebenen eine spiegelungssymmetrische und spiegelungsantisymmetrische Eigenfunktion herstellen. Für $k = pn$ und im Falle geraden n auch $k = p \cdot n/2$ ($p = 0, 1, \dots$) sind die Eigenwerte einfach und die Eigenfunktionen durch $+$ - oder $-$ -Charakter in bezug auf die Spiegelung zu charakterisieren. Die Eigenfunktionen wären ferner noch durch ihren Spiegelungscharakter in bezug auf die Ebene des Ringes zu charakterisieren. Doch ist dies, da wir die Eigenfunktionen im Ring wieder durch die Eigenfunktion eines Elektrons bei einem einzelnen Atom annähern werden, wieder ohne Interesse, da durch die Voraussetzung über diese Eigenfunktion der Spiegelungscharakter in bezug auf die Ebene des Ringes bereits festgelegt ist.

Die Eigenfunktionen χ^k stellen umlaufende Elektronenwellen dar, die infolge der Periodizität in φ mit dieser Periodizität moduliert sind.

Die spezielle Form der Funktionen χ^k sowie die Eigenwerte hängen natürlich von dem Verlauf des Potentials V ab. Das Potential denken wir uns zusammengesetzt aus den überlagerten Potentialen der einzelnen Ringatome und der sie umgebenden übrigen Elektronen. Wegen der abschirmenden Wirkung dieser Elektronen wird der Potentialanteil des einzelnen Ringatoms mit dem Abstand stärker abnehmen als $1/r$. Der Potentialverlauf wird also in der Nähe der Ringatome Minima aufweisen. Sind diese Minima tief, so läßt sich ein von Bloch, i. e., angegebenes Näherungsverfahren zur Berechnung der Eigenwerte und Eigenfunktionen anwenden, das die Lösungen aus den zum tiefsten Eigenwert des Elektrons beim einzelnen Atom gehörigen Lösungen konstruiert. Hierbei wird die Überlagerung der Potentialfelder der einzelnen Atome als Störung behandelt. Berücksichtigt man wegen des schnellen Abfalles des Potentials und der einzelnen Eigenfunktionen nur die Wechselwirkung zwischen den Potentialfeldern und Eigenfunktionen benachbarter Atome, so ergibt die Blochsche Methode folgendes Resultat für die Eigenwerte W , wenn W_0 der zum einzelnen Elektron beim einzelnen Atom gehörige tiefste Eigenwert ist:

$$W^k = W_0 - \alpha - 2\beta \cos \frac{2\pi k}{n}, \quad k = 0, 1, \dots, n-1. \quad (35)$$

Die zu k und $k' = n - k$ gehörenden Eigenwerte sind gleich. Es sind also alle Eigenwerte außer dem zu $k = 0$, und im Falle geraden n auch zu $k = n/2$ gehörigen Eigenwert zweifach entartet.

α und β sind zwei Konstanten, die sich aus der Überlagerung der Potentiale und Eigenfunktionen benachbarter Atome in folgender Weise berechnen.

Ist V der wirkliche Potentialverlauf und $U_f(r, z, \varphi)$ der gedachte Potentialverlauf für das f -te Atom allein, ferner $\psi^0\left(r, z, \varphi - \frac{2\pi}{n}f\right) = \psi_f^0(r, z, \varphi)$ die Eigenfunktion für diesen gedachten Potentialverlauf, welche zum tiefsten Eigenwert W_0 gehört, so ist:

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= - \iiint [V - U_f] \psi_f^0{}^2 r dr dz d\varphi, \\ \beta &= - \iiint [V - U_f] \psi_f^0 \psi_{f+1}^0 r dr dz d\varphi. \end{aligned} \right\} \quad (35a)$$

Da $V - U_f$ negative Werte hat, so ist $\alpha > 0$. Es stellt $-\alpha$ die potentielle Energie der ungestörten Ladungsverteilung des beim einzelnen Atom f befindlichen Elektrons im Felde der Nachbaratome dar. Die Größe β ist ebenfalls > 0 , wenn die Funktion ψ_f^0 keinen Knoten für $\varphi = \frac{2\pi}{n}f$ hat, hingegen < 0 , wenn ψ_f^0 einen Knoten für diesen Wert von φ hat. Es wird also $\beta > 0$ sein, wenn wir es mit $[p]_h$ -, $[p]$ - oder $[s]$ -Elektronen zu tun haben, hingegen $\beta < 0$ für $[p]_v$ -Elektronen (vgl. S. 217). Im ersteren Falle nehmen also die Eigenwerte in der Reihenfolge

$$k = 0, \quad \begin{array}{cccc} 1 & 2 & \dots & \frac{n-1}{2} \\ & , & , & \\ n-1 & n-2 & \dots & \frac{n+1}{2} \end{array} \quad \text{für ungerades } n \left. \vphantom{\frac{n-1}{2}} \right\} \quad (35b)$$

$$\text{und } k = 0, \quad \begin{array}{cccc} 1 & 2 & \dots & \frac{n}{2} \\ & , & , & \\ n-1 & n-2 & \dots & \end{array} \quad \text{für gerades } n \left. \vphantom{\frac{n}{2}} \right\} \quad (35c)$$

zu. Im zweiten Falle ($\beta < 0$) ist die Reihenfolge umgekehrt, so daß dann $k = 0$ den höchsten Eigenwert ergibt.

Die zum Eigenwert W^k gehörige Eigenfunktion lautet (die Argumente r, z in ψ^0 lassen wir der Kürze halber fort):

$$\left. \begin{aligned} \chi^k(r, z, \varphi) &= \frac{1}{\sqrt{n}} \left[\varepsilon_n^0 \psi^0(\varphi) + \varepsilon_n^k \psi^0\left(\varphi - \frac{2\pi}{n}\right) \right. \\ &\quad + \dots + \varepsilon_n^k \psi^0\left(\varphi - \frac{2\pi}{n}f\right) \\ &\quad \left. + \dots + \varepsilon_n^{(n-1)k} \psi^0\left(\varphi - \frac{2\pi}{n}(n-1)\right) \right] \\ &= \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{f=0}^{n-1} \varepsilon_n^{fk} \psi^0\left(\varphi - \frac{2\pi}{n}f\right) = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{f=0}^{n-1} \varepsilon_n^{fk} \psi_f^0(\varphi); \end{aligned} \right\} \quad (36)$$

sie multipliziert sich beim Fortschreiten um den Winkel $2\pi/n$ mit ε_n^k .

Die zu k und $k' = n - k$ gehörigen Eigenfunktionen ($k \neq 0$ für ungerades n ; $k \neq 0, n/2$ für gerades n) sind konjugiert komplex, und gehören zum selben Eigenwert. Die zu $k = 0$, und im Falle geraden n auch zu $k = n/2$ gehörigen Eigenfunktionen sind reell. Anstatt k von 0 bis $n - 1$ laufen zu lassen, ist es zweckmäßig, im Falle n ungerade für die Werte von $k > \frac{n-1}{2}$ und im Falle n gerade für die Werte $k > n/2$ negative Werte von k einzuführen, und somit die Eigenwerte und Eigenfunktionen zu bezeichnen durch:

$$\left. \begin{aligned} k &= 0, \pm 1, \pm 2, \quad \pm \frac{n-1}{2} \quad \text{für ungerades } n, \\ k &= 0, \pm 1, \pm 2, \pm \left(\frac{n}{2} - 1\right), + \frac{n}{2} \quad \text{für gerades } n. \end{aligned} \right\} \quad (36a)$$

Die Zahl der durch die benutzte Näherung erhaltenen Eigenwerte (doppelte Eigenwerte doppelt gerechnet) ist stets n .

Die Eigenfunktionen besitzen folgende Spiegelungseigenschaften. In bezug auf die Spiegelung an der Ringebene (Vertauschung von z mit $-z$) ist die Spiegelungseigenschaft für alle Eigenfunktionen gleich derjenigen von ψ^0 . Also — für $[p]_h$ -Elektronen und + für die übrigen in Betracht kommenden Fälle. In bezug auf die Spiegelungen S (Ersatz von $+\varphi$ durch $-\varphi$) haben die Funktionen χ^0 und im Falle geraden n auch $\chi^{n/2}$ den Charakter von ψ^0 ; also — für ein $[p]_v$ -Elektron und + für die übrigen in Betracht kommenden Fälle. Die Funktionen χ^k und χ^{-k} ($k \neq 0, n/2$) gehen bei der Spiegelung S an der Ebene durch das Atom $f = 0$ ineinander über, wenn ψ^0 +-Charakter hat; sie gehen in ihr Negatives über, wenn ψ^0 -- Charakter hat.

Nunmehr ist die Austauschwirkung zwischen den Elektronen zu berücksichtigen. Das geschieht in ähnlicher Weise, wie das von den Elektronen in einem Atom bekannt ist. Man denkt sich die durch die k -Werte charakterisierten Elektronenzustände in ihrer energetischen Reihenfolge besetzt, unter Berücksichtigung der Resonanzeffekte und des Pauliprinzips. Auf diese Weise entstehen, ähnlich wie beim Atom bei sukzessiver Auffüllung der k -Zustände, abgeschlossene Elektronengruppen. Die durch eine bestimmte Besetzung der durch die Werte von k charakterisierten Elektronenzustände entstehenden Terme lassen sich in ähnlicher Weise bestimmen wie in einem Atom. Wegen des Pauliprinzips kann jeder Zustand k nicht mehr als zweimal besetzt werden.

Die entstehenden Terme sind erstens charakterisiert durch einen resultierenden Wert $K = \sum k$, wobei die Summe über diejenigen Zustände zu erstrecken ist, die besetzt sind. Zu verschiedenen Werten von K gehörige Terme kombinieren nicht miteinander, solange der Energieoperator die Symmetrie des Ringes besitzt. K charakterisiert also ein Termsystem. Jede zum System K gehörige Eigenfunktion multipliziert sich bei Ersatz von φ durch $\varphi + 2\pi/n$ mit ε_n^K . Ist $K \neq 0$ und im Falle geraden n auch $K \neq n/2$, so gehört zu jedem Term des Systems K ein energetisch gleicher Term des Systems $-K$. Aus den beiden zugehörigen zueinander konjugiert komplexen Eigenfunktionen läßt sich stets eine spiegelungssymmetrische und eine spiegelungsantisymmetrische in bezug auf irgendeine der zur Ringebene senkrechten Spiegelungsebenen S bilden.

Ist $K = 0$ und im Falle geraden n auch $K = n/2$, so haben wir zwischen Termen $\varepsilon_n^0 +$ und $\varepsilon_n^0 -$ bzw. $\varepsilon_n^{n/2} +$ und $\varepsilon_n^{n/2} -$ zu unterscheiden, wobei $+$ und $-$ den Spiegelungscharakter in bezug auf S angibt. $+-$ und $--$ Terme kombinieren nicht miteinander, so lange der Energieoperator die Spiegelungssymmetrie besitzt. Im Falle geraden n beziehen wir den Spiegelungscharakter stets auf die Ebenen durch gegenüberliegende Atome.

Die entstehenden Terme sind weiter charakterisiert durch den Wert des zugehörigen resultierenden Spins s . Zu verschiedenen Werten von s gehörige Terme kombinieren nicht miteinander, solange die Wechselwirkung zwischen Spin und „Elektronenbewegung“ vernachlässigt wird.

Die Ableitung der bei einer gegebenen Besetzung der k -Zustände sich ergebenden Terme möge an einem Beispiel erläutert werden. Es sollen beispielsweise die Terme bestimmt werden, welche entstehen, wenn (für $n = 5$) folgende Besetzung der k -Zustände mit 5 Elektronen vorliegt:

$$k = 0, 0, |1|, |1|, |2|;$$

ohne Berücksichtigung des Elektronenaustausches gehören wegen der Entartung der k -Zustände zur gleichen Energie die Besetzungen:

$$\left. \begin{array}{l} k = 0, 0, 1, 1, 2; \quad K = +4 \equiv -1, \\ k = 0, 0, -1, -1, -2; \quad K = -4 \equiv 1, \\ k = 0, 0, 1, -1, 2; \quad K = +2, \\ k = 0, 0, -1, 1, -2; \quad K = -2, \\ k = 0, 0, 1, 1, -2; \quad K = 0, \\ k = 0, 0, -1, -1, 2; \quad K = 0. \end{array} \right\} \quad (37)$$

Indem man die Austauschwirkung zwischen den Elektronen als klein ansieht, hat man als Ausgangsfunktionen für die Störungsrechnung der spinfreien Schrödingergleichung die Produkte

$$\begin{aligned} & \chi^0(1) \chi^0(2) \chi^1(3) \chi^1(4) \chi^2(5), \\ & \chi^0(1) \chi^0(2) \chi^{-1}(3) \chi^{-1}(4) \chi^{-1}(5) \end{aligned}$$

usw. und alle diejenigen, welche aus ihnen durch Permutationen der Elektronen hervorgehen. Jede dieser Funktionen multipliziert sich bei der Substitution $\varphi \rightarrow \varphi + 2\pi/n$ mit ε_n^K ($K = \sum k$). Also tut dies auch jede Linearkombination von Funktionen, welche zum gleichen K gehören. Da Funktionen mit verschiedenem K nicht kombinieren, zerfällt das Säkularproblem zunächst nach Werten von K , wie sie hinter die den verschiedenen Besetzungen entsprechenden k -Verteilungen angeschrieben sind. Innerhalb jedes dieser Säkularprobleme sind diejenigen Lösungen aufzusuchen, welche unter Berücksichtigung des Spins dem Pauliprinzip genügen. Zu ihrer Gewinnung kann man unter Vernachlässigung der Wechselwirkung zwischen Spin und „Elektronenbewegung“ das Slatersche Verfahren anwenden. Man denkt sich ein Magnetfeld eingeschaltet und charakterisiert jede Eigenfunktion $\chi^k(i)$ noch durch die Komponente des Spins in Richtung des Magnetfeldes, so daß man zwei Funktionen

$$\chi^{k\alpha}(i), \quad \chi^{k\beta}(i)$$

erhält. Aus diesen Funktionen bildet man die zu einer bestimmten Besetzung gehörigen, in allen Elektronen antisymmetrischen Linearkombinationen:

$$\psi(k_1\gamma_1, k_2\gamma_2, \dots, k_5\gamma_5) = \frac{1}{\sqrt{5!}} \begin{vmatrix} \chi^{k_1\gamma_1}(1) & \chi^{k_1\gamma_1}(2) & \dots & \chi^{k_1\gamma_1}(5) \\ \chi^{k_2\gamma_2}(2) & \chi^{k_2\gamma_2}(2) & \dots & \chi^{k_2\gamma_2}(5) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi^{k_5\gamma_5}(1) & \chi^{k_5\gamma_5}(2) & \dots & \chi^{k_5\gamma_5}(5) \end{vmatrix}, \quad (38)$$

wobei k_1, k_2, \dots, k_5 die besetzten k -Zustände und $\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_5$ entweder gleich α oder β sind. Dabei kann unter den k_i -Werten ein bestimmter Wert nicht mehr als zweimal vorkommen. Sind zwei der k_i -Werte gleich, so ist notwendig für eine der ihnen entsprechenden Zeilen $\gamma_i = \alpha$ und für die andere $\gamma_i = \beta$ (Vertauschung von Zeilen liefert natürlich keine neue Funktion). Das Säkularproblem zerfällt dann nach Werten der resultierenden Spinkomponente σ . Für $K = -1$ gibt es nur zwei solche Slaterfunktionen (38), nämlich:

$$\psi(0\alpha, 0\beta, 1\alpha, 1\beta, 2\alpha) \quad \text{und} \quad \psi(0\alpha, 0\beta, 1\alpha, 1\beta, 2\beta),$$

von denen die erste zur resultierenden Spinkomponente $\sigma = \frac{1}{2}$, die zweite zu $\sigma = -\frac{1}{2}$ gehört. Das Säkularproblem zerfällt also in zwei einreihige,

welche für verschwindendes Magnetfeld denselben Eigenwert haben.
 $K = -1$ liefert also

einen $\frac{1}{2} \varepsilon_5^{-1}$ -(Dublett)term.

Ebenso liefert $K = 1$

einen $\frac{1}{2} \varepsilon_5^1$ -(Dublett)term.

Die Terme sind entartet und wir schreiben deshalb:

$$\frac{1}{2} \varepsilon_5^1, \varepsilon_5^{-1}.$$

Für $K = +2$ gibt es folgende Slaterfunktionen:

$$\text{Zu } \sigma = \frac{3}{2}: \quad \psi(0\alpha, 0\beta, 1\alpha, -1\alpha, 2\alpha).$$

$$\begin{aligned} \text{Zu } \sigma = \frac{1}{2}: \quad & \psi(0\alpha, 0\beta, 1\alpha, -1\alpha, 2\beta), \\ & \psi(0\alpha, 0\beta, 1\alpha, -1\beta, 2\alpha), \\ & \psi(0\alpha, 0\beta, 1\beta, -1\alpha, 2\alpha). \end{aligned}$$

$$\text{Zu } \sigma = -\frac{3}{2}: \quad \psi(0\alpha, 0\beta, 1\beta, -1\beta, 2\beta).$$

$$\begin{aligned} \text{Zu } \sigma = -\frac{1}{2}: \quad & \psi(0\alpha, 0\beta, 1\beta, -1\beta, 2\alpha), \\ & \psi(0\alpha, 0\beta, 1\beta, -1\alpha, 2\beta), \\ & \psi(0\alpha, 0\beta, 1\alpha, -1\beta, -2\alpha). \end{aligned}$$

Man braucht zur Lösung etwa nur die Funktionen für positive σ zu betrachten; man erhält

$$\text{einen } \frac{3}{2} \varepsilon_5^2 \text{-(Quartett)term } (s = \frac{3}{2}, \sigma = \pm \frac{3}{2}, \pm \frac{1}{2})$$

und

$$\text{zwei } \frac{1}{2} \varepsilon_5^2 \text{-(Dublett)terme } (s = \frac{1}{2}, \sigma = \pm \frac{1}{2}).$$

Ebenso erhält man für $K = -2$:

$$\text{einen } \frac{3}{2} \varepsilon_5^{-2} \text{-(Quartett)term}$$

und

$$\text{zwei } \frac{1}{2} \varepsilon_5^{-2} \text{-(Dublett)terme.}$$

Dabei sind die Terme $\frac{3}{2} \varepsilon_5^2$ und $\frac{3}{2} \varepsilon_5^{-2}$, sowie $\frac{1}{2} \varepsilon_5^1$ und $\frac{1}{2} \varepsilon_5^{-1}$ entartet.
 Wir schreiben deshalb:

$$\frac{3}{2} \varepsilon_5^2, \varepsilon_5^{-2}, \quad \text{zwei Terme } \frac{1}{2} \varepsilon_5^2, \varepsilon_5^{-2}.$$

Es bleibt noch der Fall $K = 0$. Hier gibt es folgende Slaterfunktionen:

$$\begin{aligned} \text{Zu } \sigma = \frac{1}{2}: \quad & \psi(0\alpha, 0\beta, 1\alpha, 1\beta, -2\alpha), \\ & \psi(0\alpha, 0\beta, -1\alpha, -1\beta, 2\alpha). \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Zu } \sigma = -\frac{1}{2}: \quad & \psi(0\alpha, 0\beta, 1\alpha, 1\beta, -2\beta), \\ & \psi(0\alpha, 0\beta, -1\beta, -1\alpha, 2\beta). \end{aligned}$$

Man braucht zur Lösung wieder nur die Funktionen etwa für positives σ zu betrachten. Die beiden zu $\sigma = \frac{1}{2}$ gehörigen Funktionen gehen bei Spiegelung (ebenso wie die beiden zu $\sigma = -\frac{1}{2}$) auseinander hervor. (Man denke sich etwa die Spins in Richtung senkrecht zum Ring orientiert.) Es läßt sich also aus ihnen eine spiegelungssymmetrische und eine spiegelungsantisymmetrische Linearkombination bilden, die nicht miteinander kombinieren. Man erhält also:

einen $\frac{1}{2} \varepsilon_5^0 +$ (Dublett)term ($s = \frac{1}{2}, \sigma = \pm \frac{1}{2}$),

einen $\frac{1}{2} \varepsilon_5^0 -$ (Dublett)term ($s = \frac{1}{2}, \sigma = \pm \frac{1}{2}$).

Insgesamt haben wir also aus der Besetzung

$$k = 0,0, |1|, |1|, |2|$$

folgende Terme erhalten:

$$\left. \begin{array}{l} \frac{1}{2} \varepsilon_5^1, \varepsilon_5^{-1}, \\ \frac{3}{2} \varepsilon_5^3, \varepsilon_5^{-2}, \\ \text{Zwei Terme } \frac{1}{2} \varepsilon_5^2, \varepsilon_5^{-2}, \\ \frac{1}{2} \varepsilon_5^0 +, \\ \frac{1}{2} \varepsilon_5^0 - . \end{array} \right\} \quad (39)$$

Man sieht übrigens, wie das von der Behandlung der Atome geläufig ist, daß man die abgeschlossene Elektronengruppe $k = 0,0$ für die Bestimmung der Terme gar nicht zu berücksichtigen braucht.

Es ist für dies Verfahren ferner gleichgültig, ob die Zahl N der Elektronen mit der Zahl n der Ringatome übereinstimmt oder nicht.

In der Weise, wie dies hier an einem Beispiel durchgeführt wurde, kann man alle Terme bestimmen, welche bei gegebenen n und N durch das Blochsche Näherungsverfahren erhalten werden. Im Falle $N = n$ erhält man insgesamt $\frac{(2n)!}{(n!)^2}$ Terme, wenn jeder Term so vielfach gezählt wird, als seine Vielfachheit beträgt¹⁾.

¹⁾ Man hat nämlich ohne Spin n zu besetzende Zustände. Durch den Spin verdoppelt sich die Zahl der Zustände auf $2n$. Auf diese $2n$ Zustände hat man n Elektronen zu verteilen. Das ist auf $\binom{2n}{n} = \frac{(2n)!}{n!}$ Weisen möglich; von den dadurch erhaltenen Funktionen hat man alle in allen Elektronen antisymmetrischen Linearkombinationen zu bilden. Jede dieser Linearkombinationen geht bei irgendeiner der $n!$ Permutationen der Elektronen in sich oder in ihr Negatives über. Also gibt es $\frac{(2n)!}{n!} \cdot \frac{1}{n!} = \frac{(2n)!}{(n!)^2}$ verschiedene antisymmetrische (Slater-) Funktionen und damit Terme.

Demgegenüber erhält man nach der ersten Methode nur 2^n Terme. Würde man bei dieser die von Slater als „polare Zustände“ bezeichneten Zustände, d. h. solche Zustände, bei welchen ohne Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen benachbarten Atomen zwei Elektronen sich bei einem Atom im tiefsten Zustand befinden, mitberücksichtigen, so würde man ebenfalls $\frac{(2n)!}{(n!)^2}$ Terme erhalten¹⁾.

Um die energetische Reihenfolge der Terme, welche aus einer gegebenen Besetzung entstehen, zu erhalten, wäre es nötig, das Säkularproblem für diese Besetzung wirklich zu lösen. Das Resultat wird von dem speziellen Verlauf von V abhängen, und läßt sich daher nicht allgemein angeben, wengleich sich darüber durch eingehendere Diskussion bei bestimmten Voraussetzungen über den Potentialverlauf und die Eigenfunktionen ψ_f^0 Aussagen gewinnen ließen. Die Frage ist aber für uns ohne größere Bedeutung, wir sehen deshalb von einer solchen Diskussion ab.

Dagegen ist von wesentlicher Bedeutung für uns die energetische Reihenfolge der Gesamtheiten von Termen, welche aus verschiedenen Besetzungen der k -Zustände entstehen. Im Gültigkeitsbereich des hier angewendeten Näherungsverfahrens dürfen sich ja Terme, welche aus verschiedenen Besetzungen (eine Besetzung charakterisiert durch die Absolutwerte der k) hervorgehen, nicht überschneiden.

Diese Reihenfolge hängt wesentlich davon ab, welches das Vorzeichen von β [vgl. (35a)] ist, und dies wiederum ist dadurch bestimmt, ob wir es mit $[p]_h$, $[p]$, $[s]$ -Elektronen einerseits oder $[p]_v$ -Elektronen andererseits zu tun haben.

In der folgenden Diskussion setzen wir $\beta > 0$ voraus, schließen also den Fall von $[p]_v$ -Elektronen aus. Dann ist $k = 0$ der tiefste k -Zustand, und es gilt die durch (35b, c) gegebene Reihenfolge. Wir werden später eine heuristische Begründung für diese Voraussetzung aus dem Verhalten der 6 nicht in Einfachbindungen unterzubringende Elektronen enthaltenden 5-Ringe geben.

Die Bestimmung der für die Fälle $N = n = 3, 4, 5, 6$ sich ergebenden Terme führen wir im einzelnen hier nicht aus. Wir geben im folgenden Abschnitt nur die Resultate.

5. Die Resultate der beiden Näherungsverfahren; Vergleich und Diskussion.
Im folgenden geben wir zunächst in den Fig. 1 bis 4 eine Übersicht über

¹⁾ Die zum Beweis hierfür notwendige Überlegung ist ganz analog wie die in der vorigen Anmerkung angestellte. Es treten an Stelle der „Zustände“ in der dortigen Überlegung hier die „Plätze“ (Atome).

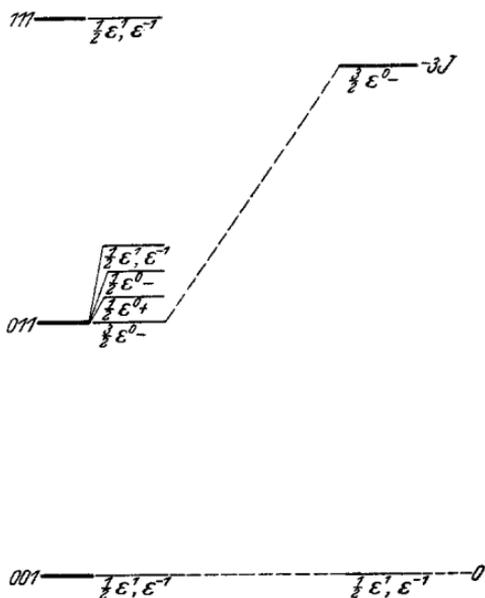


Fig. 1. Terme für $n = 3$.

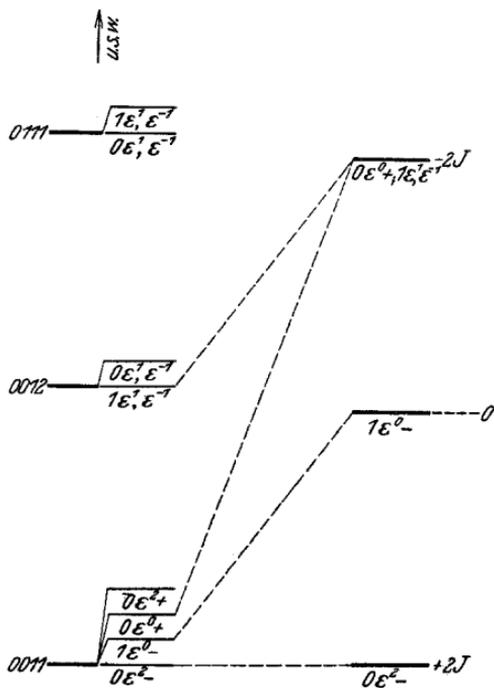


Fig. 2. Terme für $n = 4$.

die nach den beiden Näherungsverfahren sich ergebenden Terme für die Fälle $N = n = 3, 4, 5, 6$. Die nach der ersten Methode sich ergebenden Terme sind jeweils auf der rechten Seite der Figuren aufgetragen. Da ihre Abstände sich als Vielfaches des Austauschintegrals J angeben lassen, sind die Termdifferenzen auf den rechten Seiten innerhalb jeder Figur maßstäblich. Die rechts angeschriebenen Vielfachen des (negativen) Austauschintegrals J stellen die Wechselwirkungsenergien ΔW abzüglich der elektrostatischen Wechselwirkung nJ_0 der ungestörten Atome dar. Die durch Null

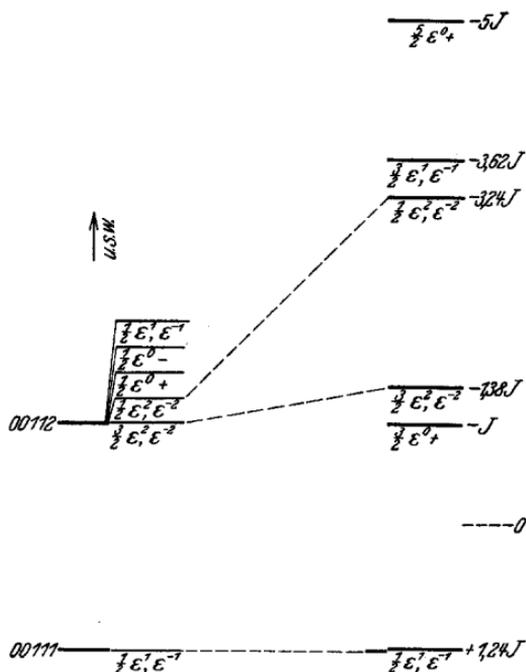


Fig. 3. Terme für $n = 5$.

bezeichneten Höhen entsprechen also der Energie, welche ohne den Austauscheffekt sich berechnen würde.

Die Maßstäbe für die Fälle $n = 3, 4, 5, 6$ sind bzw. in den Verhältnissen $1/3 : 1/4 : 1/5 : 1/6$ gewählt, so daß ein und derselbe Abstand von dem durch Null gekennzeichneten Niveau in den verschiedenen Fällen den gleichen Betrag der Wechselwirkungsenergie *pro Bindung* abzulesen gestattet. (Vorausgesetzt, daß J und J_0 von n unabhängig sei.) Die Terme sind charakterisiert durch den Wert des resultierenden Spins s , ihre ϵ_n -Potenz¹⁾ und ihren Spiegelungscharakter. (Bei geradem n in bezug auf S .)

¹⁾ Die Indizes n der ϵ_n sind als selbstverständlich fortgelassen.

Ganz auf der linken Seite der Figuren sind die Terme aufgetragen, die sich ohne Berücksichtigung des Elektronenaustausches durch die verschiedenen möglichen Besetzungen der durch die $|k|$ -Werte bestimmten Zustände ergeben. Dabei fallen stets alle diejenigen Terme zusammen, für welche die Besetzungen der k -Zustände sich nur durch verschiedene Vorzeichen der k -Werte unterscheiden. Die angeschriebenen Zahlen bedeuten die Absolutwerte der k -Werte der besetzten Zustände; also beispielsweise im Falle $n = 5$ die Zahlen 00112 alle die Besetzungen, die im

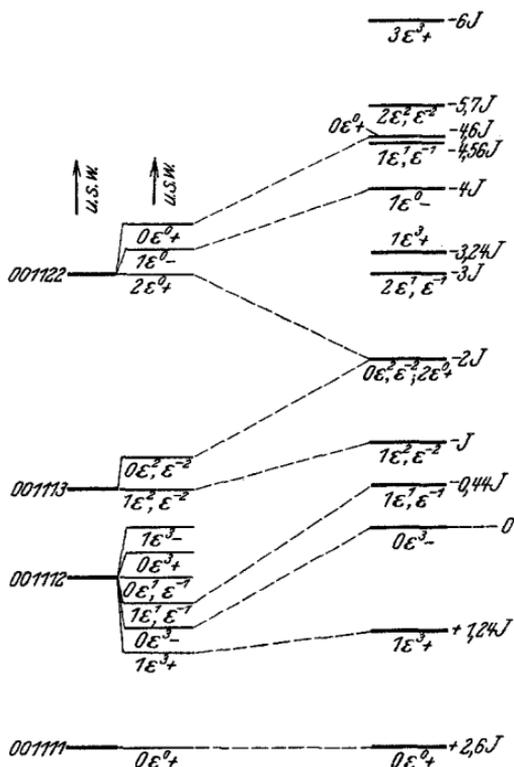


Fig. 4. Terme für $n = 6$.

oben behandelten Beispiel unter (37) angegeben sind. Die Anordnung dieser Terme kann nicht maßstäblich vorgenommen werden, da die Größen W_0, α, β als von der Besetzung der k -Zustände abhängig anzusehen sind. Lediglich im Falle verschiedener „einfach angeregter“ Zustände, wie für $n = 6$ der Zustände 001112 und 001113, in welchem W_0, α, β für die Zustände mit $k = 2$ und $k = 3$ als annähernd gleich angesehen werden können, kann der relative Abstand vom Grundzustand (hier 001111) nach (35) angegeben werden. (Er beträgt in diesem Beispiel 2 : 3.)

Der Abstand der Terme ist daher im übrigen willkürlich eingezeichnet. Es ist ferner der tiefste Term willkürlich in gleicher Höhe wie der tiefste nach der ersten Methode erhaltene Term gelegt. Wir haben darauf verzichtet, alle Terme einzuzuzeichnen. Dies ist lediglich im Falle $n = 3$ geschehen. In den übrigen Fällen $n = 4, 5, 6$ sind nur die tieferen Terme eingetragen.

In der zweiten Termreihe von links finden sich die Terme, welche sich aus denen der soeben besprochenen Termreihe durch Berücksichtigung des Elektronenaustausches ergeben. Die aus einer bestimmten Besetzung der k -Zustände entstehenden Terme sind mit dieser verbunden, also beispielsweise für $n = 5$ im Falle 00112 die durch (39) gegebenen Terme.

Da wir auf eine Untersuchung der Reihenfolge der Terme innerhalb solcher Termgruppen verzichten, ist ihre Anordnung folgendermaßen getroffen. Unter den Zuständen, welche nach der zweiten Methode erhalten werden, müssen sich auch alle diejenigen Terme finden, welche die erste Methode liefert [aber nicht umgekehrt¹⁾]. Wir ordnen nun die aus den beiden Methoden erhaltenen Terme in folgender Weise einander zu. Da nach einem allgemeinen Satze Terme gleicher Symmetrie sich nicht überschneiden können, ordnen wir die Terme eines bestimmten Termcharakters (s -Wert, ε_n -Potenz und Spiegelungscharakter) der rechten Seite in aufsteigender Reihe den Termen desselben Symmetriecharakters der linken Seite zu. Ferner wählen wir links (willkürlich) die Reihenfolge für Terme verschiedenen Termcharakters, soweit sie auch rechts vorkommen, ebenso wie rechts. (Beispielsweise legen wir im Falle $n = 5$ für 00112 links den $\frac{3}{2} \varepsilon_5^2$, ε_5^{-2} -Term tiefer als den $\frac{1}{2} \varepsilon_5^2$, ε_5^{-2} -Term, weil die Terme auf der rechten Seite diese Reihenfolge haben.) Die so links übrigbleibenden Terme sind dann innerhalb jeder Termgruppe willkürlich nach steigenden Werten von s und für einen bestimmten s -Wert nach ε_n -Potenzen geordnet. (In dem genannten Beispiel $\frac{1}{2} \varepsilon_5^0 +$, $\frac{1}{2} \varepsilon_5^0 -$, $\frac{1}{2} \varepsilon_5^1$, ε_5^{-1} .)

Ein Vergleich der nach den beiden Methoden erhaltenen Terme zeigt zunächst, daß fast alle tieferen Terme der rechten Seite auch unter den tieferen Termen der linken Seite enthalten sind; daß aber umgekehrt auf der linken Seite schon unter den tieferen Termen eine Reihe von Termen auftreten, die man rechts nicht vorfindet. So fehlt beispielsweise bei $n = 4$ rechts bereits ein Term, $0 \varepsilon^2 +$, der links aus derjenigen Besetzung (0011) hervorgeht, welche die tiefste Energie hat. Bei $n = 3, 4, 6$ fehlen rechts Terme, die links aus den Besetzungen mit der zweittiefsten Energie hervorgehen.

¹⁾ Aus den Figuren wird das nur für $n = 3$ ersichtlich, da wir in den anderen Fällen links nur die tieferen Terme eingetragen haben.

Wenden wir uns nun zur Betrachtung der tiefsten Terme (Grundzustände). Für $n = 3, 5, 6$ ergeben beide Verfahren denselben Grundterm. Im Falle $n = 4$ ist der nach der ersten Methode erhaltene Grundterm unter den aus der energetisch tiefsten Besetzung 0011 hervorgehenden enthalten. Ob er der tiefste ist, ist besonders zu untersuchen. Bei Zugrundelegung der Blochschen Funktionen (36) ergibt eine Untersuchung, auf deren Wiedergabe wir verzichten, in erster Näherung folgendes für die Lage der 4 aus der Besetzung 0011 entstehenden Terme: Die Terme fallen paarweise zusammen, und zwar $0 \varepsilon^0 +$ mit $0 \varepsilon^2 +$, und $0 \varepsilon^2 -$ mit $1 \varepsilon^0 -$. Dabei liegt das zweite Paar tiefer als das erste. Welcher der beiden Terme $0 \varepsilon^2 -$ und $1 \varepsilon^2 -$ in Wirklichkeit tiefer liegt, läßt sich nicht ohne weiteres entscheiden. Abgesehen hiervon liefern aber beide Verfahren stets denselben Grundterm. Über die energetische Lage der Grundterme für die verschiedenen Ringsysteme macht nur die erste Methode eine einfache Aussage. Die (im Anhang durchgeführten) Berechnungen ergeben für die Wechselwirkungsenergien ΔW in den 4 Fällen folgende Energiewerte:

$$\begin{aligned} n = 3: \Delta W_3 &= 3 J_0, \\ n = 4: \Delta W_4 &= 4 J_0 + 2 J, \\ n = 5: \Delta W_5 &= 5 J_0 + 1,24 J, \\ n = 6: \Delta W_6 &= 6 J_0 + 2,6 J, \end{aligned}$$

wo J_0 und J durch die Ausdrücke (6') und (6'') gegeben sind. Da $J < 0$ sein muß (sonst wäre der Grundzustand des Benzols paramagnetisch), so gibt es hiernach für $n = 3$ überhaupt keinen Energiegewinn durch den Austauschereffekt. Rechnet man die Energie „pro Bindung“, oder was dasselbe ist, pro Elektron: $\Delta w_n = \Delta W_n/n$, so erhält man:

$$\left. \begin{aligned} n = 3: \Delta w_3 &= J_0, \\ n = 4: \Delta w_4 &= J_0 + 0,5 J, \\ n = 5: \Delta w_5 &= J_0 + 0,248 J, \\ n = 6: \Delta w_6 &= J_0 + 0,433 J, \end{aligned} \right\} \quad (40)$$

also in den Fällen ungeraden n eine bedeutend höhere Energie als in den Fällen geraden n . Sieht man zunächst diese „Bindungsenergie“ als maßgebend für die Stabilität der Ringe an, so würde man also für $n = 5$ zumindest eine viel geringere Stabilität als für $n = 4, 6$ erwarten, und eine noch viel geringere für $n = 3$. Das trifft zwar insofern zu, als man nur Ringe des hier behandelten Typus $C_n H_n$ mit geradem n kennt. Aus den Werten (40) ist aber keineswegs ersichtlich, daß der 4-Ring, wenn er überhaupt existenzfähig ist, offenbar sehr instabil ist, während der 6-Ring

sich durch eine große Stabilität auszeichnet. Ferner würde sich auch für das Verhalten des 8-Ringes, wenn man für ihn die Größe Δw_8 berechnen würde, sicher kein Schluß ziehen lassen. Aus diesem Grunde haben wir auch davon abgesehen, die recht komplizierte Berechnung für den 7- und 8-Ring durchzuführen. Abgesehen davon, daß für die Stabilität einer Verbindung durchaus nicht der Energieinhalt allein maßgebend ist — darauf kommen wir nachher noch zurück —, muß man bedenken, daß erstens die Größen Δw_n keinen unmittelbaren Vergleich der Energieinhalte der verschiedenen Ringe gestatten. Denn beim Vergleich der Δw_n -Werte bleibt ja völlig unberücksichtigt, daß schon das von den nicht in Einfachbindungen unterzubringenden Elektronen befreite „Gerüst“ des Ringes pro Bindung gerechnet für verschiedene n verschiedene Bindungsenergien haben wird. Von den *gesättigten* Ringsystemen ist bekannt, daß in diesen Systemen der Energieinhalt pro Bindung gerechnet für Ringe niedriger Gliedzahl ($n = 3,4$) höher ist als für Ringe mit höherer Gliedzahl. Etwas Entsprechendes wird man auch für das Gerüst der von uns behandelten Ringe erwarten müssen. Ferner ist zu bedenken, daß auch die Größen J_0 und J selber von der Gliedzahl des Ringes abhängig werden, und daß die Rückwirkung der betrachteten Elektronen auf das Gerüst nicht in Betracht gezogen ist (Abstandsänderung der Atome usw.).

Schließlich ist zu bedenken, daß die ebene Anordnung für alle Ringe vorausgesetzt wurde.

Das einzige, was sich aus den Werten (40) entnehmen läßt, dürfte also wohl sein, daß man für Ringe ungerader Gliederzahl einen erheblich größeren Energieinhalt zu erwarten hat als für solche mit gerader Gliederzahl.

Wie schon bemerkt, ist nun aber ferner für die Stabilität einer Verbindung im chemischen Sinne durchaus nicht der Energieinhalt allein maßgebend. Es kommt hierfür vielmehr auch wesentlich auf die Reaktionsfähigkeit einer Verbindung an. Diese Reaktionsfähigkeit wird u. a. davon abhängen, wie die Energie bei einer Störung der Atomanordnung (Abstandsänderungen) sich verhält, wie leicht das Molekül angeregt wird, wie leicht es Elektronen aufnimmt usw. Allgemein ist über den Zusammenhang zwischen Konstitution und Reaktionsfähigkeit organischer Moleküle zwar viel experimentelles Material gesammelt worden, aber befriedigende theoretische Vorstellungen hierüber existieren nur in sehr bescheidenem Maße¹⁾. Wir glauben nun, hierfür im Falle der betrachteten Ringsysteme einen neuen Gesichtspunkt beibringen zu können. In der Einleitung wurde

¹⁾ Vgl. hierzu etwa W. Hückel, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, Bd. I, Kap. 10; Bd. II, Kap. 18 und Schlußwort. Leipzig 1931.

erwähnt, welche Bedeutung der Zahl 6 der „Doppelbindungselektronen“ in der Chemie der Ringsysteme zukommt, und es wurde gesagt, daß diese Zahl 6 in gewissem Sinne einer abgeschlossenen Elektronengruppe entspricht. Dies ist nun aus den Ergebnissen der zweiten Methode ohne weiteres zu erkennen.

Hiernach gibt es nämlich für einen n -Ring die durch die „Quantenzahlen“ k charakterisierten Elektronenzustände. $k = 0$ liefert (ohne Spin) einen Zustand, $k = 1$ ist zweifach entartet und liefert (ohne Spin) zwei Zustände, $k = 2$ ebenso usw. Nehmen wir nun wie bisher an, daß die Energien der Zustände mit wachsendem k zunehmen, und daß die Wechselwirkungsenergien der Elektronen in den k -Zuständen klein gegen die Energiedifferenzen der k -Zustände sind, so werden mit wachsender Elektronenzahl die k -Zustände der Reihe nach besetzt. Da jeder Zustand nach dem Pauliprinzip nur doppelt besetzt werden kann, so erhält man eine erste abgeschlossene Elektronengruppe für 2 Elektronen, eine zweite für 4 weitere Elektronen ($2 + 4 = 6$) und eine weitere für 4 weitere Elektronen ($2 + 4 + 4 = 10$). Eine abgeschlossene Elektronengruppe ist immer diamagnetisch: $K = 0$, $s = 0$.

Betrachten wir nun zunächst die Fälle, daß die Elektronenzahl N mit der Ringgliederzahl n übereinstimmt. Der Fall $n = 2$ kommt für Ringsysteme nicht in Betracht; er entspricht der Doppelbindung und ist anders zu behandeln. $n = 4$ ist das Cyclobutadien. Ist es nicht schon infolge eines hohen Energieinhalts des Gerüsts instabil, so wird es doch leicht chemisch reagieren, denn es besitzt keine abgeschlossene Elektronengruppe (0011), es wird also leicht angeregt werden können, da es hierzu nicht notwendig ist, ein Elektron aus einem Zustand $k = 1$ in einen höheren k -Zustand zu heben. (Vgl. die 4 Zustände, die zur Besetzung 0011 gehören.)

Der 6-Ring, das Benzol, hingegen besitzt eine abgeschlossene Elektronengruppe 001111. Zu seiner Anregung ist es erforderlich, ein Elektron aus einem $k = 1$ -Zustand mindestens in einen $k = 2$ -Zustand zu heben.

Für $n = 8$, das Cyclooctatetraen, liegt wieder eine nicht abgeschlossene Elektronengruppe vor, die der des 4-Ringes entspricht, nämlich 00111122. Sie liefert genau wie dort 4 tiefliegende Terme, so daß leicht eine Elektronenanregung möglich ist. Man wird es daher verständlich finden, daß der 8-Ring reaktionsfähiger als der 6 Ring ist.

Eine geringere Reaktionsfähigkeit wäre von diesem Standpunkt aus für den (noch nicht bekannten) 10-Ring zu erwarten, denn er besitzt wieder eine abgeschlossene Elektronengruppe 0011112222. Es wäre daher interessant, die Herstellung dieser Verbindung zu versuchen, und wenn

sie gelingt, zuzusehen, ob sie im Gegensatz zum 8-Ring wieder einen mehr aromatischen Charakter zeigt. Es ist natürlich kaum vorauszusehen, wie weit dies der Fall sein wird. Man kann z. B. nicht übersehen, welchen Einfluß eine etwa nicht ebene Anordnung des Ringes auf die Stabilität und die chemischen Eigenschaften haben kann. Wir stellen uns zwar vor (s. weiter unten), daß beim Benzol die ebene Anordnung durch die betrachteten Elektronen stabilisiert wird, aber diese Stabilisierung kann kaum sehr groß sein (das Benzol hat ja im Kristallgitter keine vollkommen ebene Anordnung), und es ist sehr fraglich, ob sie beim 10-Ring bei ebener Anordnung, wo die Abweichungen der „Valenzrichtungen“ des Gerüsts von den normalen größer als beim 6-Ring sind, ausreichen würde, um die ebene Anordnung zu stabilisieren. Auch beim 8-Ring tritt schon die Frage der Stabilität der ebenen Anordnung auf, denn man weiß für diesen bisher noch nichts über die räumliche Anordnung der Atome.

Bei der hier gegebenen Deutung der Elektronenkonfiguration des Benzols verliert die Kekulé'sche Formulierung des Benzolringes mit abwechselnden Doppel- und Einfachbindungen ihren Sinn. Da beim Benzol der Grundzustand ein $\epsilon_6^0 +$ -Zustand ist, so sind für diesen alle 6-Atome nicht nur im Raume, sondern auch im Konfigurationsraum vollständig gleichberechtigt. Ferner ist auch die Eigenfunktion (nicht nur die räumliche Ladungsverteilung) symmetrisch in bezug auf die Spiegelungen aller Symmetrieebenen des Moleküls. (Das gilt übrigens unabhängig von unserer Voraussetzung, daß wir es mit $[p]_h$ -Elektronen zu tun haben.)

Demgegenüber weist die Eigenfunktion des Grundzustandes des als eben angenommenen 8-Ringes eine geringere Symmetrie auf. Ebenso wie beim 4-Ring erhält man hier einen $0 \epsilon_8^4 -$ -Grundzustand¹⁾, hervorgehend aus der Besetzung 00111122. Bei Fortschreiten von einem Atom zum nächsten wechselt die Eigenfunktion dieses Zustandes ihr Vorzeichen, denn sie multipliziert sich hierbei mit $\epsilon_8^4 = -1$. Ferner ändert sie auch bei den Spiegelungen S_v ihr Zeichen, während sie gegenüber S_h symmetrisch ist. Die räumliche Ladungsverteilung hingegen als Quadrat der reellen Eigenfunktion (integriert über die Koordinaten aller Elektronen bis auf eines und multipliziert mit der Zahl der Elektronen) hat die Symmetrie $(\epsilon_8^4 -)^2 = \epsilon_8^0 +$, d. h. in bezug auf die räumliche Ladungsverteilung sind auch hier alle Atome gleichwertig.

¹⁾ Es wäre vielleicht auch ein $1 \epsilon_8^0 -$ -Zustand als Grundzustand möglich, (vgl. die Diskussion über den Grundzustand beim 4-Ring, S. 251), dann aber müßte der resultierende Spin 1 und das Cyclooctotetraen paramagnetisch sein.

Man ersieht hieraus, daß man die Symmetrien der Elektronenkonfigurationen nicht im gewöhnlichen Raume darstellen kann, und daß daher auch eine Unterscheidung der Bindungszustände in den verschiedenen Fällen durch räumliche Symbole wie lokalisierte Doppel- und Einfachbindungen, selbst wenn man diese als „oszillierend“ oder „fließend“ ansieht, unmöglich sein muß.

Es wird vielleicht einmal möglich sein, die Verschiedenheit im chemischen Charakter des Benzols und des Cyclooctotetraens mit der verschiedenen Elektronenkonfiguration dieser Verbindungen in Beziehung zu bringen, wobei aber natürlich nicht allein die Elektronenkonfiguration des Grundzustandes maßgebend sein wird. Wie weit ferner ein etwaiger Unterschied in der räumlichen Anordnung der Atome (nicht eben im Falle des Cyclooctotetraens) dabei mit maßgebend ist, der ja auch die Symmetrien der Elektronenkonfigurationen ändern würde, läßt sich heute noch nicht diskutieren.

Die Anwendbarkeit der zweiten Methode ist nun, worauf wir schon hinwiesen, nicht auf Ringsysteme beschränkt, bei denen die Zahl der nicht paarweise in Einfachbindungen unterzubringenden Elektronen mit der Zahl der Ringatome übereinstimmt. Denken wir uns z. B. im Cyclopentadienkalium das K^+ -Ion abdissoziiert, so haben wir einen 5-Ring mit 6 solchen Elektronen. Dieser wird gerade so wie der 6-Ring bei der Besetzung 001111 eine abgeschlossene Elektronengruppe besitzen, wobei sich nur die Bezeichnungen 0, 1, —1 auf die Eigenschaft der Eigenfunktion beim Fortschreiten und den Winkel $2\pi/5$ statt $2\pi/6$, d. h. aber doch in beiden Fällen von einem Ringatom zum nächsten, beziehen. Die Bildung des Cyclopentadienkaliums zeigt, daß der C_5H_5 -Ring eine gewisse Stabilität besitzen muß, wenn er ein Elektron aufgenommen hat. Wir deuten das als eine Tendenz zur Vervollständigung der abgeschlossenen 6-er Elektronengruppe. Es würde hiernach das ungeladene C_5H_5 , das man als „Radikal“ bezeichnen kann, in gewisser Analogie zu den Halogenatomen stehen, welche unter Ionenbildung die abgeschlossene Elektronengruppe des auf das Halogen folgenden Edelgases herstellen. Es ist dabei natürlich nicht gesagt, daß das $C_5H_5^-$ -Ion als freies Ion existieren kann, da sich nicht angeben läßt, wie groß die Tendenz zur Bildung der Sechschale, mit anderen Worten, die Elektronenaffinität des C_5H_5 ist. Bei Anwesenheit des K^+ wird natürlich die Symmetrie der Elektronenkonfiguration, wie sie im freien $C_5H_5^-$ -Ion herrschen würde (0 ϵ_g^0 +-Term), stark gestört sein, wie das ja auch beispielsweise in einem KCl-Molekül der Fall ist.

Im Gegensatz zum Cyclopentadien C_5H_6 bildet das Cycloheptatrien C_7H_8 keine Metallverbindungen. In der Tat würde hier das C_7H_8 -Ion die Besetzungszahlen 00111122 aufweisen, d. h. keine abgeschlossene Elektronengruppe haben. Erst für das Cyclonatetraen C_9H_{10} könnte man von diesem Standpunkte aus wieder die Bildung eines $C_9H_9^-$ -Ions mit den Besetzungszahlen 0011112222 und damit die Bildung von Metallverbindungen erwarten.

Die Vorstellung von der Bildung abgeschlossener Elektronengruppen, zu welcher das zweite Näherungsverfahren führt, paßt also auch in diesem Falle auf das beobachtete Verhalten. Das erste Näherungsverfahren läßt etwas derartiges nicht erkennen. Es kommt hinzu, daß es in der bisher durchgeführten Form hier gar nicht anwendbar wäre, da bei ihm in nullter Näherung jedem Ringatom ein Elektron zugeordnet wurde. Man könnte zwar das Verfahren verallgemeinern, indem man etwa im Falle des 5-Ringes mit 6 Elektronen als Ausgangszustände für die Störungsrechnung alle die Möglichkeiten mitnimmt, bei welchen man 4 Atomen je ein Elektron und dem 5. Atom 2 Elektronen zuerteilt. D. h. man wäre gezwungen, die von Slater sogenannten „polaren Zustände“ in der Störungsrechnung mitzuberücksichtigen (was bei der zweiten Methode automatisch geschieht). Dadurch würde aber die Zahl der für die Störungsrechnung notwendigen Funktionen so groß werden, daß die Rechnung wohl praktisch undurchführbar würde. Es ist außerdem fraglich, ob die Resultate der ersten Methode bei Mitnehmen der polaren Zustände, wenn überhaupt, so doch in so einfacher Weise wie die der zweiten Methode, die Bedeutung der abgeschlossenen Elektronengruppen für die betrachteten Ringsysteme würden erkennen lassen.

Bisher haben wir uns auf die Betrachtung von Ringsystemen beschränkt, welche nur C-Atome im Ring enthalten. Der von unserem Standpunkt aus einfachste Fall eines nicht nur C-Atome enthaltenden Ringes ist das Pyridin (C_5N) H_5 , welches aus dem Benzol durch Ersatz einer CH-Gruppe durch ein N-Atom hervorgeht. Hierdurch ist die zyklische Symmetrie des Moleküls gestört. Der Umgebung des N kommen 7 Außenelektronen zu, die wir in ganz entsprechender Weise wie bei der CH-Gruppe auf die Atomzustände des N-Atoms so aufteilen können:

$$[s]^2 [p]^2 [p]_v^2 [p]_h.$$

Das $[p]_h$ -Elektron steht dann, wenn wir die die Ladungswolke der 4 Bindungselektronen zur Hälfte und diejenige der beiden anderen symmetrisch verknüpften Elektronen ganz dem N-Atom zurechnen, einem einfach positiv

geladenen Atomrest gegenüber, gerade so wie vorher dem einfach positiven CH-Rest. Im übrigen aber wird sich das Potentialfeld, in dem das $[p]_h$ -Elektron sich befindet, in beiden Fällen voneinander unterscheiden, da sowohl die positiven als die negativen Ladungen in beiden Fällen verschieden verteilt sind. Außerdem wird man eine Deformation des Ringes annehmen müssen.

Diesen Verhältnissen wird es entsprechen, wenn man in erster Näherung die Elektronenzustände der $[p]_h$ -Elektronen so berechnet, als ob der Ring nicht deformiert sei und das N-Atom für die $[p]_h$ -Elektronen dasselbe Potentialfeld wie die CH-Gruppe liefere, d. h. als ob das Benzol vorliege; und wenn man dann die Abweichung des wirklichen Potentialverlaufs von dem beim Benzol als Störung ansieht¹⁾. Ist die durch diese Störung bewirkte Änderung der Energien der einzelnen k -Zustände klein gegenüber ihren Differenzen, so behält die Charakterisierung der Elektronenzustände durch die k -Werte einen Sinn. Speziell wird man dann also auch hier im Grundzustand von einer abgeschlossenen Elektronengruppe sprechen können.

Betrachten wir nun das Pyrrol, $(C_4N)H_5$, so haben wir ein C-Atom weniger im Ring. Es bleiben jetzt, da das H-Atom ein Elektron mitbringt, beim Stickstoff zwei $[p]_h$ -Elektronen übrig, und jedes C-Atom hat ein $[p]_h$ -Elektron. Wir haben also im ganzen wieder 6 $[p]_h$ -Elektronen im Ring. Sieht man den Potentialverlauf des von allen $[p]_h$ -Elektronen befreiten Gerüsts als gestörten zyklisch symmetrischen an, so wird diese Störung größer sein als beim Pyridin. Denn beim N-Atom haben wir dann, wenn wir die Hälfte der Ladungswolken der 6 Bindungselektronen dem N-Atom zurechnen, eine zweifach positive Ladung. Allerdings wird hier schon eine Verzerrung der Ladungsverteilung der Gerüstelektronen in dem Sinne eintreten, daß der Unterschied der Potentialfelder in der Nähe des N-Atoms und der benachbarten C-Atome ausgeglichen wird.

Wir können uns das Pyrrol auch aus dem $C_5H_5^-$ -Ion entstanden denken, indem wir darin an der Stelle eines C-Atoms uns die Kernladung um 1 erhöht denken.

Es läßt sich nicht ohne weiteres voraussehen, wieweit es bei Vorhandensein einer solchen Störung noch einen Sinn hat, von den k -Zuständen und damit von einer abgeschlossenen Elektronengruppe zu sprechen. Bei An-

¹⁾ Die hierdurch bewirkte Änderung der Symmetrien der Eigenfunktionen werden wir in der zweiten Abhandlung bei der Betrachtung monosubstituierter Benzole diskutieren, wo die Substitution eine Störung des Potentialverlaufs an der Stelle des den Substituenten tragenden Atoms hervorruft, wie hier der Ersatz der CH-Gruppe durch N.

wendung der Hartreemethode kann man sich vorstellen, daß nicht nur die Gerüstelektronen, sondern auch die Ladungsverteilung aller $[p]_h$ -Elektronen bis auf das eine, das gerade gesondert betrachtet wird, einen gewissen Ausgleich der Störung des Gerüstpotentials bewirkt. Das chemische Verhalten des Pyrrols zeigt einerseits eine geringere Analogie zum Benzol als das Pyridin, andererseits aber liefert es doch eine Reihe von für das Benzol charakteristischen Substitutionsreaktionen und läßt sich wie dieses nur langsam katalytisch hydrieren. Es scheint also, als ob trotz der starken Störung der zyklischen Symmetrie auch hier noch der Sechser-Gruppe eine Bedeutung zukommt.

Der Aufbau des Furans verhält sich zu dem des Pyrrols wie der des Pyridins zum Benzol. Beim Thiophen liegen die Verhältnisse insofern anders als beim Furan, als hier der Schwefel der nächsten Periode des periodischen Systems angehört. Es verhält sich bekanntlich dem Benzol sehr ähnlich, wenn es auch meist leichter als dieses substituiert wird. Warum gerade beim Thiophen diese große Ähnlichkeit mit dem Benzol besteht, läßt sich nicht angeben. Vielleicht ist dies dadurch verständlich, daß infolge der höheren Hauptquantenzahl der $[p]_h$ -Elektronen des Schwefels der Einfluß der zweifachen Kernladung geringer ist als beim Pyrrol und Furan. Die nähere theoretische Diskussion dieser Verhältnisse wird jedenfalls, wenn überhaupt, nur auf Grund einer sehr ins einzelne gehenden Untersuchung möglich sein.

Es bleibt noch das Cyclopentadien zu diskutieren. In diesem Falle liefert dasjenige C-Atom, welches mit zwei H-Atomen verbunden ist, kein $[p]_h$ -Elektron mit in den Ring, da die 8 Elektronen bei diesem C-Atom die 4 Bindungen vermitteln. Es bleiben also im Ring nur 4 $[p]_h$ -Elektronen übrig; außerdem ist die zyklische Symmetrie des Potentialfeldes für diese stark gestört. Es kann also keine abgeschlossene Sechsergruppe vorliegen. Dementprechend zeigt das Cyclopentadien keinerlei aromatischen Charakter.

An dieser Stelle können wir noch unsere Voraussetzung, daß $[p]_v$ -Elektronen (vgl. S. 217) für die Ringsysteme nicht in Betracht kommen, heuristisch begründen. Wie im vorigen Abschnitt ausgeführt wurde, wäre für diese die energetische Reihenfolge der k -Zustände die umgekehrte wie für $[p]$ -, $[p]_h$ - oder $[s]$ -Elektronen, d. h. also im Falle $n = 6$

$$k = 3, \pm 2, \pm 1, 0,$$

und im Falle $n = 5$

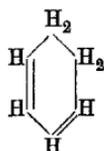
$$k = \pm 2, \pm 1, 0.$$

Bei 6 Elektronen im 6-Ring wäre dann die Besetzung für den Grundzustand 332222, also eine abgeschlossene Elektronengruppe¹⁾; bei 6 Elektronen im 5-Ring hingegen 222211, also keine abgeschlossene Gruppe. Da nun erfahrungsgemäß der 5-Ring mit 6 Elektronen sich dem 6-Ring mit 6 Elektronen sehr ähnlich verhält, muß man annehmen, das bei ihm die dem 6-Ring entsprechende abgeschlossene Gruppe vorliegt. Das ist aber nur möglich, wenn die energetische Reihenfolge der k -Zustände die umgekehrte wie oben, also die bisher angenommene ist. Und diese ist für $[p]_p$ -Elektronen nicht möglich. Da wohl als sicher angesehen werden kann, daß die Zustände $[s]$ und $[p]$ eine tiefere Energie haben als der $[p]_h$ -Zustand, so kann es wohl als ziemlich sicher gelten, daß man es mit $[p]_h$ -Elektronen zu tun hat. Da die einzelne Eigenfunktion $\psi_f^0(x_i)$ des i -ten Elektrons im Felde des f -ten Atoms dann einen Knoten in der Ringebene hat, so verschwindet auch die einzelne Eigenfunktion $\chi^k(x_i)$ in der Ringebene ($z = 0$). Da jede Gesamteigenfunktion ein Linearaggregat von Produkten der Funktionen $\chi^k(x_i)$ ist, verschwindet auch sie für $z = 0$. Mithin verschwindet auch die Ladungsdichte der $[p]_h$ -Elektronen dort. Das „Gerüst“ erscheint also eingebettet in eine Ladungswolke, welche symmetrisch zur Ringebene ist und in der Ringebene selbst die Dichte Null hat. Eine Störung der ebenen Anordnung etwa durch Herausführen dieses Ringatoms oder H-Atoms um eine kleine Strecke z wird daher eine Annäherung der dabei mehr oder weniger mitgenommenen Ladungswolke der Bindungselektronen an diejenige der $[p]_h$ -Elektronen bedeuten und daher infolge der zwischen ihnen wirkenden Coulombschen Abstoßung eine Arbeit erfordern. Andererseits ist diese Arbeit natürlich nur ein Teilbetrag der dabei geleisteten Arbeit; wenn er aber überwiegt, so liefert er eine Stabilisierung der ebenen Anordnung. Durch diese Plausibilitätsbetrachtung ist allerdings nur gezeigt, daß die $[p]_h$ -Elektronen unter Umständen eine Stabilisierung der ebenen Anordnung liefern *können*, nicht daß sie es müssen. Es ist z. B. sehr gut möglich, daß sie im Falle des 6-Ringes zur Stabilisierung der

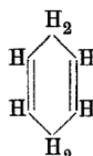
¹⁾ Darüber hinaus gilt folgender leicht abzuleitende Satz: Wenn sowohl n wie N gerade sind, liefern Besetzungen, welche durch Vertauschung von 0 mit $n/2$, 1 mit $n/2 - 1$, 2 mit $n/2 - 2$ usw. auseinander hervorgehen, stets gleich viel Terme gleichen Charakters (beispielsweise 001223 und 332110). Und die energetische Reihenfolge der Termgruppen, welche aus solchen vertauschten Besetzungen hervorgehen, bleibt dieselbe, wenn sich die energetische Reihenfolge der k -Zustände dabei umkehrt. Für ungerades n gilt ein entsprechender Satz nicht, denn hier beginnt die Reihenfolge der k -Zustände in einem Falle mit einem einfachen, im anderen Falle mit einem zweifach entarteten Term.

ebenen Anordnung imstande sind, nicht aber im Falle des 8-Ringes oder 10-Ringes.

6. Die *Hydrobenzole*. Wie in der Einleitung erwähnt, gibt es nur zwei Dihydrobenzole: das 1,2- und das 1,4-Dihydrobenzol; mit Doppelbindungen formuliert, sind diese Verbindungen:

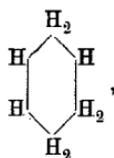


1, 2-Dihydrobenzol,



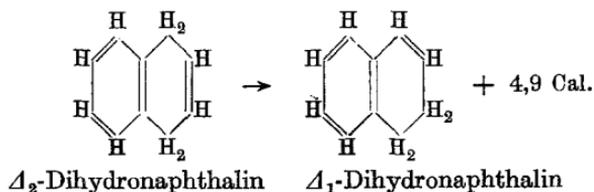
1, 4-Dihydrobenzol,

so daß also beim 1,4- zwei „isolierte“, beim 1,2-Dihydrobenzol zwei „konjugierte“ Doppelbindungen vorhanden sind. Das 1,3-Dihydrobenzol:



das sich nicht mit Doppelbindungen formulieren läßt, existiert nicht. Entsprechendes gilt für die o-, p-, m-Chinone, welche aus den entsprechenden (bzw. 1,2-, 1,4-, 1,3-) Dihydrobenzolen durch Ersatz der zwei Paare von an einem C-Atom gebundenen H-Atomen durch je ein O-Atom hergestellt gedacht werden können.

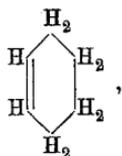
Das 1,4-Dihydrobenzol ist nicht in reinem Zustande bekannt; es ist nicht gelungen, es frei von der 1,2-Verbindung herzustellen. Letztere ist die stabilere und dürfte den geringeren Energieinhalt haben. Die Umwandlungswärme des 1,4- in das 1,2-Dihydrobenzol ist zwar nicht bekannt, da das 1,4-Dihydrobenzol nicht rein zu erhalten ist; hingegen kennt man die Umwandlungswärme des Δ_2 -Dihydronaphthalins in das Δ_1 -Dihydronaphthalin¹⁾:



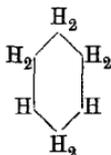
Es entspricht den allgemeinen Erfahrungen, daß konjugierten Doppelbindungen ein geringerer Energieinhalt zukommt als isolierten.

¹⁾ W. A. Roth, Liebigs Ann. **407**, 172, 1915.

Von vierfach hydrierten Benzolen gibt es nur das 1, 2, 3, 4-Tetrahydrobenzol:



während das nicht mit Doppelbindung zu formulierende 1, 2, 4, 6-Tetrahydrobenzol



nicht existiert.

Die Hydrierungswärmen für die verschiedenen Hydrierungsstufen des Benzols, sind, soweit bekannt, bereits in der Einleitung angegeben.

Wir haben nun zu untersuchen, wieweit unsere Vorstellungen von der Elektronenstruktur des Benzols die Existenz bzw. Nichtexistenz der verschiedenen Hydrierungsprodukte und die Energieverhältnisse zu deuten imstande sind.

Wir betrachten zunächst die drei Dihydrobenzole. An denjenigen zwei C-Atomen, mit welchen zwei Wasserstoffatome verbunden sind, sind sämtliche Atomzustände der Elektronen doppelt besetzt, denn diese C-Atome sind von 8 Außenelektronen umgeben; sie liefern also kein $[p]_h$ -Elektron in den Ring. Betrachten wir also die Verbindungen C_6H_8 von den noch übrigen vier $[p]_h$ -Elektronen befreit, so bleibt ein „Gerüst“ übrig, das sich in den drei möglichen Fällen voneinander unterscheidet. Das Potentialfeld V' dieses Gerüstes wird in den drei Fällen als Funktion des Winkels qualitativ in den Fig. 5 bis 7 dargestellten Verlauf aufweisen, denn an den mit zwei H-Atomen verbundenen C-Atomen ist die Ladung des C-Atoms schon im Gerüst kompensiert.

Durch die mit zwei H-Atomen verbundenen C-Atome sind also Gebiete mit tiefem Potential durch solche hohen Potentials voneinander getrennt. Wir haben nun in diese verschiedenen Potentialfelder jedesmal vier $[p]_h$ -Elektronen hineinzusetzen und die Energieverhältnisse für die tiefsten möglichen Quantenzustände in den verschiedenen Fällen zu untersuchen. Da sich für das Benzol das zweite Verfahren bewährt hat, so wenden wir es auch hier an; d. h. wir bestimmen zuerst die Eigenwerte und Eigenfunktionen für ein einzelnes herausgegriffenes Elektron im Felde des Ge-

rüsten und der übrigen Elektronen und besetzen unter Berücksichtigung des Pauliprinzips die erhaltenen Zustände in ihrer energetischen Reihenfolge. Das Potential, in welchem die Eigenfunktionen eines einzelnen Elektrons bestimmt werden, ist dabei im Sinne der Hartreeschen Methode als das Potential des sogenannten „self-consistent field“ anzusehen. Austauschwirkungen zwischen den Elektronen werden demgemäß vernachlässigt.

Verhältnisse, welche sich durch ein so einfaches Ausdrucksmittel, wie die Doppelbindung, wenigstens teilweise wiedergeben lassen, müssen auch in der quantentheoretischen Interpretation eine einfache allgemeine Deutung

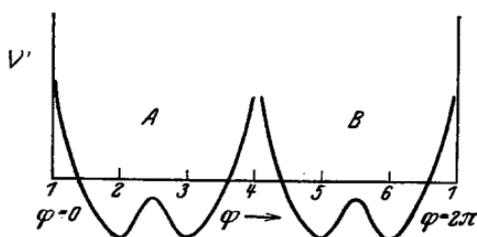


Fig. 5. 1, 4-Dihydrobenzol.

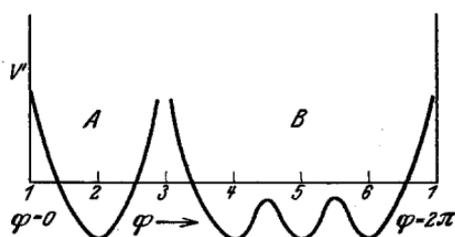


Fig. 6. 1, 3-Dihydrobenzol.

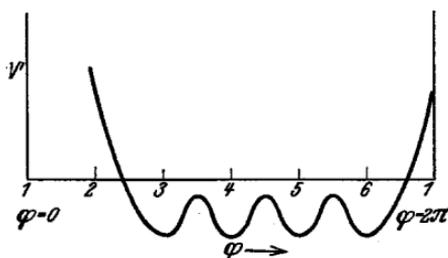


Fig. 7. 1, 2-Dihydrobenzol.

zulassen. Wenn man sich daher, ohne hohe Ansprüche an quantitative Wiedergabe der energetischen Verhältnisse zu stellen, mit einer mehr qualitativen quantentheoretischen Interpretation begnügt — was wir hier tun wollen —, so werden vereinfachende Annahmen, welche das Wesentliche des Problems nicht berühren, erlaubt sein. Wir machen daher zur Bestimmung der Eigenwerte und Eigenfunktionen folgende vereinfachende Annahmen:

1. Das Potential des „self-consistent field“ für die vier $[p]_h$ -Elektronen kann zusammengesetzt gedacht werden aus Anteilen, welche von den einzelnen CH- und CH₂-Gruppen herrühren, und diese Anteile können in den Fällen der drei verschiedenen Verbindungen als gleich angesehen werden.

2. Die Eigenwerte und Eigenfunktionen in diesem Potentialfeld werden nach der zweiten Methode bestimmt unter Beschränkung auf die Berücksichtigung des Übereinandergreifens benachbarter Potentialfelder.

3. Da bei Herausnehmen eines der vier $[p]_h$ -Elektronen an den Stellen, wo sich CH_2 -Gruppen befinden, kein $[p]_h$ -Elektron fortgenommen werden kann, so wird dort das Potential besonders hoch sein, so daß wir in erster Näherung durch CH_2 -Gruppen getrennte Winkelbereiche (A und B in den Figuren) getrennt behandeln können. Wechselwirkungen zwischen diesen Bereichen würden erst in höherer Näherung zu berücksichtigen sein.

Auf Grund dieser Annahmen behandeln wir die drei Fälle, und zwar als einfachsten zunächst das *1,4-Dihydrobenzol* (Fig. 5). Hier sind die Gebiete A und B einander gleich. Sei V der wirkliche Potentialverlauf¹⁾ des „self-consistent field“ etwa im Gebiet A , und U_2, U_3 die gedachten Anteile der CH -Gruppen an diesem Potential, wenn ihre Potentialfelder und die der benachbarten CH_2 -Gruppen sich nicht überdeckten, so setzen wir als Lösung der Schrödingergleichung eines im Gebiet A befindlichen Elektrons an:

$$\left. \begin{aligned} W &= W_0 + \Delta W_A, \\ \psi_A &= a \psi_2^0 + b \psi_3^0, \end{aligned} \right\} \quad (41)$$

wo W_0 die Energie eines im tiefsten Zustand befindlichen Elektrons im Potentialfeld U_2 (oder U_3) und ψ_2^0, ψ_3^0 die zugehörigen Eigenfunktionen in den Potentialfeldern U_2, U_3 sind.

Die Säkulargleichung lautet:

$$\begin{vmatrix} \Delta W_A + \alpha & \beta \\ \beta & \Delta W_A + a \end{vmatrix} = 0, \quad (42)$$

wo α und β die durch (35a) gegebenen Integrale sind, welche positive Werte haben. Der Wert von α wird von dem für das C_6H_6 gültigen etwas abweichen, da hier die CH -Gruppen auf einer Seite einer CH_2 -Gruppe benachbart sind, wir hätten hier also eigentlich eine andere Größe $\alpha' < \alpha$ einzuführen. Sowohl an dem qualitativen Verlauf der Eigenfunktionen wie an der energetischen Reihenfolge der Zustände wird dadurch, wie wir uns durch Ausrechnung überzeugten, weder in diesem noch in folgenden Fällen etwas geändert, hingegen natürlich an den Energiewerten. Solange $\alpha - \alpha' \ll \beta$ ist, werden indessen alle folgenden Resultate auch in quantitativer Hinsicht wenig geändert. Da auch die CH_2 -Gruppen noch eine Erniedrigung des Potentialverlaufs U_2 und U_3 bewirken dürften, so hat die Annahme,

¹⁾ Er ist natürlich vom Potentialverlauf V' des von allen vier Elektronen befreiten Gerüsts verschieden, hat aber qualitativ denselben Verlauf.

daß näherungsweise $\alpha' = \alpha$ gesetzt werden dürfe, eine Wahrscheinlichkeit für sich, und wir wollen sie daher der Einfachheit halber als zutreffend ansehen. Es bietet keinerlei Schwierigkeiten, die folgenden Rechnungen auch mit $\alpha' \neq \alpha$ durchzuführen, indessen führt man damit eine weitere Konstante ein. Die Konstante β wird man wohl unbedenklich als dieselbe wie beim C_6H_6 annehmen dürfen.

Die Lösungen der Säkulargleichung (42), die sich übrigens unter Ausnutzung der Spiegelungssymmetrie in bezug auf die Ebene durch die Mitten der Verbindungslinien der Atome 2, 3 und 5, 6 in zwei Säkulargleichungen vom ersten Grade zerfallen läßt, lauten:

$$\left. \begin{aligned} \Delta W_A^{(1)} &= -(\alpha + \beta), & \psi_A^{(1)} &= \frac{\psi_2^0 + \psi_3^0}{\sqrt{2}}, \\ \Delta W_A^{(2)} &= -\alpha + \beta, & \psi_A^{(2)} &= \frac{\psi_2^0 - \psi_3^0}{\sqrt{2}}. \end{aligned} \right\} \quad (43 a)$$

Ebenso wird für das Gebiet B:

$$\left. \begin{aligned} \Delta W_B^{(1)} &= -(\alpha + \beta), & \psi_B^{(1)} &= \frac{\psi_5^0 + \psi_6^0}{\sqrt{2}}, \\ \Delta W_B^{(2)} &= -\alpha + \beta, & \psi_B^{(2)} &= \frac{\psi_5^0 - \psi_6^0}{\sqrt{2}}. \end{aligned} \right\} \quad (43 b)$$

Wir haben also für jedes der beiden gleichwertigen Gebiete eine in den Atomen symmetrische Eigenfunktion ohne Knoten und eine anti-

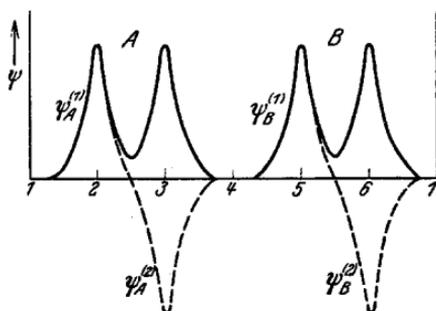


Fig. 8. 1,4-Dihydrobenzol.

symmetrische mit einem Knoten (s. Fig. 8). Die letztere gehört zum energetischen höheren Eigenwert. Ist die Austauschwirkung der Elektronen klein gegen den Unterschied der Energien der beiden Zustände, so erhalten wir den Grundzustand dadurch, daß wir in beiden Gebieten den symmetrischen Zustand doppelt besetzen. Die Energiestörung für den Grund-

zustand wird dann unter Vernachlässigung des Elektronenaustausches nach (43a, b):

$$\Delta W_{1,2} = 2(\Delta W_A^{(1)} + \Delta W_B^{(1)}) = -4(\alpha + \beta). \quad (44)$$

Für das 1,3-Dihydrobenzol (s. Fig. 6) wird für das Gebiet A:

$$W_A = -\alpha, \quad \psi_A = \psi_2^0. \quad (45)$$

Für das Gebiet B wird die Säkulargleichung:

$$\begin{vmatrix} \Delta W_B + \alpha & \beta & 0 \\ \beta & \Delta W_B + \alpha & \beta \\ 0 & \beta & \Delta W_B + \alpha \end{vmatrix} = 0. \quad (46)$$

Sie läßt sich unter Ausnutzung der Spiegelungssymmetrie in bezug auf die Ebene durch die Atome 5, 2 noch in zwei Gleichungen von erstem bzw. zweitem Grade zerfällen. Ihre Lösungen lauten¹⁾:

$$\left. \begin{aligned} \Delta W_B^{(1)} &= -(\alpha + \sqrt{2}\beta), & \psi_B^{(1)} &= \frac{1}{2}[\psi_4^0 + \sqrt{2}\psi_5^0 + \psi_6^0], \\ \Delta W_B^{(2)} &= -\alpha, & \psi_B^{(2)} &= \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_4^0 - \psi_6^0], \\ \Delta W_B^{(3)} &= -(\alpha - \sqrt{2}\beta), & \psi_B^{(3)} &= \frac{1}{2}[\psi_4^0 - \sqrt{2}\psi_5^0 + \psi_6^0]. \end{aligned} \right\} \quad (47)$$

Die drei Eigenfunktionen haben qualitativ den in den Fig. 9a, b, c dargestellten Verlauf. Den tiefsten Zustand erhalten wir, wenn wir den Zu-

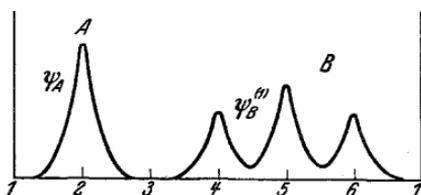


Fig. 9a. 1,3-Dihydrobenzol.

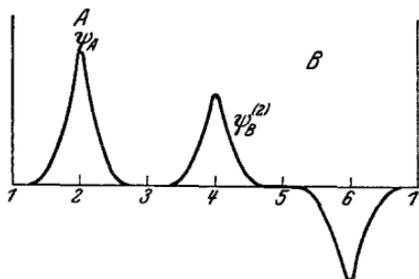


Fig. 9b. 1,3-Dihydrobenzol.

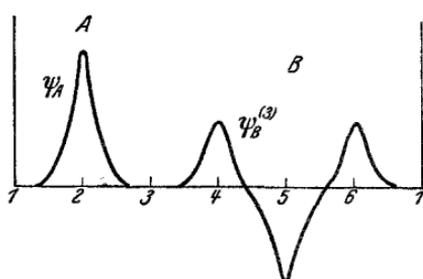


Fig. 9c. 1,3-Dihydrobenzol.

¹⁾ In (45) wäre eigentlich ein weiteres α'' einzuführen, und in (46) wäre in der ersten und dritten Zeile α' statt α zu setzen. Indem wir beide Male α einsetzen, rechnen wir energetisch zu günstig.

Das 1, 2-Dihydrobenzol (mit der „konjugierten Doppelbindung“) hat also die kleinste Energie; die des 1, 4-Dihydrobenzols ist nur wenig davon verschieden (bei Berücksichtigung des Unterschiedes zwischen α' und α würde der Energieunterschied etwas größer). Hingegen liegt der Energiewert des 1, 3-Dihydrobenzols relativ bedeutend höher (auch dieser Unterschied würde noch größer sein bei Berücksichtigung des Unterschiedes zwischen α , α' und α''). Das liegt daran, daß für das eine beim Atom 2 befindliche Elektron kein durch β gemessener „Austauscheffekt“ der Felder benachbarter Atome vorhanden ist, und daß ferner noch für den Zustand $\psi_B^{(2)}$ im Gebiet *B* dieser Effekt ebenfalls in Fortfall kommt, weil

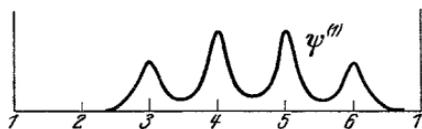


Fig. 10 a. 1, 2-Dihydrobenzol.

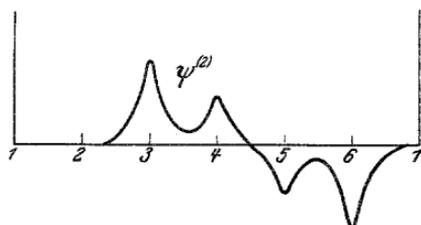


Fig. 10 b. 1, 2-Dihydrobenzol.

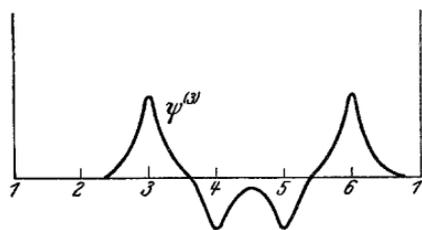


Fig. 10 c. 1, 2-Dihydrobenzol.

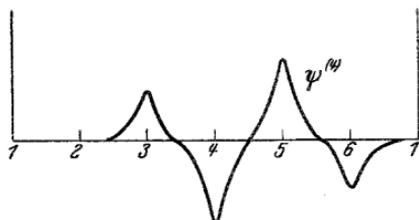


Fig. 10 d. 1, 2-Dihydrobenzol.

dieser Zustand die Eigenfunktion des mittleren Atoms 5 nicht enthält. Das 1, 3-Dihydrobenzol hat also eine relativ bedeutend höhere Energie als die beiden anderen. Es liegt nahe, dies mit der Nichtexistenzfähigkeit dieser Verbindung in Zusammenhang zu bringen, wenn auch der Energieinhalt für die Stabilität einer Verbindung nicht allein maßgebend ist.

Für die *Tetrahydrobenzole* bekommen wir im Falle 1, 2, 3, 4 die Energiestörung $-2(\alpha + \beta)$ und im Falle 1, 2, 4, 6 die Energiestörung -2α (wobei der Unterschied zwischen α , α' und α'' nicht berücksichtigt ist). Auch hier ergibt sich also für die nicht beobachtete Verbindung ein höherer Energieinhalt.

Die quantenmechanische Diskussion ergibt also zunächst einmal qualitativ dasselbe wie die einfache auf die Forderung der Vierwertigkeit

des C-Atoms gegründete Formulierung mit Doppelbindungen. Darüber hinaus vermag sie im richtigen Sinne den Unterschied zwischen dem Fall „isolierter“ und „konjugierter“ Doppelbindung und der Benzolbindung verständlich zu machen. Man findet nämlich in den drei Fällen die auf ein $[p]_h$ -Elektron entfallende „Bindungsenergie“¹⁾:

$$\text{Isolierte Doppelbindung: } -\frac{4(\alpha + \beta)}{4} = -(\alpha + \beta).$$

$$\text{Konjugierte Doppelbindung: } -\frac{(4\alpha + 4,47\beta)}{4} = -(\alpha + 1,12\beta).$$

$$\text{Benzolbindung: } -\frac{6\alpha + 8\beta}{6} = -(\alpha + 1,33\beta).$$

Dies steht im Einklang mit dem empirischen Befund über den Energieinhalt der Bindungsarten.

In den nicht mit Doppelbindungen zu formulierenden Verbindungen würden auf ein $[p]_h$ -Elektron nur die Bindungsenergien entfallen:

$$\text{Im 1, 3-Dihydrobenzol: } -\frac{(4\alpha + 2,83\beta)}{4} = -(\alpha + 0,71\beta).$$

$$\text{Im 1, 2, 4, 6-Tetrahydrobenzol: } -\frac{2\alpha}{2} = -\alpha.$$

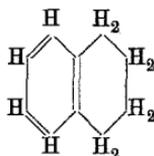
Unsere Abschätzung vernachlässigte den Unterschied zwischen α und α' (bzw. α''). Wie die Durchrechnung mit $\alpha' \neq \alpha$ zeigt, kann man dies noch etwas schärfer fassen und sagen, daß sie nur $\alpha - \alpha' \ll \beta$ voraussetzte. Sie vernachlässigte ferner den Elektronenaustausch. Die qualitative Übereinstimmung der so erhaltenen Resultate mit den experimentellen Befunden scheint uns die angenäherte Gültigkeit unserer Voraussetzungen zu bestätigen.

Unsere quantentheoretische Behandlung zeigt noch für die konjugierte Doppelbindung, daß zwei konjugierte Doppelbindungen nicht als zwei Doppelbindungen in gewöhnlichem Sinne aufgefaßt werden dürfen. Trotzdem hat die Formulierung mit Doppelbindungen auch hier einen gewissen Sinn. Denn zwei der besetzten Elektronenzustände haben zwischen den mittleren Atomen (4 und 5) einen Knoten (s. Fig. 9b). Die Ladungsdichte ist dort kleiner als zwischen den äußeren Atomen. In diesem Sinne kann es berechtigt erscheinen, in der Mitte eine einfache und außen zwei doppelte Bindungen zu schreiben. Im Falle des Benzols hingegen besteht keine Berechtigung zu einer Schreibweise mit Doppelbindungen.

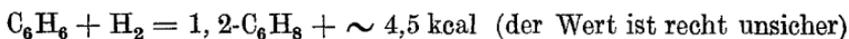
¹⁾ Sie entspricht in der Darstellung mit Doppelbindungen natürlich der halben Energie pro Doppelbindung.

Wenn es erlaubt ist, eine grobe Veranschaulichung dafür zu geben, warum die Benzolbindung vor der konjugierten Doppelbindung und diese wieder vor der isolierten Doppelbindung energetisch bevorzugt ist, so kann man etwa sagen, daß in dieser Reihenfolge die Elektronen die beieinander liegenden und sich überdeckenden Atomfelder immer weniger gut ausnützen können.

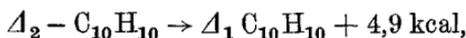
Die erhaltenen Resultate für die Energieinhalte der Hydrobenzole lassen sich mit den beobachteten Hydrierungswärmen der verschiedenen Hydrierungsstufen qualitativ in Einklang bringen, wenn man annimmt, daß die Bindungsenergie einer CH-Bindung bei der Anlagerung eines H-Atoms in allen Fällen die gleiche ist. Man kann dann die beobachteten Werte mit $\beta \sim 13$ kcal annähernd darstellen. Für die experimentell nicht bekannte Hydrierungswärme des Benzols zum 1, 4-Dihydrobenzol würde sich dann ein kleiner negativer Wert ergeben. Bei den verschiedenen vereinfachenden Voraussetzungen, welche unserer Behandlung zugrunde liegen, und deren Einfluß auf die quantitativen Resultate sich nicht ohne weiteres übersehen lassen, möchten wir indessen auf die quantitativen Resultate kein Gewicht legen, um so mehr, als auch noch der Übergang in die nicht ebene Anordnung zu berücksichtigen ist. Es kam uns nur darauf an, zu zeigen, daß die Resultate dieser Voraussetzungen gut in den Rahmen des beobachteten Verhaltens passen. Immerhin möchten wir noch bemerken, daß eine geringe negative Hydrierungswärme für die Hydrierung des Benzols zum 1, 4-Dihydrobenzol auf Grund anderer Beobachtungen nicht ganz unwahrscheinlich ist. Die Hydrierungswärme hierfür ist zwar nicht bekannt, hingegen hat Roth¹⁾ auf Grund experimenteller Daten die Möglichkeit einer negativen Hydrierungswärme für die Hydrierung des Tetrahydronaphthalins



zu einem Hexahydronaphthalin mit unbekannter Lage der Doppelbindung diskutiert. Da ferner

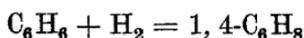


und



¹⁾ W. A. Roth, l. c. S. 173.

so erscheint es nicht ausgeschlossen, daß die Reaktion



schwach endotherm ist.

Anhang.

Berechnung der Eigenwerte und Eigenfunktionen nach der ersten Methode für die Fälle $N = n = 3, 4, 5, 6$.

$$n = 3.$$

In diesem Falle läßt sich die Lösung auf Grund der allgemeinen Formeln (8), (10), (11) und (14) sofort hinschreiben, da nur die zwei Säkularprobleme für $\sigma_{\max} = \frac{3}{2}$ und $\sigma_{\max} - 1 = \frac{1}{2}$ zu lösen sind. Sie haben die Grade 1 bzw. 3.

Führen wir gemäß (9) die Funktionen

$$\varphi_0 = \varphi_{\beta\alpha\alpha}, \quad \varphi_1 = \varphi_{\alpha\beta\alpha}, \quad \varphi_2 = \varphi_{\alpha\alpha\beta}$$

ein, so haben wir nach (11) und (14) als Lösungen:

$$\text{Zu } s = \frac{3}{2}: \quad \eta = 0, \quad \varphi^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{3}} (\varphi_0 + \varphi_1 + \varphi_2).$$

$$\text{Zu } s = \frac{1}{2}: \quad \eta = 3, \quad \varphi^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{3}} (\varphi_0 + \varepsilon_3 \varphi_1 + \varepsilon_3^2 \varphi_2),$$

$$\varphi^{(2)} = \frac{1}{\sqrt{3}} (\varphi_0 + \varepsilon_3^2 \varphi_1 + \varepsilon_3^4 \varphi_2).$$

Die Spiegelungseigenschaften der Funktionen sind folgende [wir schreiben dabei der Kürze halber \sim an Stelle von (S'_1)]:

$$\sim \varphi^{(0)} = \varphi^{(0)},$$

$$\sim \varphi^{(1)} = \varepsilon_3^2 \varphi^{(2)},$$

$$\sim \varphi^{(2)} = \varepsilon_3^4 \varphi^{(1)}.$$

Wir können also nach (25a) und (26a) die Terme charakterisieren:

$$\eta = 0: \quad (\frac{3}{2} \varepsilon_3^0 +) \equiv \frac{3}{2} \varepsilon_3^0 -; \quad \Delta W = 3J_0 - J \quad (\text{nach } 6e),$$

$$\eta = 3: \quad (\frac{1}{2} \varepsilon_3^1, \varepsilon_3^{-1}) \equiv \frac{1}{2} \varepsilon_3^1, \varepsilon_3^{-1}; \quad \Delta W = 3J_0. \quad (, , 6e).$$

Die Wechselwirkungsenergie im (entarteten) Grundzustand $\frac{1}{2} \varepsilon_3^1$, ε_3^{-1} wird:

$$\Delta W = 3J_0.$$

$$n = 4.$$

Wir haben drei Säkularprobleme entsprechend $\sigma = 2, 1, 0$ von den Graden 1, 4, 6. Die beiden ersten lösen wir nach (11) und (14). Mit den Bezeichnungen:

$\varphi_0 = \varphi_{\beta\alpha\alpha\alpha}$, $\varphi_1 = \varphi_{\alpha\beta\alpha\alpha}$, $\varphi_2 = \varphi_{\alpha\alpha\beta\alpha\alpha}$, $\varphi_3 = \varphi_{\alpha\alpha\alpha\beta}$
wird:

$$\eta = 0: \varphi^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{4}} \sum_{q=0}^3 \varphi_q,$$

$$\eta = 2: \varphi^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{4}} \sum_{q=0}^3 \varepsilon_4^q \varphi_q,$$

$$\varphi^{(3)} = \frac{1}{\sqrt{4}} \sum_{q=0}^3 \varepsilon_4^{3q} \varphi_q,$$

$$\eta = 4: \varphi^{(2)} = \frac{1}{\sqrt{4}} \sum_{q=0}^3 \varepsilon_4^{2q} \varphi_q.$$

Die Spiegelungseigenschaften [wir schreiben wieder \sim statt (S'_1)] und die Termcharaktere¹⁾ sind:

$$\begin{aligned} \sim \varphi^{(0)} &= \varphi_0: (2 \varepsilon_4^0 +) \\ \sim \varphi^{(1)} &= \varepsilon_4^3 \varphi^{(3)} \\ \sim \varphi^{(2)} &= \varepsilon_4^1 \varphi^{(1)} \} : (1 \varepsilon_4^1, \varepsilon_4^{-1}), \\ \sim \varphi^{(2)} &= -\varphi^{(2)}: (1 \varepsilon_4^2 -). \end{aligned}$$

Zur Lösung des zu $\sigma = 0$ gehörigen Säkularproblems ordnen wir die 6 zu $\sigma = 0$ gehörigen Slaterfunktionen in zwei Gruppen, $j = 1, 2$; derart, daß jeweils in einer Gruppe eine Funktion aus der vorhergehenden durch zyklische Vertauschung der Spins hervorgeht:

$$\begin{aligned} \varphi_{10} &= \varphi_{\alpha\beta\beta\alpha}, & \varphi_{11} &= \varphi_{\alpha\alpha\beta\beta}, & \varphi_{12} &= \varphi_{\beta\alpha\alpha\beta}, & \varphi_{13} &= \varphi_{\beta\beta\alpha\alpha}, \\ \varphi_{20} &= \varphi_{\beta\beta\alpha\alpha}, & \varphi_{21} &= \varphi_{\alpha\beta\alpha\beta}. \end{aligned}$$

Die Spiegelungseigenschaften dieser Funktionen sind [\sim statt (S'_1) geschrieben]:

$$\begin{aligned} \sim \varphi_{10} &= \varphi_{10}, \\ \sim \varphi_{11} &= \varphi_{13}, \\ \sim \varphi_{12} &= \varphi_{12}, \\ \sim \varphi_{20} &= \varphi_{21}. \end{aligned}$$

¹⁾ Den Übergang zu den Symmetrieoperationen, welche sich auf zyklische Vertauschung und Spiegelung der Atomanordnung beziehen, nehmen wir erst vor, wenn wir auch das zu $\sigma = 0$ gehörige Säkularproblem gelöst haben.

Die Matrix wird nach (7):

	φ_{10}	φ_{11}	φ_{12}	φ_{13}	φ_{20}	φ_{21}
φ_{10}	$(\eta - 2)$	0	0	0	1	1
φ_{11}	0	$(\eta - 2)$	0	0	1	1
φ_{12}	0	0	$(\eta - 2)$	0	1	1
φ_{13}	0	0	0	$(\eta - 2)$	1	1
φ_{20}	1	1	1	1	$(\eta - 4)$	0
φ_{21}	1	1	1	1	0	$(\eta - 4)$

Wir transformieren nach (17):

$$\varphi^{1,(0)} = \frac{1}{\sqrt{4}} \sum_{q=0}^3 \varphi_{1q},$$

$$\varphi^{1,(1)} = \frac{1}{\sqrt{4}} \sum_{q=0}^3 \varepsilon_4^q \varphi_{1q},$$

$$\varphi^{1,(2)} = \frac{1}{\sqrt{4}} \sum_{q=0}^3 \varepsilon_4^{2q} \varphi_{1q},$$

$$\varphi^{1,(3)} = \frac{1}{\sqrt{4}} \sum_{q=0}^3 \varepsilon_4^{3q} \varphi_{1q},$$

$$\varphi^{2,(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_{20} + \varphi_{21}),$$

$$\varphi^{2,(2)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_{20} + \varepsilon_4^2 \varphi_{21}).$$

Die Spiegelungseigenschaften dieser Funktionen sind:

$$\begin{aligned} \sim \varphi^{1,(0)} &= \varphi^{1,(0)}, & \sim \varphi^{2,(0)} &= \varphi^{2,(0)}, \\ \sim \varphi^{1,(1)} &= \varphi^{1,(3)}, & \sim \varphi^{2,(2)} &= -\varphi^{2,(2)}, \\ \sim \varphi^{1,(2)} &= \varphi^{1,(2)}, \end{aligned}$$

Die Matrix zerfällt durch diese Transformation in zu den verschiedenen Potenzen von ε_4 (Werten von K) gehörigen Teilmatrizen; die Transformation liefert:

	$\varphi^{1,(0)}$	$\varphi^{2,(0)}$	$\varphi^{1,(1)}$	$\varphi^{1,(2)}$	$\varphi^{2,(2)}$	$\varphi^{1,(3)}$
$\varphi^{1,(0)}$	$(\eta - 2)$	$\frac{4}{\sqrt{2}}$				
$\varphi^{2,(0)}$	$\frac{4}{\sqrt{2}}$	$(\eta - 4)$				
$\varphi^{1,(1)}$			$(\eta - 2)$			
$\varphi^{1,(2)}$				$(\eta - 2)$		
$\varphi^{2,(2)}$					$(\eta - 4)$	
$\varphi^{1,(3)}$						$(\eta - 2)$

Die Lösungen sind:

Eigenwert	Eigenfunktion	Termcharakter	ΔW nach (6e)
$\eta = 0$	$\frac{\varphi^{1,(0)} + \varphi^{2,(0)}}{\sqrt{2}}$	$(2 \varepsilon_4^0 +) \equiv 2 \varepsilon_4^2 -$	$4 J_0 - 4 J$
$\eta = 6$ (neu)	$\frac{\varphi^{1,(0)} - 2 \varphi^{2,(0)}}{\sqrt{5}}$	$(0 \varepsilon_4^0 +) \equiv 0 \varepsilon_4^2 -$	$4 J_0 + 2 J$
$\eta = 2$	$\varphi^{1,(1)}$	$(1 \varepsilon_4^1) \left. \vphantom{\begin{matrix} 1 \varepsilon_4^1 \\ 1 \varepsilon_4^3 \end{matrix}} \right\} \equiv 1 \varepsilon_4^1, \varepsilon_4^{-1}$	$4 J_0 - 2 J$
	$\varphi^{1,(3)}$		
(neu)	$\varphi^{1,(2)}$	$(0 \varepsilon_4^2 -) \equiv 0 \varepsilon_4^0 +$	
$\eta = 4$	$\varphi^{2,(2)}$	$(1 \varepsilon_4^2 -) \equiv 1 \varepsilon_4^0 +$	$4 J_0$

Zum Spin $s = 0$ gehören diejenigen Eigenwerte (zwei), welche bei Lösung der Determinante zu $\sigma = 0$ neu auftreten. Also erstens $\eta = 6$. Welche von den drei zu $\eta = 2$ gehörigen Eigenfunktionen (bei $\sigma = 1$ treten nur zwei Eigenfunktionen hierzu auf) zu $s = 0$ gehört, ist dadurch bestimmt, daß $\varphi^{1,(2)}$ eine Symmetrie aufweist, die keine der zu $\eta = 2$ gehörigen Eigenfunktionen aus der Determinante zu $\sigma = 1$ hat. Der Übergang vom eingeklammerten Termcharakter zum nicht eingeklammerten vollzieht sich nach (25b) und (30).

Die Wechselwirkungsenergie im Grundzustand $0 \varepsilon_4^2 -$ mit $\eta = 6$ wird:

$$\Delta W = 4 J_0 + 2 J.$$

n = 5.

Wir haben drei Säkularprobleme gehörig zu $\sigma = \frac{5}{2}, \frac{3}{2}, \frac{1}{2}$ von den Graden 1, 5, 10. Die beiden ersten lösen wir nach (11) und (14); mit den Bezeichnungen:

$$\varphi_0 = \varphi_{\beta\alpha\alpha\alpha\alpha}, \varphi_1 = \varphi_{\alpha\beta\alpha\alpha\alpha}, \dots, \varphi_4 = \varphi_{\alpha\alpha\alpha\alpha\beta}$$

werden die Lösungen:

Eigenwert	Eigenfunktion	Termcharakter
$\eta = 0$	$\varphi^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{5}} \sum_{q=0}^4 \varphi_q$	$(\frac{5}{2} e_5^0 +)$
$\eta = 2 \left(1 - \cos \frac{2\pi}{5}\right)$	$\varphi^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{5}} \sum_{q=0}^4 e_5^q \varphi_q$	} $\frac{3}{2} (e_5^1 e_5^{-1})$
$= 2 - (e_5^1 + e_5^{-1})$	$\varphi^{(4)} = \frac{1}{\sqrt{5}} \sum_{q=0}^4 e_5^{4q} \varphi_q$	
$\eta = 2 \left(1 - \cos 2 \cdot \frac{2\pi}{5}\right)$	$\varphi^{(2)} = \frac{1}{\sqrt{5}} \sum_{q=0}^4 e_5^{2q} \varphi_q$	} $\frac{3}{2} (e_5^2, e_5^{-2})$
$= 2 - (e_5^2 + e_5^{-2})$	$\varphi^{(3)} = \frac{1}{\sqrt{5}} \sum_{p=0}^4 e_5^{3p} \varphi_p$	

Zur Lösung des zu $\sigma = \frac{1}{2}$ gehörigen Säkularproblems teilen wir die 10 hierzu gehörigen Slaterfunktionen in zwei Gruppen, $j = 1, 2$:

$$\varphi_{10} = \varphi_{\beta\beta\alpha\alpha\alpha}, \quad \varphi_{11} = \varphi_{\alpha\beta\beta\alpha\alpha}, \quad \dots, \quad \varphi_{14} = \varphi_{\beta\alpha\alpha\alpha\beta}.$$

$$\varphi_{20} = \varphi_{\beta\alpha\beta\alpha\alpha}, \quad \varphi_{21} = \varphi_{\alpha\beta\alpha\beta\alpha}, \quad \dots, \quad \varphi_{24} = \varphi_{\alpha\beta\alpha\alpha\beta}.$$

Die Spiegelungseigenschaften sind:

$$\begin{aligned} \sim \varphi_{10} &= \varphi_{13}, & \sim \varphi_{20} &= \varphi_{23}, \\ \sim \varphi_{11} &= \varphi_{12}, & \sim \varphi_{21} &= \varphi_{21}, \\ \sim \varphi_{14} &= \varphi_{14}, & \sim \varphi_{23} &= \varphi_{24}. \end{aligned}$$

Die Matrix des Säkularproblems wird nach (7):

	φ_{10}	φ_{11}	φ_{12}	φ_{13}	φ_{14}	φ_{20}	φ_{21}	φ_{22}	φ_{23}	φ_{24}
φ_{10}	$(\eta-2)$	0	0	0	0	1	0	0	0	1
φ_{11}	0	$(\eta-2)$	0	0	0	1	1	0	0	0
φ_{12}	0	0	$(\eta-2)$	0	0	0	1	1	0	0
φ_{13}	0	0	0	$(\eta-2)$	0	0	0	1	1	0
φ_{14}	0	0	0	0	$(\eta-2)$	0	0	0	1	1
φ_{20}	1	1	0	0	0	$(\eta-4)$	0	1	1	0
φ_{21}	0	1	1	0	0	0	$(\eta-4)$	0	1	1
φ_{22}	0	0	1	1	0	1	0	$(\eta-4)$	0	1
φ_{23}	0	0	0	1	1	1	1	0	$(\eta-4)$	0
φ_{24}	1	0	0	0	1	0	1	1	0	$(\eta-4)$

Wir transformieren nach (17):

$$\left. \begin{aligned} \varphi^{1,(K)} &= \frac{1}{\sqrt{5}} \sum_{q=0}^4 \varepsilon_5^{Kq} \varphi_{1,q}, \\ \varphi^{2,(K)} &= \frac{1}{\sqrt{5}} \sum_{q=0}^4 \varepsilon_5^{Kq} \varphi_{2,q}, \end{aligned} \right\} K = 0, 1, 2, 3, 4.$$

Die Spiegelungseigenschaften sind:

$$\begin{aligned} \sim \varphi^{1,(0)} &= \varphi^{1,(0)}, & \sim \varphi^{2,(0)} &= \varphi^{2,(0)}, \\ \sim \varphi^{1,(1)} &= \varepsilon_5^3 \varphi^{1,(4)}, & \sim \varphi^{2,(1)} &= \varepsilon_5^2 \varphi^{2,(4)}, \\ \sim \varphi^{1,(K)} &= \varepsilon_5 \varphi^{1,(3)}, & \sim \varphi^{2,(2)} &= \varepsilon_5^4 \varphi^{2,(3)}. \end{aligned}$$

Es kombinieren nur Funktionen mit gleichem K . Die Matrix zerfällt durch die Transformation in 5 Teilmatrizen. Sie lauten:

Zu $K = 0$:	$\varphi^{1,(0)}$	$\varphi^{2,(0)}$
	$\varphi^{1,(0)}$	$\varphi^{2,(0)}$
	$(\eta - 2)$	2
	2	$(\eta - 2)$
Zu $K = 1$:	$\varphi^{1,(1)}$	$\varphi^{2,(1)}$
	$\varphi^{1,(1)}$	$\varphi^{2,(1)}$
	$(\eta - 2)$	$(1 + \varepsilon_5^1)$
	$(1 + \varepsilon_5^{-1})$	$(\eta - 4 + \varepsilon_5^3 + \varepsilon_5^{-2})$
Zu $K = 4$:	$\varphi^{1,(4)}$	$\varphi^{2,(4)}$
	$\varphi^{1,(4)}$	$\varphi^{2,(4)}$
	$(\eta - 2)$	$(1 + \varepsilon_5^4)$
	$(1 + \varepsilon_5^{-4})$	$(\eta - 4 + \varepsilon_5^4 + \varepsilon_5^{-4})$
Zu $K = 2$:	$\varphi^{1,(2)}$	$\varphi^{2,(2)}$
	$\varphi^{1,(2)}$	$\varphi^{2,(2)}$
	$(\eta - 2)$	$(1 + \varepsilon_5^2)$
	$(1 + \varepsilon_5^{-2})$	$(\eta - 4 + \varepsilon_5^1 + \varepsilon_5^{-1})$
Zu $K = 3$:	$\varphi^{1,(3)}$	$\varphi^{2,(3)}$
	$\varphi^{1,(3)}$	$\varphi^{2,(3)}$
	$(\eta - 2)$	$(1 + \varepsilon_5^3)$
	$(1 + \varepsilon_5^{-3})$	$(\eta - 4 + \varepsilon_5^3 + \varepsilon_5^{-3})$

Die Matrizen, gehörig zu $K = 1, 4$ bzw. $2, 3$, sind jeweils transponierte Matrizen. Zu ihnen gehören jeweils dieselben Eigenwerte; die zu demselben

Eigenwert gehörigen Eigenfunktionen, die sich aus $K = 1, 4$ bzw. $2, 3$ ergeben, sind jeweils konjugiert komplex zueinander.

Die Lösungen werden [die Eigenfunktionen schreiben wir nur dort auf, wo aus ihnen der Spiegelungscharakter des zugehörigen Terms abzuleiten ist; Die uneingeklammerten Termcharaktere ergeben sich nach (25a), (26a)]:

Eigenwert	Eigenfunktion	Termcharakter	W nach (6c)
$\eta = 0$	$\frac{\varphi^{1,(0)} + \varphi^{2,(0)}}{\sqrt{2}}$	$(\frac{5}{2} \varepsilon_5^0 +) \equiv \frac{5}{2} \varepsilon_5^0 +$	$5J_0 - 5J$
$\eta = 4$	$\frac{\varphi^{1,(0)} - \varphi^{2,(0)}}{\sqrt{2}}$	$(\frac{3}{2} \varepsilon_5^0 +) \equiv \frac{3}{2} \varepsilon_5^0 +$	$5J_0 - J$
$\eta = 3 + (\varepsilon_5^2 + \varepsilon_5^{-2})$ $= 2 \left(1 - \cos \frac{2\pi}{5}\right)^*$ $= \frac{5 - \sqrt{5}}{2} = 1,38$		$(\frac{3}{2} \varepsilon_5^1, \varepsilon_5^{-1}) \equiv \frac{3}{2} \varepsilon_5^1, \varepsilon_5^{-1}$	$5J_0 - 3,62J$
$\eta = 3 - 2(\varepsilon_5^2 + \varepsilon_5^{-2})$ $= 3 - 4 \cos \frac{2\pi}{5} \cdot 2^* \text{ (neu)}$ $= 4 + \sqrt{5} = 6,24$		$(\frac{1}{2} \varepsilon_5^1, \varepsilon_5^{-1}) \equiv \frac{1}{2} \varepsilon_5^1, \varepsilon_5^{-1}$	$5J_0 + 1,24J$
$\eta = 3 + (\varepsilon_5^1 + \varepsilon_5^{-1})$ $= 2 \left(1 - \cos \frac{2\pi}{5} \cdot 2\right)^*$ $= \frac{5 + \sqrt{5}}{2} = 3,62$		$(\frac{3}{2} \varepsilon_5^2, \varepsilon_5^{-2}) \equiv \frac{3}{2} \varepsilon_5^2, \varepsilon_5^{-2}$	$5J_0 - 1,38J$
$\eta = 3 - 2(\varepsilon_5^1 + \varepsilon_5^{-1})$ $= 3 - 4 \cos \frac{2\pi}{5} \cdot 2^* \text{ (neu)}$ $= 4 - \sqrt{5} = 1,76$		$(\frac{1}{2} \varepsilon_5^1, \varepsilon_5^{-1}) \equiv \frac{1}{2} \varepsilon_5^1, \varepsilon_5^{-1}$	$5J_0 - 3,24J$

Die Zuordnung der gefundenen Terme zu den Werten von s ist hier sofort vorzunehmen. Die Energiestörung des zweifach entarteten Grundzustandes $\frac{1}{2} \varepsilon_5^1, \varepsilon_5^{-1}$ ($\eta = 6,24$) wird:

$$W = 5J_0 + 1,24J.$$

* Es ist $\cos \frac{2\pi}{5} = \frac{\sqrt{5}-1}{4}$, $\cos \frac{2\pi}{5} \cdot 2 = -\frac{\sqrt{5}+1}{4}$.

$n = 6.$

Wir haben 4 Säkularprobleme entsprechend $\sigma = 3, 2, 1, 0$ von den Graden 1, 6, 15, 20. Das erste und zweite von diesen liefert, wenn wir setzen

$\varphi_0 = \varphi_{\beta\alpha\alpha\alpha\alpha\alpha}, \varphi_1 = \varphi_{\alpha\beta\alpha\alpha\alpha}, \dots, \varphi_5 = \varphi_{\alpha\alpha\alpha\alpha\alpha\beta}$

nach (11) und (14) die Lösungen:

Eigenwerte	Eigenfunktionen	Termcharakter
$\eta = 0$	$\varphi^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{q=0}^5 \varphi_q$	$(3 \epsilon_6^0 +)$
$\eta = 2 \left(1 - \cos \frac{2\pi}{6}\right)$ $= 1$	$\varphi^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{q=0}^5 \epsilon_6^q \varphi_q$ $\varphi^{(5)} = \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{q=0}^5 \epsilon_6^{5q} \varphi_q$	$(2 \epsilon_6^1, \epsilon_6^{-1})$
$\eta = 2 \left(1 - \cos \frac{2\pi}{6} \cdot 2\right)$ $= 3$	$\varphi^{(2)} = \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{q=0}^5 \epsilon_6^{2q} \varphi_q$ $\varphi^{(4)} = \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{q=0}^5 \epsilon_6^{4q} \varphi_q$	
$\eta = 2 \left(1 - \cos \frac{2\pi}{6} \cdot 3\right)$ $= 4$	$\varphi^{(3)} = \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{q=0}^5 \epsilon_6^{3q} \varphi_q$	$(2 \epsilon_6^3 -)$

Zur Lösung des zu $\sigma = 1$ gehörigen Säkularproblems teilen wir die zu $\sigma = 1$ gehörigen 15 Slaterfunktionen in drei Gruppen, $j = 1, 2, 3$

$\varphi_{10} = \varphi_{\beta\beta\alpha\alpha\alpha\alpha}, \varphi_{11} = \varphi_{\alpha\beta\beta\alpha\alpha\alpha}, \dots, \varphi_{15} = \varphi_{\beta\alpha\alpha\alpha\alpha\beta},$
 $\varphi_{20} = \varphi_{\beta\alpha\beta\alpha\alpha\alpha}, \varphi_{21} = \varphi_{\alpha\beta\alpha\beta\alpha\alpha}, \dots, \varphi_{25} = \varphi_{\alpha\beta\alpha\alpha\alpha\beta},$
 $\varphi_{30} = \varphi_{\beta\alpha\alpha\beta\alpha\alpha}, \varphi_{31} = \varphi_{\alpha\beta\alpha\alpha\beta\alpha}, \varphi_{32} = \varphi_{\alpha\alpha\beta\alpha\alpha\beta}.$

Die Funktionen haben folgende Spiegelungseigenschaften [wir schreiben wieder \sim an Stelle von (S'_1)]:

$\sim \varphi_{10} = \varphi_{14}, \quad \sim \varphi_{20} = \varphi_{23}, \quad \sim \varphi_{30} = \varphi_{32},$
 $\sim \varphi_{11} = \varphi_{13}, \quad \sim \varphi_{21} = \varphi_{22}, \quad \sim \varphi_{31} = \varphi_{31}.$
 $\sim \varphi_{12} = \varphi_{12}, \quad \sim \varphi_{24} = \varphi_{25},$
 $\sim \varphi_{15} = \varphi_{15},$

Die Matrix des Säkularproblems wird nach (7):

	φ_{10}	φ_{11}	φ_{12}	φ_{13}	φ_{14}	φ_{15}	φ_{20}	φ_{21}	φ_{22}	φ_{23}	φ_{24}	φ_{25}	φ_{30}	φ_{31}	φ_{32}
φ_{10}	$(\eta-2)$	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0
φ_{11}	0	$(\eta-2)$	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0
φ_{12}	0	0	$(\eta-2)$	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0
φ_{13}	0	0	0	$(\eta-2)$	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0
φ_{14}	0	0	0	0	$(\eta-2)$	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0
φ_{15}	0	0	0	0	0	$(\eta-2)$	0	0	0	0	1	1	0	0	0
φ_{20}	1	1	0	0	0	0	$(\eta-4)$	0	0	0	0	0	1	0	1
φ_{21}	0	1	1	0	0	0	0	$(\eta-4)$	0	0	0	0	1	1	0
φ_{22}	0	0	1	1	0	0	0	0	$(\eta-4)$	0	0	0	0	1	1
φ_{23}	0	0	0	1	1	0	0	0	0	$(\eta-4)$	0	0	1	0	1
φ_{24}	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	$(\eta-4)$	0	1	1	0
φ_{25}	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	$(\eta-4)$	0	1	1
φ_{30}	0	0	0	0	0	0	1	1	0	1	1	0	$(\eta-4)$	0	0
φ_{31}	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	1	1	0	$(\eta-4)$	0
φ_{32}	0	0	0	0	0	0	1	0	1	1	0	1	0	0	$(\eta-4)$

Wir transformieren nach (17):

$$\varphi^{1,(K)} = \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{q=0}^5 \varepsilon_6^{Kq} \varphi_{1q}, \quad K = 0, 1, 2, 3, 4, 5,$$

$$\varphi^{2,(K)} = \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{q=0}^5 \varepsilon_6^{Kq} \varphi_{2q}, \quad K = 0, 1, 2, 3, 4, 5,$$

$$\varphi^{3,(K)} = \frac{1}{\sqrt{3}} \sum_{q=0}^3 \varepsilon_6^{Kq} \varphi_{3q}, \quad K = 0, 2, 4.$$

Die Spiegelungseigenschaften der neuen Funktionen sind:

$$\begin{aligned} \sim \varphi^{1,(0)} &= \varphi^{1,(0)}, & \sim \varphi^{2,(0)} &= \varphi^{2,(0)}, & \sim \varphi^{3,(0)} &= \varphi^{3,(0)}, \\ \sim \varphi^{1,(1)} &= \varepsilon_6^4 \varphi^{1,(5)}, & \sim \varphi^{2,(1)} &= \varepsilon_6^3 \varphi^{2,(5)}, & \sim \varphi^{3,(2)} &= \varphi^{3,(4)}, \\ \sim \varphi^{1,(2)} &= \varepsilon_6^2 \varphi^{1,(4)}, & \sim \varphi^{2,(2)} &= \varphi^{2,(4)}, & & \\ \sim \varphi^{1,(3)} &= \varphi^{1,(3)}, & \sim \varphi^{2,(3)} &= \varepsilon_6^3 \varphi^{2,(3)}, & & \end{aligned}$$

wie sich leicht aus den Spiegelungseigenschaften der Funktionen φ_{jq} ergibt.

Durch die Transformation zerfällt die Matrix in Teilmatrizen nach Werten von K . Die Matrizen, welche zu K und $6-K$ gehören, sind transponierte Matrizen und haben jeweils dieselben Eigenwerte mit konjugiert komplexen Eigenfunktionen. Es genügt deshalb, die Matrizen für die Werte $K = 0, 1, 2, 3$ hinzuschreiben. Diese werden:

Zu $K = 0$:	$\varphi^{1,(0)}$	$\varphi^{2,(0)}$	$\varphi^{3,(0)}$
$\varphi^{1,(0)}$	$(\eta - 2)$	2	0
$\varphi^{2,(0)}$	2	$(\eta - 4)$	$2\sqrt{2}$
$\varphi^{3,(0)}$	0	$2\sqrt{2}$	$(\eta - 4)$

Zu $K = 1$:	$\varphi^{1,(1)}$	$\varphi^{2,(1)}$	
$\varphi^{1,(1)}$	$(\eta - 2)$	$(1 + \varepsilon_6^1)$	
$\varphi^{2,(1)}$	$(1 + \varepsilon_6^{-1})$	$(\eta - 4)$	
Zu $K = 2$:	$\varphi^{1,(2)}$	$\varphi^{2,(2)}$	$\varphi^{3,(2)}$
$\varphi^{1,(2)}$	$(\eta - 2)$	$(1 + \varepsilon_6^2)$	0
$\varphi^{2,(2)}$	$(1 + \varepsilon_6^{-2})$	$(\eta - 4)$	$\sqrt{2} (1 + \varepsilon_6^2)$
$\varphi^{3,(1)}$	0	$\sqrt{2} (1 + \varepsilon_6^{-2})$	$(\eta - 4)$
Zu $K = 3$:	$\varphi^{1,(3)}$	$\varphi^{2,(3)}$	
$\varphi^{1,(3)}$	$(\eta - 2)$	0	
$\varphi^{2,(3)}$	0	$(\eta - 4)$	

Als Eigenwerte und Termcharaktere ergeben sich:

Eigenwerte	Termcharakter	Eigenwerte	Termcharakter
$\eta = 0$	$(3 \varepsilon_6^0 +)$	$\eta = 3$	$(2 \varepsilon_6^3, \varepsilon_6^{-3})$
$\eta = 5 + \sqrt{5}$ (neu)	$(1 \varepsilon_6^0 +)$	$\eta = \frac{7}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{17}$ (neu)	$(1 \varepsilon_6^3, \varepsilon_6^{-3})$
$\eta = 5 - \sqrt{5}$ (neu)	$(1 \varepsilon_6^0 +)$	$\eta = \frac{7}{2} - \frac{1}{2} \sqrt{17}$ (neu)	$(1 \varepsilon_6^3, \varepsilon_6^{-3})$
$\eta = 1$	$(2 \varepsilon_6^1, \varepsilon_6^{-1})$	$\eta = 2$ (neu)	$(1 \varepsilon_6^3 +)$
$\eta = 5$ (neu)	$(1 \varepsilon_6^1, \varepsilon_6^{-1})$	$\eta = 4$	$(2 \varepsilon_6^3 -)$

Die Werte von s ergeben sich daraus, daß alle neu auftretenden Eigenwerte zu $s = 1$ gehören müssen. Der (+)- oder (-)-Charakter der Terme ergibt sich leicht aus den angegebenen Spiegelungseigenschaften der transformierten Funktionen.

Es bleibt noch die Aufstellung und Lösung des Säkularproblems für $\sigma = 0$. Wir teilen die hierzu gehörigen Slaterfunktionen in vier Gruppen $j = 1, 2, 3, 4$:

$$\begin{aligned}
 \varphi_{10} &= \varphi_{\beta\beta\beta\alpha\alpha\alpha}, & \varphi_{11} &= \varphi_{\alpha\beta\beta\beta\alpha\alpha}, & \dots, & \varphi_{15} &= \varphi_{\beta\beta\alpha\alpha\alpha\beta}, \\
 \varphi_{20} &= \varphi_{\beta\beta\alpha\beta\alpha\alpha}, & \varphi_{21} &= \varphi_{\alpha\beta\beta\alpha\beta\alpha}, & \dots, & \varphi_{25} &= \varphi_{\beta\beta\alpha\beta\alpha\beta}, \\
 \varphi_{30} &= \varphi_{\alpha\alpha\beta\alpha\beta\beta}, & \varphi_{31} &= \varphi_{\beta\alpha\alpha\beta\alpha\beta}, & \dots, & \varphi_{35} &= \varphi_{\alpha\beta\alpha\beta\beta\alpha}, \\
 \varphi_{41} &= \varphi_{\beta\alpha\beta\alpha\beta\alpha}, & \varphi_{42} &= \varphi_{\alpha\beta\alpha\beta\alpha\beta}.
 \end{aligned}$$

Diese Funktionen haben folgende Spiegelungseigenschaften:

$$\begin{aligned}
 \sim \varphi_{10} &= \varphi_{13}, & \sim \varphi_{20} &= \varphi_{30}, & \sim \varphi_{41} &= \varphi_{42}, \\
 \sim \varphi_{11} &= \varphi_{12}, & \sim \varphi_{21} &= \varphi_{35}, \\
 \sim \varphi_{14} &= \varphi_{15}, & \sim \varphi_{32} &= \varphi_{34}, \\
 & & \sim \varphi_{33} &= \varphi_{33}, \\
 & & \sim \varphi_{24} &= \varphi_{32}, \\
 & & \sim \varphi_{35} &= \varphi_{31},
 \end{aligned}$$

Die Matrix des Säkularproblems wird nach (7):

	φ_{10}	φ_{11}	φ_{12}	φ_{13}	φ_{14}	φ_{16}	φ_{20}	φ_{21}	φ_{22}	φ_{23}	φ_{24}	φ_{25}	φ_{30}	φ_{31}	φ_{32}	φ_{33}	φ_{34}	φ_{35}	φ_{41}	φ_{42}	
φ_{10}	$(\eta-2)$	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0
φ_{11}	0	$(\eta-2)$	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0
φ_{12}	0	0	$(\eta-2)$	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0
φ_{13}	0	0	0	$(\eta-2)$	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
φ_{14}	0	0	0	0	$(\eta-2)$	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0
φ_{15}	0	0	0	0	0	$(\eta-2)$	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0
φ_{20}	1	0	0	0	0	0	$(\eta-4)$	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	0	0	1
φ_{21}	0	1	0	0	0	0	0	$(\eta-4)$	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	1	0	0
φ_{22}	0	0	1	0	0	0	0	0	$(\eta-4)$	0	0	0	1	0	0	0	1	0	0	0	1
φ_{23}	0	0	0	1	0	0	0	0	0	$(\eta-4)$	0	0	0	1	0	0	0	1	1	0	0
φ_{24}	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	$(\eta-4)$	0	1	0	1	0	0	0	0	0	1
φ_{25}	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	$(\eta-4)$	0	1	0	1	0	0	1	0	0
φ_{30}	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	1	0	$(\eta-4)$	0	0	0	0	0	1	0	0
φ_{31}	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	1	0	$(\eta-4)$	0	0	0	0	0	1	0
φ_{32}	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0	1	0	0	0	$(\eta-4)$	0	0	0	1	0	0
φ_{33}	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	1	0	0	0	$(\eta-4)$	0	0	0	1	0
φ_{34}	0	1	0	0	0	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	$(\eta-4)$	0	1	0	0
φ_{35}	0	0	1	0	0	0	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
φ_{41}	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	1	1	0	1	0	1	0	$(\eta-6)$	0	0
φ_{42}	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	1	0	0	1	0	1	0	1	0	$(\eta-6)$	0

Wir transformieren nach (17):

$$\left. \begin{aligned} \varphi^{1,(K)} &= \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{q=0}^5 \varepsilon_6^{Kq} \varphi_{1q}, \\ \varphi^{2,(K)} &= \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{q=0}^5 \varepsilon_6^{Kq} \varphi_{2q}, \\ \varphi^{3,(K)} &= \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{q=0}^5 \varepsilon_6^{Kq} \varphi_{3q}, \\ \varphi^{4,(K)} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{q=0}^2 \varepsilon_6^{Kq} \varphi_{4q}, \end{aligned} \right\} K = 0, 1, 2, 3, 4, 5.$$

$$K = 0, 3.$$

Die Spiegelungseigenschaften der neuen Funktionen sind:

$$\begin{aligned} \sim \varphi^{1,(0)} &= \varphi^{1,(0)}, & \sim \varphi^{2,(0)} &= \varphi^{3,(0)}, & \sim \varphi^{4,(0)} &= \varphi^{4,(0)}, \\ \sim \varphi^{1,(1)} &= \varepsilon_6^3 \varphi^{1,(5)}, & \sim \varphi^{2,(1)} &= \varphi^{3,(5)}, & \sim \varphi^{4,(3)} &= \varepsilon_6^3 \varphi^{4,(3)}, \\ \sim \varphi^{1,(2)} &= \varphi^{1,(4)}, & \sim \varphi^{2,(2)} &= \varphi^{3,(4)}, & & \\ \sim \varphi^{1,(3)} &= \varepsilon_6^3 \varphi^{1,(3)}, & \sim \varphi^{2,(3)} &= \varphi^{3,(3)}, & & \\ & & \sim \varphi^{2,(4)} &= \varphi^{3,(2)}, & & \\ & & \sim \varphi^{2,(5)} &= \varphi^{3,(1)}, & & \end{aligned}$$

wie sich aus denjenigen der φ_{jq} ergibt. ($\varepsilon_6^3 = -1$.)

Durch die Transformation zerfällt die Matrix in Teilmatrizen, die zu den Werten $K = 0, 1, \dots, 5$ gehören. Die Matrizen, welche zu K und $n - K$ gehören, sind transponierte Matrizen mit gleichen Eigenwerten und konjugiert komplexen Eigenfunktionen. Es genügt wieder, die Matrizen für $K = 0, 1, 2, 3$ hinzuschreiben. Für $K = 0$ und $K = 3$ können wir hier durch Ausnutzung der Spiegelungssymmetrie noch einen etwas weiter gehenden Zerfall erreichen. Führen wir nämlich an Stelle von $\varphi^{2,(0)}$ und $\varphi^{3,(0)}$ ein:

$$\frac{\varphi^{2,(0)} + \varphi^{3,(0)}}{\sqrt{2}} \quad \text{und} \quad \frac{\varphi^{2,(0)} - \varphi^{3,(0)}}{\sqrt{2}},$$

und an Stelle von $\varphi^{2,(3)}$ und $\varphi^{3,(3)}$:

$$\frac{\varphi^{2,(3)} + \varphi^{3,(3)}}{\sqrt{2}} \quad \text{und} \quad \frac{\varphi^{2,(3)} - \varphi^{3,(3)}}{\sqrt{2}},$$

so sind diese Funktionen für das + -Zeichen spiegelungssymmetrisch und für das - -Zeichen antisymmetrisch. Da der Energieoperator spiegelungssymmetrisch ist, so müssen die Matrixelemente in bezug auf eine (+)-Funktion und eine (-)-Funktion verschwinden. Für den Fall $K = 0$ haben die noch übrigen Funktionen $\varphi^{1,(0)}$, $\varphi^{4,(0)}$ die (+)-Eigenschaft. Es

verschwinden also alle mit der Funktion $\frac{\varphi^{2,(0)} - \varphi^{3,(0)}}{\sqrt{2}}$ gebildeten Matrixelemente, außer dem Diagonalelement. Ähnlich haben im Falle $K = 3$ die noch übrigen Funktionen $\varphi^{1,(3)}$, $\varphi^{4,(3)}$ die (—)-Eigenschaft. Es verschwinden also alle mit der Funktion $\frac{\varphi^{2,(3)} + \varphi^{3,(3)}}{\sqrt{2}}$ gebildeten Matrixelemente außer dem Diagonalelement.

Die Matrizen werden:

Zu $K = 0$:	$\frac{\varphi^{2,(0)} - \varphi^{3,(0)}}{\sqrt{2}}$	$\frac{\varphi^{2,(0)} + \varphi^{3,(0)}}{\sqrt{2}}$	$\varphi^{1,(0)}$	$\varphi^{4,(0)}$
$\frac{\varphi^{2,(0)} - \varphi^{3,(0)}}{\sqrt{2}}$	$(\eta - 6)$	0	0	0
$\frac{\varphi^{2,(0)} + \varphi^{3,(0)}}{\sqrt{2}}$	0	$(\eta - 2)$	$\sqrt{2}$	$\sqrt{6}$
$\varphi^{1,(0)}$	0	$\sqrt{2}$	$(\eta - 2)$	0
$\varphi^{4,(0)}$	0	$\sqrt{6}$	0	$(\eta - 6)$

Zu $K = 1$:	$\varphi^{1,(1)}$	$\varphi^{2,(1)}$	$\varphi^{3,(1)}$
$\varphi^{1,(1)}$	$(\eta - 2)$	1	-1
$\varphi^{2,(1)}$	1	$(\eta - 4)$	-1
$\varphi^{3,(1)}$	-1	-1	$(\eta - 4)$

Zu $K = 2$:	$\varphi^{1,(2)}$	$\varphi^{2,(2)}$	$\varphi^{3,(2)}$
$\varphi^{1,(2)}$	$(\eta - 2)$	1	1
$\varphi^{2,(2)}$	1	$(\eta - 4)$	-1
$\varphi^{3,(2)}$	1	-1	$(\eta - 4)$

Zu $K = 3$:	$\frac{\varphi^{2,(3)} + \varphi^{3,(3)}}{\sqrt{2}}$	$\frac{\varphi^{2,(3)} - \varphi^{3,(3)}}{\sqrt{2}}$	$\varphi^{1,(3)}$	$\varphi^{4,(3)}$
$\frac{\varphi^{2,(3)} + \varphi^{3,(3)}}{\sqrt{2}}$	$(\eta - 2)$	0	0	0
$\frac{\varphi^{2,(3)} - \varphi^{3,(3)}}{\sqrt{2}}$	0	$(\eta - 6)$	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{6}$
$\varphi^{1,(3)}$	0	$\sqrt{2}$	$(\eta - 2)$	0
$\varphi^{4,(3)}$	0	$-\sqrt{6}$	0	$(\eta - 6)$

Als Eigenwerte und Eigenfunktionen ergeben sich (die Eigenfunktionen sind nicht normiert):

Eigenwert	Eigenfunktion	Termcharakter	\mathcal{AW}
$= 0$	$\varphi^1, (0) + \varphi^2, (0) + \varphi^3, (0) + \varphi^4, (0)$	$(3 \varepsilon_6^0 +) \equiv 3 \varepsilon_6^0 +$	$6 J_0 - 6 J$
$= 5 + \sqrt{5}$	$\frac{\varphi^2, (0) + \varphi^3, (0)}{\sqrt{2}} - \frac{\sqrt{2}}{3 + \sqrt{5}} \varphi^1, (0) - \frac{\sqrt{6}}{-1 + \sqrt{5}} \varphi^4, (0)$	$(1 \varepsilon_6^0 +) \equiv 1 \varepsilon_6^0 +$	$6 J_0 + 1, 24$
$= 5 - \sqrt{5}$	$\frac{\varphi^2, (0) + \varphi^3, (0)}{\sqrt{2}} - \frac{\sqrt{2}}{3 - \sqrt{5}} \varphi^1, (0) - \frac{\sqrt{6}}{1 + \sqrt{5}} \varphi^4, (0)$	$(1 \varepsilon_6^0 +) \equiv (1 \varepsilon_6^0 +)$	$6 J_0 - 3, 24$
$= 6$ (neu)	$\frac{\varphi^2, (0) - \varphi^3, (0)}{\sqrt{2}}$	$(0 \varepsilon_6^0 -) \equiv 0 \varepsilon_6^0 -$	$6 J_0$
$= 1$	$\left\{ \begin{array}{l} 2 \varphi^1, (1) + \varphi^2, (1) - \varphi^3, (1) \\ 2 \varphi^1, (5) + \varphi^2, (5) - \varphi^3, (5) \end{array} \right\}$	$(2 \varepsilon_6^1, \varepsilon_6^{-1}) \equiv 2 \varepsilon_6^2, \varepsilon_6^{-2}$	$6 J_0 - 5 J$
$= 5$	$\left\{ \begin{array}{l} \varphi^2, (1) + \varphi^3, (1) \\ \varphi^2, (5) + \varphi^3, (5) \end{array} \right\}$	$(1 \varepsilon_6^1, \varepsilon_6^{-1}) \equiv 1 \varepsilon_6^2, \varepsilon_6^{-2}$	$6 J_0 - J$
$= 4$ (neu)	$\left\{ \begin{array}{l} \varphi^1, (1) - \varphi^2, (1) + \varphi^3, (1) \\ \varphi^1, (5) - \varphi^2, (5) + \varphi^3, (5) \end{array} \right\}$	$(0 \varepsilon_6^1, \varepsilon_6^{-1}) \equiv 0 \varepsilon_6^2, \varepsilon_6^{-2}$	$6 J_0 - 2 J$
$= 3$	$\left\{ \begin{array}{l} \varphi^2, (2) + \varphi^3, (2) \\ \varphi^2, (4) + \varphi^3, (4) \end{array} \right\}$	$(2 \varepsilon_6^2, \varepsilon_6^{-2}) \equiv 2 \varepsilon_6^1, \varepsilon_6^{-1}$	$6 J - 3 J_0$
$= \frac{7}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{17}$	$\left\{ \begin{array}{l} \varphi^1, (2) - \frac{5 + \sqrt{17}}{1 + \sqrt{17}} (\varphi^2, (2) + \varphi^3, (2)) \\ \varphi^1, (4) - \frac{5 + \sqrt{17}}{1 + \sqrt{17}} (\varphi^2, (4) + \varphi^3, (4)) \end{array} \right\}$	$(1 \varepsilon_6^2, \varepsilon_6^{-2}) \equiv 1 \varepsilon_6^1, \varepsilon_6^{-1}$	$6 J_0 - 0, 44 J$
$= \frac{7}{2} - \frac{1}{2} \sqrt{17}$	$\left\{ \begin{array}{l} \varphi^1, (2) - \frac{5 - \sqrt{17}}{1 - \sqrt{17}} (\varphi^2, (2) + \varphi^3, (2)) \\ \varphi^1, (4) - \frac{5 - \sqrt{17}}{1 - \sqrt{17}} (\varphi^2, (4) + \varphi^3, (4)) \end{array} \right\}$	$(1 \varepsilon_6^2, \varepsilon_6^{-2}) \equiv 1 \varepsilon_6^1, \varepsilon_6^{-1}$	$6 J_0 - 4, 56 J$
$= 2$	$\varphi^2, (3) + \varphi^3, (3)$	$(1 \varepsilon_6^2 +) \equiv 1 \varepsilon_6^0 -$	$6 J_0 - 4 J$
$= 4$	$\frac{\varphi^2, (3) - \varphi^3, (3)}{\sqrt{2}} + \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi^1, (3) - \frac{\sqrt{6}}{2} \varphi^4, (3)$	$(2 \varepsilon_6^2 -) \equiv 2 \varepsilon_6^0 +$	$6 J_0 - 2 J$
$= 5 + \sqrt{13}$ (neu)	$\frac{\varphi^2, (3) - \varphi^3, (3)}{\sqrt{2}} - \frac{\sqrt{2}}{3 + \sqrt{13}} \varphi^1, (3) + \frac{\sqrt{6}}{-1 + \sqrt{13}} \varphi^4, (3)$	$(0 \varepsilon_6^2 -) \equiv 0 \varepsilon_6^0 +$	$6 J_0 + 2, 6 J$
$= 5 - \sqrt{13}$ (neu)	$\frac{\varphi^2, (3) - \varphi^3, (3)}{\sqrt{2}} - \frac{\sqrt{2}}{3 - \sqrt{13}} \varphi^1, (3) + \frac{\sqrt{6}}{-1 - \sqrt{13}} \varphi^4, (3)$	$(0 \varepsilon_6^2 -) \equiv 0 \varepsilon_6^0 +$	$6 J_0 - 4, 6 J$

Der Übergang von den eingeklammerten zu den nichteingeklammerten Termcharakteren ergibt sich nach (25b), (31).

Der tiefste Energiewert gehört zu $\eta = 5 + \sqrt{13} = 8,6$. Er ist ein $0 \varepsilon_6^0$ +-Term. Die Wechselwirkungsenergie im Grundzustand ist

$$\Delta W = 6 J_0 + 2,6 J.$$

Diese Arbeit wurde im Institut für theoretische Physik der Universität Leipzig begonnen und in Stuttgart zu Ende geführt. Den Herren Professoren F. Hund und besonders W. Heisenberg bin ich für wertvolle Diskussionen und Förderung bei der quantentheoretischen Seite der Arbeit zu Dank verpflichtet; meinem Bruder W. Hückel für solche in chemischen Fragen. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft habe ich für ein Forschungsstipendium zu danken, das meinen Aufenthalt in Leipzig ermöglichte.

Stuttgart, Institut für theoretische Physik, April 1931.

Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem.

II. Quantentheorie der induzierten Polaritäten.

Von **Erich Hückel** in Stuttgart.

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 19. August 1931.)

Auf Grund der in der ersten Mitteilung diskutierten Elektronenstruktur des Benzols wird für einfache Fälle eine quantentheoretische Begründung für das chemische Verhalten substituierter Benzole gegeben. Dabei ergeben sich gewisse Abweichungen von dem zur Erfassung der hierbei geltenden Regeln durch Vorländer u. a. aufgestellten Schema. Die quantentheoretische Behandlung beruht auf einer Störungsrechnung für die Ladungsverteilung der Elektronen in substituierten Benzolen.

1. Einleitung und Problemstellung. Nachdem in der ersten Mitteilung¹⁾ die Elektronenkonfiguration des Benzols und verwandter Ringverbindungen quantentheoretisch untersucht wurde, soll auf Grund der dort entwickelten Theorie der Elektronenstruktur des Benzols in der vorliegenden zweiten Mitteilung das Verhalten substituierter Benzole bei chemischen Reaktionen untersucht werden.

Die Untersuchung der Elektronenkonfiguration des Benzols lieferte als hauptsächlichstes Ergebnis die besondere Bedeutung der Zahl 6 nicht paarweise in Einfachbindungen unterzubringender ($[p]_h$)-Elektronen; für 6 solche Elektronen liegt im Grundzustand eine Art abgeschlossene Elektronengruppe vor, die mit dem aromatischen Charakter in Zusammenhang gebracht wurde. In I wurde bereits darauf hingewiesen, daß dieses Ergebnis allein nicht völlig befriedigend wäre, wenn es nicht gelänge, auf

¹⁾ E. Hückel, Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem. I. Die Elektronenkonfiguration des Benzols und verwandter Verbindungen. ZS. f. Phys. **70**, 204, 1931. Im folgenden als I zitiert; Formeln und Figuren aus I werden durch den Zusatz I gekennzeichnet.

Berichtigung zu I. ZS. f. Phys. **70**, 204, 1931.

S. 204, zweitletzte Zeile lies: $[C_5H_5]-K^+$ statt $[C_6H_5]-K^+$.

S. 230, letzte Zeile (Anmerkung) lies: „gerades n “ statt „ungerades n “.

S. 245, fünfte Zeile lies: $\chi^{-2}(5)$ statt $\chi^{-1}(5)$.

S. 250. In der Fig. 3 sind zwei Versehen unterlaufen. Auf der linken Seite der Figur fehlt ein zweiter aus 00112 hervorgegangener Term $\frac{1}{2}\epsilon^2, \epsilon^{-2}$; auf der rechten Seite muß es heißen: $\frac{1}{2}\epsilon^0 +$ statt $\frac{3}{2}\epsilon^0 +$; dieser Term ist mit dem Term $\frac{1}{2}\epsilon^0 +$ auf der linken Seite zu verbinden.

S. 258, zweite Zeile lies: $[C_7H_7]^-$ -Ion statt C_7H_8 -Ion.

S. 265. In Gleichung (42), zweite Zeile lies: α statt a .

S. 278, zweite Zeile der Tabelle lies: $\frac{1}{2}\epsilon_6^0 +$ statt $\frac{3}{2}\epsilon_6^0 +$.

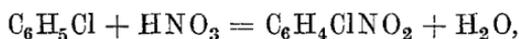
S. 281, unten: lies φ_{40} statt φ_{41} , φ_{41} statt φ_{42} ; desgl. in der Matrix auf S. 282.

Grund der erhaltenen Elektronenstruktur Besonderheiten im chemischen Verhalten des Benzols zu deuten, für welche bisher eine befriedigende theoretische Deutung nicht gegeben werden konnte. Solche Besonderheiten zeigen sich im chemischen Verhalten substituierter Benzole.

Wir beginnen mit einer kurzen Zusammenstellung der hauptsächlichsten hier in Frage kommenden experimentellen Tatsachen — wobei wir uns auf die einfachsten Fälle beschränken — und der Deutung, die für sie insbesondere von Vorländer¹⁾ gegeben wurde. Eine ähnliche, aber mehr ins einzelne gehende und teilweise abweichende Deutung der gleich zu besprechenden Tatsachen wurde von Lapworth²⁾, Kermack und Robinson³⁾ versucht. Wir wollen uns aber im folgenden auf eine Besprechung der Vorländerschen Deutung beschränken, da die von den anderen genannten Autoren versuchte Deutung eine Reihe von Hilfsvorstellungen und -hypothesen benutzt, deren Bedeutung und Berechtigung nicht immer klar ersichtlich ist, während bei Vorländer ein sehr einfaches Schema zugrunde liegt, das den einfachen Fällen weitgehend gerecht wird. Auf die Abänderungen an diesem einfachen Schema, zu welchen die quantentheoretische Behandlung führt, und welche, wie wir sehen werden, gewisse bisher vorliegende Schwierigkeiten zu beseitigen scheinen, werden wir nach der Durchführung der quantentheoretischen Behandlung des Problems einzugehen haben.

Bei den in Rede stehenden Tatsachen handelt es sich in den einfachsten Fällen um folgendes⁴⁾:

Es ist bekannt, daß bei Reaktionen an monosubstituierten Benzolen, wie beispielsweise bei der Nitrierung des Monochlorbenzols:



die verschiedenen möglichen Reaktionsprodukte, nämlich o-, m-, p-Monochlornitrobenzol nicht in gleicher Menge entstehen. D. h. die Reaktion verläuft in den Stellungen 2 und 6, 3 und 5, 4 zum Cl mit verschiedener Geschwindigkeit. Im angeführten Beispiel entsteht die m-Verbindung überhaupt nicht in meßbarer Menge, sondern nur das o- und p-Produkt. Im Falle der Nitrierung des Toluols $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ entsteht zwar ein geringer Prozentsatz der m-, aber doch sehr überwiegend die o- und p-Verbindung. Bei der Bromierung des Toluols entsteht die m-Verbindung nicht in meß-

1) D. Vorländer, Ber. d. D. Chem. Ges. **52**, 263, 1919; **58**, 1893, 1925.

2) A. Lapworth, Journ. Chem. Soc. London **121**, 416, 1922.

3) W. O. Kermack u. R. Robinson, ebenda **121**, 427, 1922.

4) Eine kurze und übersichtliche Darstellung siehe bei W. Hückel, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, Bd. II, S. 252ff., Leipzig 1931.

barer Menge. Man sagt deshalb, daß Cl und CH_3 in o- und p-Stellung „dirigieren“. Zwischen der Stärke der „dirigierenden Wirkung“ verschiedener in gleichem Sinne dirigierender Substituierter bestehen quantitative Unterschiede, die nicht nur vom Substituenten, sondern auch von der betrachteten Reaktion abhängen. Während Cl und CH_3 in o- und p-Stellung dirigieren, dirigieren andere Substituenten, z. B. NO_2 , COOH in m-Stellung. D. h. bei der Nitrierung, Halogénierung usw. z. B. des Nitrobenzols entsteht überwiegend die m-Verbindung. Es gilt als Regel, daß u. a. Substituenten, welche eine Doppelbindung an dem dem C-Atom des Ringes benachbarten Atom tragen, in m-Stellung dirigieren.

Dieses eigentümliche Verhalten war schon recht lange bekannt [insbesondere durch die Untersuchungen von Holleman¹⁾]. Vorländer²⁾ war der erste, welcher auf Grund eines sehr einfachen Bildes die Deutung zu geben versuchte. Er nannte diese Deutung die „Theorie der elektrischen Gegensätze“. Vorländer knüpfte dabei an die alte, von Berzelius herrührende dualistische Vorstellung von der Valenz an. Hiernach sollen zwei Atome um so fester zusammenhalten, je mehr sich ihre entgegengesetzten Ladungen, die ihre Bindung bewirken, ausgleichen, d. h. je geringer der Ladungsgegensatz ist, der in der Bindung bestehen bleibt. Ist beispielsweise an das Benzol das negative Chlor gebunden, so soll das mit ihm verbundene C-Atom positiv sein, die diesem benachbarten C-Atome negativ usw., so daß, da der Wasserstoff positiven Charakter hat, der Ladungscharakter der Atome im Chlorbenzol durch das folgende Schema gegeben sein soll:

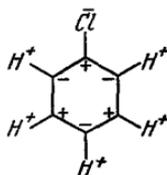


Fig. 1.

Entsprechend diesem Bilde hat Lapworth seiner Theorie den Namen „Theorie der induzierten alternierenden Polaritäten“ gegeben, da durch den Substituenten ein „alternierender“ Ladungscharakter der Ringatome „induziert“ wird.

Durch das negative Cl wird also im Vergleich mit dem nichtsubstituierten Benzol der Ladungsgegensatz zwischen den C-Atomen und den an sie ge-

¹⁾ Zitate siehe weiter unten.

²⁾ D. Vorländer, l. c.

bundenen H-Atomen in o- und p-Stellung verstärkt, in m-Stellung vermindert. Da ein erhöhter Ladungsgegensatz eine Lockerung der Bindung bewirken soll¹⁾ (und umgekehrt), so wird die Loslösung der H-Atome in o- und p-Stellung erleichtert, in m-Stellung erschwert. Ein negativer Substituent dirigiert also in o- und p-Stellung. Die Größe der elektrischen Gegensätze an einer Bindung veranschaulichte Vorländer durch die Länge der Valenzstriche, also:

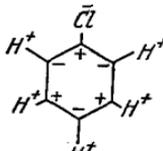


Fig. 2.

Es ist klar — wie auch Vorländer selbst betont —, daß diese Längen kein quantitatives Maß für die dirigierende Wirkung abgeben können, da diese von der betrachteten Reaktion nicht unabhängig ist. (Über das quantitative Maß der dirigierenden Wirkung siehe weiter unten.)

Die einleuchtendste Begründung dafür, daß der Ladungscharakter des Substituenten für die dirigierende Wirkung maßgebend ist, gibt der Vergleich der Substitution bei aromatischen Aminen und bei den ihnen entsprechenden Salzen²⁾. In den Aminen ist der Stickstoff als negativ, im Ammoniumsalz hingegen als positiv anzusehen:

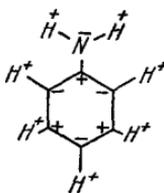


Fig. 3.

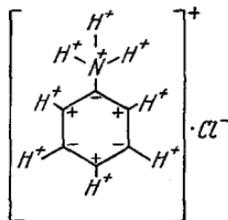


Fig. 4.

¹⁾ Diese Vorstellung bereitet Schwierigkeiten; man würde eigentlich eher erwarten, daß ein Hinzufügen negativer Ladung (hier in o- und p-) am C-Atom infolge der elektrostatischen Wirkung das positive H-Atom *fester* bindet. Wir werden in der Tat sehen, daß in diesem Punkte die Vorländersche Deutung abzuändern ist, indem die durch das Cl-Atom an den C-Atomen „induzierten“ Ladungen gerade die umgekehrten Vorzeichen wie bei Vorländer annehmen. Aus diesem Grunde ziehen wir es vor, nicht von einer Theorie „der elektrischen Gegensätze“, sondern „der induzierten Polaritäten“ zu sprechen. Warum wir hierbei den Zusatz „alternierend“ fortlassen, wird aus dem quantentheoretischen Resultat deutlich werden.

²⁾ Vgl. hierzu: D. Vorländer u. E. Siebert, Ber. d. D. Chem. Ges. **52**, 283, 1919.

In der Tat dirigiert die NH_2 -Gruppe nach o-, p-, die NH_3^+ -Gruppe nach m-, wie es das Vorländersche Bild voraussehen läßt. Auf Grund der Vorländerschen Vorstellungen erscheint auch eine besondere Regel für die dirigierende Wirkung von Substituenten mit Doppelbindung an dem dem C-Atom benachbarten Atom unnötig. Denn in allen bekannten Fällen dieser Art ist das unmittelbar an den Ring gebundene Atom als positiv anzusehen¹⁾, muß also nach m- dirigieren, beispielsweise:

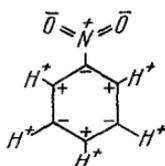


Fig. 5.

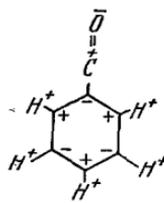


Fig. 6.

Die bisher gegebene Darstellung gibt natürlich kein quantitatives Maß für die „Stärke der dirigierenden Wirkungen“. Diese ist für einen bestimmten Substituenten und für eine bestimmte Reaktion zunächst zu messen durch den Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten (G. K.) der Reaktion für die o-, m-, p-Stellungen im Vergleich mit der G. K. derselben Reaktion für das nicht substituierte Benzol. Dabei hat man bei diesem Vergleich selbstverständlich zu berücksichtigen, daß es beim Benzol 6 gleichwertige Stellen für die Reaktion gibt, bei einem monosubstituierten Benzol aber je 2 gleichwertige o- und m-Stellungen und nur 1 p-Stellung. Man hat daher die gemessenen G. K. durch die Zahl der gleichwertigen Stellungen zu dividieren, um vergleichbare G. K. zu erhalten.

Das so eingeführte Maß für die dirigierende Wirkung eines bestimmten Substituenten bei einer bestimmten Reaktion ist aber noch willkürlich, da die G. K. von der Temperatur abhängen. Es ist daher notwendig, ein von der Temperatur unabhängiges Maß einzuführen. Dies wird dadurch ermöglicht, daß innerhalb der in Betracht kommenden Temperaturbereiche die Temperaturabhängigkeit der G. K. (K) sich durch die bekannte Formel

$$K = \alpha \cdot e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (1)$$

¹⁾ Damit ist allerdings noch nicht gesagt, daß es „positiver“ als das H-Atom im Benzol ist, was erst die dirigierende Wirkung voraussehen ließe. Von vornherein kann man daher über die dirigierende Wirkung hier eigentlich nichts wissen. Diese Schwierigkeit bleibt auch bei unserer quantentheoretischen Deutung bestehen.

darstellen läßt. [α „Aktionskonstante“ (A. K.) Q „Aktivierungswärme“ (A. W.) R Gaskonstante; T absolute Temperatur]. Man hat also einmal die (auf gleiche Zahl der Reaktionsstellen reduzierten) A. K. und zweitens die A. W. für die Reaktion in o, m, p mit den Werten von α , Q für dieselbe Reaktion am Benzol zu vergleichen. Leider ist das experimentelle Material, welches diesen Anforderungen in bezug auf eine quantitative Messung der dirigierenden Wirkungen genügt, noch recht dürftig. Insbesondere liegen unseres Wissens bisher noch in keinem Falle für ein und dieselbe Reaktion am Benzol und an monosubstituierten Benzolen Messungen der G. K. in Abhängigkeit von T vor. Auf das vorliegende Material gehen wir bei der Diskussion der quantentheoretischen Resultate ein; für diese Diskussion behalten wir uns auch die Besprechung der Schwierigkeiten vor, welche die bisherige Deutung enthält, sowie das Eingehen auf das Verhalten disubstituierter Benzole.

2. *Durchführung der quantentheoretischen Behandlung des Problems.* Wir übernehmen von der Vorländerschen Deutung die Vorstellung, daß durch die Einführung eines Substituenten die Ladungsverteilung im Benzolring verändert wird und diese Veränderung auf die Bindungsfestigkeit der H-Atome einwirkt. Die quantentheoretische Berechnung dieser durch die Einwirkung der Substituenten hervorgerufenen Änderung der Ladungsverteilung ist die Hauptaufgabe dieses Abschnitts.

Da die substituierten Benzole den aromatischen Charakter beibehalten, so sehen wir die Einwirkung des Substituenten auf die Ladungsverteilung im Ring als Störung an. Die Wirkung dieser Störung wird vor allem auf die Ladungsverteilung der 6 nicht paarweise in Einfachbindungen unterzubringenden Elektronen von Einfluß sein, da diese am lockersten gebunden sind. Die Berechtigung dieser Voraussetzung ergibt sich auch daraus, daß die Erscheinung der dirigierenden Wirkung eines Substituenten in gesättigten Ringsystemen nicht bekannt ist.

Wir denken uns deshalb, wie in I, zunächst das substituierte Benzol von den 6 genannten Elektronen befreit und behandeln diese 6 Elektronen im Potentialfeld des übrigbleibenden, durch Einfachbindungen verbundenen „Gerüsts“. Dieses Potentialfeld wird aber von dem Potentialfeld des Benzols abweichen, da das C-Atom, an welchem substituiert ist — wir wollen es im folgenden als das C_0 -Atom bezeichnen — vor den übrigen C-Atomen ausgezeichnet ist. Ist das am C_0 -Atom substituierte Atom etwa negativ (d. h. negativer als das H im Benzol; Beispiel Cl), so wird die Potentialmulde bei C_0 gegenüber dem Falle beim Benzol vertieft, da die Ladungsverteilung der C-Cl-Bindungselektronen gegenüber derjenigen

der C—H-Bindung vom C_0 -Atom zum Cl-Atom hin deformiert ist, wie auch in dem Vorhandensein eines elektrischen Moments der C—Cl-Bindung, welches sein negative Ende beim Cl hat, zum Ausdruck kommt.

Wir wollen weiter voraussetzen, daß wir von einer bei der Substitution eintretenden Änderung der Anordnung der Ringatome (Verzerrung des Ringes) absehen können, indem wir die Störung der Ladungsverteilung der 6 Elektronen für den undeformierten Ring berechnen und die dieser Störung entsprechenden Verzerrungskräfte als klein ansehen. Die Berücksichtigung der Verzerrung dürfte wohl für die energetischen Verhältnisse, nicht aber für die Symmetrie der gestörten Ladungsverteilung von Bedeutung sein.

Wir halten also an der Anordnung der C-Atome in einem ebenen regulären Sechseck fest und untersuchen den Einfluß, welchen das Vorhandensein eines Substituenten bei C_0 auf die Ladungsverteilung der genannten 6 Elektronen hat¹⁾. Hierzu setzen wir das Potential $U(r_i, z_i, \varphi_i)$ (r, z, φ Zylinderkoordinaten) für das i -te der 6 Elektronen im Felde des Gerüsts und der übrigen Elektronen („Hartreepotential“) an als Summe des ungestörten Potentials $V(r_i, z_i, \varphi_i)$ im Benzol und eines vom Substituenten bei C_0 herrührenden Störungspotentials $A_0(r_i, z_i, \varphi_i)$:

$$U(r_i, z_i, \varphi_i) = V(r_i, z_i, \varphi_i) + A_0(r_i, z_i, \varphi_i), \quad (2)$$

oder kurz

$$U(x_i) = V(x_i) + A_0(x_i). \quad (2a)$$

Dabei hat $V(x_i)$ zyklische Symmetrie, während die Störung $A_0(x_i)$ merkliche Werte nur in der Umgebung von C_0 hat. A_0 ist dort < 0 für negative, > 0 für positive Substituenten, da ein negativer Substituent eine Vertiefung der Potentialmulde bei C_0 bewirkt (und umgekehrt). Das gesamte Potential ist

$$U(x_1, \dots, x_6) = \sum_{i=1}^6 U(x_i) = \sum_{i=1}^6 V(x_i) + \sum_{i=1}^6 A_0(x_i) \quad (2b)$$

oder kurz

$$U = V + A_0. \quad (2c)$$

Der Einfluß der Störung A_0 auf Eigenwerte und Eigenfunktionen ist nach den bekannten, von Schrödinger entwickelten Methoden zu behandeln. Da der Grundzustand, dessen Störung wir untersuchen wollen, nicht

¹⁾ Der Leser, dem die quantentheoretischen Methoden ungeläufig sind und der daher den nachfolgenden Berechnungen nicht folgen kann, möge sich mit der Kenntnissnahme des Resultats (22) begnügen. Die bei der Berechnung gemachten Vereinfachungen kommen bei der Diskussion des Resultats nochmals zur Sprache. — Wir betonen aber, daß der Kern der Theorie gerade in der quantentheoretischen Behandlung des Problems liegt.

entartet ist (siehe I), so gelten für den gestörten Eigenwert W^* und die gestörte Eigenfunktion ψ^* des Grundzustandes die Formeln:

$$W^* = W + \int A_0 \psi \bar{\psi} d\tau + \sum'_t \frac{|\int A_0 \psi \bar{\psi}_t d\tau|^2}{W - W_t} + \dots \quad (3)$$

$$\psi^* = \psi + \sum'_t \frac{\int A_0 \psi \bar{\psi}_t d\tau}{W - W_t} \psi_t + \dots; \quad (3a)$$

dabei bedeutet W , ψ Eigenwert bzw. Eigenfunktion des ungestörten Grundzustandes, W_t , ψ_t diejenigen aller höheren ungestörten Zustände und $\int \dots d\tau$ Summation über die Spinvariablen und Integration über die Ortskoordinaten aller 6 Elektronen. \sum'_t bedeutet Summation über alle

Zustände t mit Ausnahme des Grundzustandes. Die Störung des Eigenwertes ist für uns ohne Interesse, da die zu behandelnde Reaktionsfähigkeit an den verschiedenen Stellen mit dem Energieinhalt nichts zu tun hat. Hingegen interessiert uns die gestörte Ladungsverteilung, deren Einwirkung auf die C—H-Bindungen wir für deren verschiedene Reaktionsfähigkeit verantwortlich machen. Die gestörte räumliche Ladungsdichte $\rho^*(x)$ ergibt sich aus ψ^* nach bekannten Regeln zu:

$$\rho^*(x) = \sum_{i=1}^6 \rho^*(x_i) = -e \sum_{i=1}^6 \int \psi^* \bar{\psi}^* d\tau'_i = -6e \int \psi^* \bar{\psi}^* d\tau'; \quad (4)$$

hierin ist $-e$ die Ladung des Elektrons; $\int \dots d\tau'_i$ bedeutet Summation über die Spinvariablen *aller* 6 Elektronen und Integration über die Ortskoordinaten aller 6 Elektronen bis auf diejenigen des i -ten; $d\tau'$ entsprechend bis auf die Ortskoordinaten irgendeines der 6 Elektronen. (Jedes Elektron trägt zu $\rho^*(x)$ gleichviel bei.) Setzen wir:

$$\frac{\int A_0 \psi \bar{\psi}_t d\tau}{W - W_t} = b_t, \quad (5)$$

also

$$\psi^* = \psi + \sum'_t b_t \psi_t, \quad (5a)$$

so wird nach (4), wenn wir Glieder von zweiter Ordnung in den b_t als klein vernachlässigen, die Störung $\Delta \rho$ der Ladungsdichte der 6 Elektronen:

$$\left. \begin{aligned} \Delta \rho = \rho^* - \rho &= -e \sum_{i=1}^6 \sum'_t \int [\bar{b}_t \psi \bar{\psi}_t + b_t \bar{\psi} \psi_t] d\tau'_i \\ &= -6e \sum'_t \int [\bar{b}_t \psi \bar{\psi}_t + b_t \bar{\psi} \psi_t] d\tau'; \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

dabei ist

$$\begin{aligned} \varrho &= -e \sum_{i=1}^6 \int \psi \bar{\psi} d\tau_i, \\ &= -6e \int \psi \bar{\psi} d\tau \end{aligned}$$

die Ladungsdichte der 6 Elektronen im ungestörten Grundzustand (des Benzols).

Es sind nun die Koeffizienten b_i [vgl. (5)], sowie die Integrale $\int \psi \bar{\psi}_i d\tau_i$ zu berechnen, um $\Delta \varrho$ als Funktion der Koordinaten zu erhalten. Für diese Berechnung könnten wir zunächst entweder die nach der „ersten“ oder die nach der „zweiten“ Methode erhaltenen Eigenwerte und Eigenfunktionen

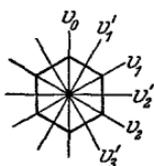


Fig. 7. Symmetrie des Beitrages eines $0\varepsilon^0+$ -Terms zu $\Delta \varrho$.

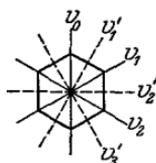


Fig. 8. Symmetrie des Beitrages eines $0\varepsilon^3+$ -Terms zu $\Delta \varrho$.

benutzen (vgl. I, insbesondere I, Fig. 4). In beiden Fällen wird die Berechnung wesentlich dadurch vereinfacht, daß von den Summengliedern t wegen der Symmetrieeigenschaften der ψ_t und der Störung A_0 eine große Anzahl verschwinden.

Zunächst verschwinden alle diejenigen Matrixelemente b_t , welche mit Eigenfunktionen ψ_t gebildet werden, zu denen ein resultierender Spin $s \neq 0$ gehört. Denn bei Vernachlässigung magnetischer Kräfte kombinieren Eigenfunktionen mit verschiedenen s nicht miteinander und der Grundzustand hat $s = 0$ (siehe I, Fig. 4).

Da ferner die Störung A_0 — zum mindesten für einatomige Substituenten — Spiegelungssymmetrie in bezug auf die Ebene v_0 senkrecht zum Ring durch die Atome C_0 und C_3 hat:

$$A_0(\varphi) = A_0(-\varphi) \quad (\varphi \text{ von } C_0 \text{ aus gezählt}) \quad (7)$$

und die Eigenfunktion des Grundzustandes $[0\varepsilon^0+]$ spiegelungssymmetrisch in bezug auf v_0 ist, so verschwinden alle diejenigen b_t , welche mit solchen ψ_t gebildet werden, die spiegelungsantisymmetrisch in bezug auf v_0 sind. Das heißt *erstens*: Von den Termen $0\varepsilon^0$, $0\varepsilon^3$, die einfach sind und reelle Eigenfunktionen haben, liefern nur solche mit $+$ -Charakter von 0 verschiedene b_t . Ihre Beiträge zu $\Delta \varrho$ haben die räumlichen Symmetrien $[\varepsilon^0+]^2 = \varepsilon^3+$ bzw. $[\varepsilon^0+][\varepsilon^3+] = \varepsilon^3+$. Das heißt ein $0\varepsilon^0+$ -Term liefert einen Beitrag zu $\Delta \varrho$,

der für alle Atome gleich und spiegelungssymmetrisch in bezug auf alle Ebenen v durch gegenüberliegende Atome sowie in bezug auf alle Ebenen v' durch die Mitten gegenüberliegender Seiten ist. Ein $0 \varepsilon^3 +$ -Term liefert einen Beitrag zu $\Delta \rho$, der von Atom zu Atom sein Vorzeichen wechselt, in bezug auf die Ebenen v symmetrisch und in bezug auf die v' antisymmetrisch ist¹⁾. Die Beiträge eines $\varepsilon^0 +$ - bzw. $\varepsilon^3 +$ -Terms haben also die durch die Fig. 7 bzw. 8 veranschaulichten Symmetrien. Ausgezogene bzw. gestrichelte Linien bedeuten Ebenen, in bezug auf welche der Beitrag zu $\Delta \rho$ spiegelungssymmetrisch bzw. -antisymmetrisch ist.

Zweitens: Für die zweifach entarteten Terme $0 \varepsilon^1, \varepsilon^{-1}, 0 \varepsilon^2, \varepsilon^{-2}$ läßt sich nach den Ausführungen in I stets eine in bezug auf v_0 spiegelungssymmetrische und eine -antisymmetrische Linearkombination bilden.

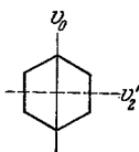


Fig. 9. Symmetrie des Beitrages eines $0 \varepsilon^1, \varepsilon^{-1}$ -Terms zu $\Delta \rho$.

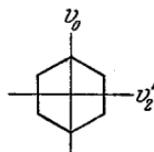


Fig. 10. Symmetrie des Beitrages eines $0 \varepsilon^2, \varepsilon^{-2}$ -Terms zu $\Delta \rho$.

Nach dem oben Gesagten liefert jeweils nur die erstere einen Beitrag zu $\Delta \rho$. Für einen $0 \varepsilon^1, \varepsilon^{-1}$ -Term ist dieser symmetrisch in bezug auf v_0 und antisymmetrisch in bezug auf v'_2 ²⁾. Für einen $0 \varepsilon^2, \varepsilon^{-2}$ -Term ist der Beitrag zu $\Delta \rho$ symmetrisch in bezug auf v_0 und v'_2 . Die Symmetrien sind in den Fig. 9 und 10 veranschaulicht.

Berechnet man zunächst $\Delta \rho$ mit Hilfe der nach der „ersten Methode“ erhaltenen Eigenwerte und Eigenfunktionen, so hat man nur 2 Terme, die einen Beitrag zu $\Delta \rho$ liefern, nämlich $0 \varepsilon^2, \varepsilon^{-2}$ und $0 \varepsilon^0 +$ (siehe I, Fig. 4, rechts). Sie liefern nach Fig. 7 und 10 zusammen ein $\Delta \rho$, welches die Symmetrie der Fig. 10 hat. Das aber würde heißen, daß die in o- und m-Stellung befindlichen Atome (1, 2 in unserer Zählung) gleiche Störung der Ladungsverteilung aufweisen, während das in p-Stellung befindliche

1) Nach I, (27), (28) ist ja: $S'_1 = C \cdot S_0$ (S_m Spiegelung an der Ebene durch die Atome m und $m+3$; S'_m Spiegelung an der Ebene durch die Seitenmitten zwischen den Atomen m und $m-1$, $m+n/2$ und $m+n/2-1$; C zyklische Vertauschung der Atome: $C \psi^K = \varepsilon^K \psi^K$).

2) Ist die Linearkombination $\alpha \psi_{\varepsilon 1} + \beta \psi_{\varepsilon -1}$ der zum gleichen Eigenwert gehörigen Funktionen $\psi_{\varepsilon 1}, \psi_{\varepsilon -1}$ symmetrisch in bezug auf v_0 , so gilt nach I, (27), (28): $S'_2 (\alpha \psi_{\varepsilon 1} + \beta \psi_{\varepsilon -1}) = C^3 S_0 (\alpha \psi_{\varepsilon 1} + \beta \psi_{\varepsilon -1}) = -(\alpha \psi_{\varepsilon 1} + \beta \psi_{\varepsilon -1})$, woraus die Behauptung leicht folgt. Entsprechend zeigt man die Symmetrieeigenschaft des Beitrags von $0 \varepsilon^2, \varepsilon^{-2}$.

Atom (3) dieselbe Störung wie das Atom 0 hätte und sich von den o- und m-Atomen unterscheiden würde. Das steht mit dem experimentellen Verhalten im Widerspruch, wonach o und p annähernd gleichwertig sind, während m in seinem Verhalten herausfällt.

Es wurde nun bereits in I diskutiert, daß die erste Methode, welche die sogenannten „polaren Zustände“ (im Sinne von Slater) nicht berücksichtigt, nur einen Teil aller derjenigen Terme liefert, welche durch die Wechselwirkung der in den tiefsten nicht durch die „Gerüstelektronen“ besetzten $[p]_h$ -Zuständen befindlichen 6 Elektronen entstehen. Außerdem ließ nur die „zweite Methode“ die besondere Bedeutung der Zahl 6 solcher Elektronen erkennen. Wir sehen nun auch hier, daß die erste Methode offenbar keine den wirklichen Verhältnissen entsprechende Näherungsmethode ist.

Wir legen daher weiter die *zweite Methode*, welche alle durch die genannte Wechselwirkung entstehenden Terme liefert, zur Berechnung von ΔQ zugrunde. Natürlich liefert auch sie nicht alle Terme, welche bei Vorhandensein der Störung mit dem Grundterm kombinieren, denn es gibt noch höhere Terme, die nicht durch die $[p]_h$ -Zustände angenähert werden können. Da diese aber bedeutend höher liegen werden, werden wir sie vernachlässigen können. Wir wollen sogar noch weiter gehen und nur diejenigen Terme berücksichtigen, welche durch einfache Anregung des Grundzustandes entstehen, d. h. durch Anregung eines Elektrons aus einem χ^1 in einem χ^2 oder χ^3 -Zustand (vgl. I, S. 240 ff); denn einer doppelten oder mehrfachen Anregung wird eine bedeutend höhere Anregungsenergie $W_i - W_0$ entsprechen, so daß der Einfluß dieser Zustände klein sein wird. Dann haben wir nur die Terme zu betrachten, welche aus den Besetzungen 001112 und 001113 entstehen (vgl. I, Fig. 4, links). Von diesen kombinieren bei Vorhandensein der Störung durch den Substituenten nur die folgenden mit dem Grundzustand $0 \varepsilon^0 +$:

$$\left. \begin{array}{l} 0 \varepsilon^1, \varepsilon^{-1}, 0 \varepsilon^3 + \text{(entstanden aus 001112),} \\ 0 \varepsilon^2, \varepsilon^{-2} \quad \quad \quad \text{(entstanden aus 001113).} \end{array} \right\} \quad (8)$$

Die gesamte Störung ΔQ setzt sich also unter Vernachlässigung mehrfach angeregter Zustände aus Beiträgen zusammen, die einzeln genommen die Symmetrien der Fig. 9, 8, 10 haben.

Diese Beiträge sind zu berechnen. Hierzu legen wir die Eigenfunktionen und Eigenwerte zugrunde, wie sie sich nach der in I diskutierten zweiten Methode ergeben. Wie dort ausgeführt, tragen wir der Wechselwirkung zwischen den Elektronen im Sinne der Hartreeschen Methode Rechnung,

vernachlässigen aber die Austauschwirkungen; d. h. wir sehen aus derselben Besetzung entstehende Terme als energetisch nicht voneinander verschieden an. Ferner können wir das Hartreepotential für die Besetzungen 001111, 001112, 001113 als nahe gleich ansehen. Dann werden nach der Energieformel [vgl. I, (35), (35a)]:

$$W^k = W_0 - \alpha - 2\beta \cos \frac{2\pi k}{6} \quad (9)$$

die Energienenner $W - W_t$ für die aus 001112 entstehenden Zustände $0 \varepsilon^1, \varepsilon^{-1}, 0 \varepsilon^3 +$ gleich der Energiedifferenz zwischen einem $k = 1$ - und einem $k = 2$ -Zustand:

$$W - W_t = -2\beta \quad \text{für } 0 \varepsilon^1, \varepsilon^{-1}, 0 \varepsilon^3 + \quad (10)$$

und für den aus 001113 entstandenen $0 \varepsilon^2, \varepsilon^{-2}$ -Zustand gleich der Energiedifferenz zwischen einem $k = 1$ - und einem $k = 3$ -Zustand:

$$W - W_t = -3\beta \quad \text{für } 0 \varepsilon^2, \varepsilon^{-2}. \quad (11)$$

Mit diesen Energienennern haben wir zunächst die b_t für die drei Zustände zu berechnen, die wir durch die Indizes I, II, III unterscheiden:

$$b_I \quad \text{für} \quad \psi_I \equiv \psi_{0 \varepsilon^0 +} \quad (12a)$$

gehörig zum $0 \varepsilon^3_+$ -Term;

$$b_{II} \quad \text{für} \quad \psi_{II} \equiv \psi_{0 \varepsilon^1, \varepsilon^{-1} +}, \quad (12b)$$

gehörig zur in bezug auf v_0 spiegelungssymmetrischen Linearkombination ψ_{II} der Eigenfunktionen des $0 \varepsilon^1, \varepsilon^{-1}$ -Terms;

$$b_{III} \quad \text{für} \quad \psi_{III} \equiv \psi_{0 \varepsilon^2, \varepsilon^{-2} +}, \quad (12c)$$

entsprechend für den $0 \varepsilon^2, \varepsilon^{-2}$ -Term.

Für die von den Energienennern freien Koeffizienten schreiben wir:

$$a_t = \int A_0 \psi \bar{\psi}_t d\tau = b_t [W - W_t], \quad (13)$$

also

$$\left. \begin{aligned} a_I &= \int A_0 \psi \bar{\psi}_I d\tau, \\ a_{II} &= \int A_0 \psi \bar{\psi}_{II} d\tau, \\ a_{III} &= \int A_0 \psi \bar{\psi}_{III} d\tau. \end{aligned} \right\} \quad (13a)$$

Die Berechnung von a_I, a_{II}, a_{III} ist im Anhang durchgeführt; sind [vgl. I, (36)]

$$\left. \begin{aligned} x^k &= \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{f=0}^5 \varepsilon^{fk} \psi \left(r, z, \varphi - \frac{2\pi}{n} f \right) = \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{f=0}^5 \varepsilon^{fk} \psi_f(x); \\ k &= 0, \pm 1, \pm 2, 3; \quad \varepsilon = e^{\frac{2\pi i}{6}} \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

die zu den Zahlen k gehörigen Funktionen, so ergibt sich [Formeln (A 12), (A 13), (A 14) des Anhangs] zunächst:

$$\left. \begin{aligned} a_{\text{I}} &= \int A_0(x) [\chi^1(x) \chi^2(x) + \chi^{-1}(x) \chi^{-2}(x)] dx, \\ a_{\text{II}} &= \int A_0(x) [\chi^1(x) \chi^{-2}(x) + \chi^{-1}(x) \chi^2(x)] dx, \\ a_{\text{III}} &= \int A_0(x) [\chi^1(x) \chi^3(x) + \chi^{-1}(x) \chi^3(x)] dx. \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

Nun wird nach (14):

$$\chi^k(x) \chi^{k'}(x) = \frac{1}{6} \sum_{f=0}^5 \sum_{g=0}^5 \varepsilon^{fk+gk'} \psi_f(x) \psi_g(x). \quad (16)$$

$A_0(x)$ hat seine größten Beträge in der Nähe des Atoms C_0 . Der Hauptbeitrag zum Integral rührt also in allen drei Fällen von der Umgebung des Atoms C_0 her. Daher werden von den Doppelsummen (16) hauptsächlich diejenigen Glieder etwas zu den a beitragen, welche ψ_0^2 und $\psi_0 \psi_1 \cdot \psi_0 \psi_5$ enthalten. Hiervon sind aber die Beiträge der Glieder mit $\psi_0 \psi_1$, $\psi_0 \psi_5$ wieder klein gegen das Glied mit ψ_0^2 , weil ψ_1 und ψ_5 in der Nähe des Atoms C_0 schon stark abgeklungen sind. Wir können deshalb näherungsweise in allen drei Fällen alle Produkte $\psi_f(x) \psi_g(x)$ bis auf $\psi_0^2(x)$ vernachlässigen und erhalten dann:

$$a_{\text{I}} = a_{\text{II}} = a_{\text{III}} = \frac{1}{3} \int A_0(x) \psi_0^2(x) dx = \frac{1}{3} a; \quad (17)$$

$$a = \int A_0(x) \psi_0^2(x) dx. \quad (17a)$$

a mißt die potentielle Energie der ungestörten Ladungsverteilung eines beim Atom C_0 befindlichen $[p]_h$ -Elektrons, dessen Wechselwirkung mit den Feldern der Nachbaratome aufgehoben gedacht ist, im Felde der dort befindlichen Störung A_0 . Hiermit wird also nach (10), (12 a), 12 b) und (13):

$$b_{\text{I}} = b_{\text{II}} = -\frac{a}{3} \cdot \frac{1}{2\beta}, \quad (18a)$$

und nach (11), (12 c), (13):

$$b_{\text{III}} = -\frac{a}{3} \cdot \frac{1}{3\beta}. \quad (18b)$$

Mit diesen Koeffizienten ist nach (6) die Störung $\Delta \rho$ der Ladungsverteilung zu berechnen; man erhält:

$$\Delta \rho = 6e \frac{a}{3\beta} \left[\frac{1}{2} \int [\psi \bar{\psi}_{\text{I}} + \bar{\psi} \psi_{\text{I}}] d\tau' + \frac{1}{2} \int [\psi \bar{\psi}_{\text{II}} + \bar{\psi} \psi_{\text{II}}] d\tau' + \frac{1}{3} \int (\psi \bar{\psi}_{\text{III}} + \bar{\psi} \psi_{\text{III}}) d\tau' \right]. \quad (19)$$

Die Berechnung der Integrale ist im Anhang durchgeführt; sie liefert zunächst nach (A 18, 19, 20):

$$P_I = \int [\psi \bar{\psi}_I + \bar{\psi} \psi_I] d\tau = \frac{1}{3} \{ \chi^1(x) \chi^2(x) + \chi^{-1}(x) \chi^{-2}(x) \}, \quad (20a)$$

$$P_{II} = \int [\psi \bar{\psi}_{II} + \bar{\psi} \psi_{II}] d\tau = \frac{1}{3} \{ \chi^1(x) \chi^{-2}(x) + \chi^{-1}(x) \chi^2(x) \}; \quad (20b)$$

$$P_{III} = \int [\psi \bar{\psi}_{III} + \bar{\psi} \psi_{III}] d\tau = \frac{1}{3} \{ \chi^1(x) \chi^3(x) + \chi^{-1}(x) \chi^3(x) \}. \quad (20c)$$

Setzen wir hierin (16) ein und berücksichtigen als Hauptglieder in (16) nur die in den $\psi_f(x)$ quadratischen Glieder, so kommt:

$$P_I = \frac{1}{18} \sum_{f=0}^5 (\varepsilon^{3f} + \varepsilon^{-3f}) \psi_f^2(x);$$

$$P_{II} = \frac{1}{18} \sum_{f=0}^5 (\varepsilon^f + \varepsilon^{-f}) \psi_f^2(x);$$

$$P_{III} = \frac{1}{18} \sum_{f=0}^5 (\varepsilon^{2f} + \varepsilon^{-2f}) \psi_f^2(x);$$

und dies in (19) eingesetzt ergibt:

$$\Delta \varrho(x) = \frac{ea}{54\beta} \left[3 \sum_{f=0}^5 (\varepsilon^{3f} + \varepsilon^{-3f}) \psi_f^2(x) + 3 \sum_{f=0}^5 (\varepsilon^f + \varepsilon^{-f}) \psi_f^2(x) + 2 \sum_{f=0}^5 (\varepsilon^{2f} + \varepsilon^{-2f}) \psi_f^2(x) \right]; \quad (21)$$

oder wenn wir statt den ε -Potenzen den \cos einführen:

$$\Delta \varrho(x) = \frac{ea}{54\beta} \sum_{f=0}^5 \left\{ 6 \cos \pi f + 6 \cos \frac{\pi}{3} f + 4 \cos \frac{2\pi}{3} f \right\} \psi_f^2(x). \quad (22)$$

Maßgebend für die absolute Größe der Störung $\Delta \varrho$ ist das Verhältnis a/β . Dabei ist a ein Maß für die Störungsenergie eines $[p]_h$ -Elektrons im Felde der Störung (des Substituenten), und β hängt von dem Übereinandergreifen der Potentialfelder und Eigenfunktionen bei benachbarten Atomen ab [vgl. I, (35a)]¹⁾.

Die Beiträge, welche die drei \cos -Ausdrücke unter der Summe in Einheiten $\frac{ea}{54} \psi_f^2(x)$ an den Stellen der verschiedenen Atome f liefern, sowie

¹⁾ Für den Leser, welcher die Ableitung dieser Formel nicht hat folgen können, sei zum Verständnis nochmals bemerkt: $\Delta \varrho$ ist die zusätzliche Ladungsdichte, welche durch den bei C_0 befindlichen Substituenten im Ringe reduziert wird; $f = 0, 1 \dots 5$ zählt die Atome längs des Ringes und $\psi_f^2(x)$ ist näherungsweise die Ladungsdichte beim Atom f für das ungestörte Benzol. — e ist die Ladung des Elektrons.

ihre Summen, sind in der folgenden Tabelle angegeben. Dabei ist eine doppelte Zählung der Atome angegeben; einmal so wie wir dies hier taten, von 0 bis 5, das andere Mal, wie in der Chemie üblich, von 1 bis 6. In ersterer Zählung ist also beim Atom 0, in letzterer beim Atom 1 substituiert.

Beiträge zu $\Delta \varphi$ als Vielfaches von $\frac{ea}{54\beta} \psi_f^2(x)$ an den Stellen f der Atome	$f = 0$	1	2	3	4	5	Zählung wie hier Zählung wie in d. Chemie üblich
	$f + 1 = 1$	2	3	4	5	6	
Herrührend von $6 \cdot \cos \pi f$. . .	+ 6	- 6	+ 6	- 6	+ 6	- 6	
„ „ $6 \cdot \cos \frac{\pi}{3} f$. . .	+ 6	+ 3	- 3	- 6	- 3	+ 3	
„ „ $4 \cos 2 \frac{\pi}{3} f$. . .	+ 4	- 2	- 2	+ 4	- 2	- 2	
$\Delta \varphi$ als Vielfaches von $\frac{ea}{54\beta} \psi_f^2(x)$	+ 16	- 5	+ 1	- 8	+ 1	- 5	

Nach den einleitenden Überlegungen dieses Abschnitts (siehe S. 316) ist die Störung A_0 positiv für positive (Beispiel NO_2) und negativ für negative (Beispiel Cl) Substituenten; nach (17a) gilt daher dasselbe für a . Mithin wird in den beiden Fällen die Störung der Ladungsverteilung der 6 $[p]_h$ -Elektronen längs des Ringes durch die beiden Bilder der Fig. 11 und 12 veranschaulicht. Die angeschriebenen Zahlen sind dabei Verhältniszahlen, die jeweils mit $\frac{e|a|}{54\beta} \psi_f^2$ zu multiplizieren sind.

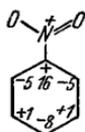


Fig. 11.

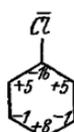


Fig. 12.

Die Störung der Ladungsverteilung der 6 $[p]_h$ -Elektronen hat also überall gerade das umgekehrte Vorzeichen wie in den Vorländerschen Bildern. Es ist beispielsweise im $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ die negative Ladung in o und p gegenüber dem Benzol erhöht, in m vermindert. Das heißt die Elektronen werden von dem C-Atom, an welchem substituiert ist, sowie etwas von dem m-C-Atom nach den o- und p-C-Atomen „fortgedrückt“.

3. Diskussion der theoretischen Ergebnisse an Hand der experimentellen Materials. a) Substitutionsreaktionen an monosubstituierten Benzolen. Bei

der Diskussion beschränken wir uns auf die Ergebnisse solcher Versuche, bei denen quantitative Messungen der Reaktionsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Temperatur vorliegen, da, wie im 1. Abschnitt ausgeführt, nur aus solchen Versuchen sich quantitative Aussagen über die „dirigierenden Wirkungen“ verschiedener Substituenten machen lassen. Das experimentelle Material, welches diesen Anforderungen genügt, ist nicht eben umfangreich. Insbesondere ist unseres Wissens bisher keine einzige Reaktion sowohl am Benzol als an monosubstituierten Benzolen in dieser Weise untersucht worden. Dagegen sind in einigen Fällen die Verhältnisse der G. K. für o-, m-, p-Substitution in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt worden. Es handelt sich hier um Versuche von Holleman¹⁾ und Mitarbeitern über die Nitrierung von Toluol²⁾, Chlorbenzol³⁾, Brombenzol⁴⁾, Jodbenzol⁵⁾, der Benzoesäure⁶⁾ sowie des Benzoesäuremethyl-esters⁷⁾; ferner von van der Laan über die Bromierung des Toluols⁸⁾. Bei diesen Versuchen wurden für verschiedene Reaktionstemperaturen die Mengenverhältnisse, in welchen die isomeren Substitutionsprodukte (o, m, p) entstehen, mit Hilfe des Schmelzdiagramms bestimmt. Diese Verhältnisse geben zugleich die Verhältnisse der G. K., welche jedoch, da es zwei o-, m-, aber nur eine p-Stellung gibt, zum Vergleich auf eine Stelle bezogen werden müssen. Die experimentellen Daten ergeben, daß die Logarithmen dieser Verhältnisse praktisch temperaturunabhängig sind; das bedeutet nach (1), daß die „Aktionskonstanten“ α für o-, m-, p-Substitution nur sehr wenig voneinander verschieden sein können. Dann aber ist es möglich, aus den Verhältnissen der G. K. die Differenzen der Aktivierungswärmen Q für o-, m-, p-Substitution zu berechnen⁹⁾. In dieser Weise findet man für die Differenzen der Aktivierungswärmen (Q_o, Q_m, Q_p Aktivierungswärme für o-, m-, p-Substitution) in cal:

1) A. F. Holleman, Rec. Trav. Chim. **18**, 267, 1899 u. später.

2) Ebenda **28**, 408, 1909.

3) Ebenda **19**, 188, 1900.

4) Ebenda **19**, 364, 1900.

5) Ebenda **20**, 352, 1901; **32**, 134, 1913.

6) Ebenda **18**, 283, 1899.

7) Ebenda **18**, 285, 1899.

8) F. H. van der Laan, Rec. Trav. Chim. **26**, 1, 1907.

9) Diese Art der Auswertung der Hollemanschen Versuche wurde von Scheffer vorgenommen. F. E. C. Scheffer, Versl. Akad. Wet. Amsterdam **21**, 1143, 1913; Proc. Acad. Wet. Amsterdam **15**, 1118, 1913; Scheffer u. Brandsma, Rec. Trav. Chim. **45**, 522, 1926. Die untenstehenden Angaben sind zum Teil neu berechnet; vgl. auch W. Hückel, Theoretische Grundlagen der organ. Chemie Bd. II, S. 253ff., Leipzig 1931.



	Toluol $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	Chlorbenzol $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	Brombenzol $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	Jodbenzol $\text{C}_6\text{H}_5\text{J}$	Benzoësäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	Benzoësäure- methylester $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_3$
$Q_o - Q_p$	135	825	647	560	Die p-Verbindung entsteht nicht in meßbarer Menge	
$Q_m - Q_o$	1490	Die m-Verbindung entsteht nicht in meßbarer Menge			— 800	— 500
$Q_m - Q_p$	1625					

Bromierung des Toluols: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + \text{Br}_2 = \text{C}_6\text{H}_4\text{BrCH}_3 + \text{HBr}$
 $: Q_o - Q_p = 658 \text{ cal.}$ Die m-Verbindung entsteht nicht in meßbarer Menge.

Man ersieht hieraus, daß CH_3 und die Halogene in o- und p-Stellung dirigieren, wobei aber durchweg in p- leichter als in o-Stellung substituiert wird ($Q_o - Q_p > 0!$). Der Unterschied nimmt in der Reihenfolge CH_3 , J, Br, Cl zu; er hängt, wie der Vergleich zwischen der Nitrierung und Bromierung des Toluols zeigt, stark von der betrachteten Reaktion ab. Im Gegensatz hierzu dirigieren COOH und COOCH_3 vorwiegend in m-Stellung; es entsteht die o-Verbindung nur in geringer, die p-Verbindung nicht in meßbarer Menge. Im allgemeinen gilt die Regel, daß ein und dieselbe Reaktion bei Vorhandensein eines in o-, p-Stellung dirigierenden Substituenten leichter vor sich geht, als bei Vorhandensein eines in m-Stellung dirigierenden Substituenten; und daß ferner im ersteren Falle eine erhöhte, im letzteren Falle eine wenig veränderte Reaktionsfähigkeit gegenüber derjenigen am nicht substituierten Benzol vorhanden ist. Doch können mangels experimentellen Materials, das die Aktivierungswärmen und Aktionskonstanten in den verschiedenen Fällen liefern sollte, quantitative Belege hierfür nicht gegeben werden.

Wir deuten auf Grund unserer Theorie den Einfluß eines Substituenten auf die Reaktionsfähigkeiten der in verschiedenen Stellungen befindlichen H-Atome durch die in den verschiedenen Stellungen verschiedene „induzierte“ Ladungsdichte der $[p]_h$ -Elektronen. Beispielsweise ist im $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ am o- und p-C-Atom Stellung gegenüber dem Benzol selbst ein Überschuß an positiver, am m-C-Atom ein geringer Überschuß an negativer Ladung vorhanden (vgl. Fig. 12). Infolge der Coulombschen Kräfte zwischen diesen Ladungsüberschüssen und dem positiven H-Kern überlagert sich daher über den räumlichen Potentialverlauf, welcher im Falle des Benzols die Arbeit angibt, um das H-Atom aus seiner normalen Lage zu entfernen, in o- und p-Stellung ein abstoßendes und in m-Stellung ein anziehendes Potential. Dadurch wird in o- und p-Stellung die Abtrennungsarbeit des H^+ erniedrigt und der Gleichgewichtsabstand CH erhöht werden, während

für die m-Stellung das umgekehrte gilt. Die Größe dieser Änderungen von Abtrennungsarbeit und Abstand wird dabei mit der Größe der durch den Substituenten hervorgerufenen Störung [gemessen durch a , vgl. (17a)] symbar sein. In der Reihe der Halogene wird man beispielsweise für die Größe der Störung Symbarie mit dem Dipolmoment der Halogenbenzole erwarten, also die Reihenfolge J, Br, Cl. Die Dipolmomente ($\mu \cdot 10^{18}$) sind¹⁾:

	$\mu \cdot 10^{18}$
C_6H_5J	1,30
C_6H_5Br	1,49--1,52
C_6H_5Cl	1,5--1,61

Es erscheint nun einleuchtend, daß die A. W. für ein und dieselbe Reaktion mit einem weniger fest gebundenen H-Atom kleiner ist als für diejenige mit einem fester gebundenen, wenn sich hierüber auch keine allgemeinen Aussagen machen lassen, da die A. W. auch vom anderen Reaktionspartner abhängt. Nach der Londonschen Theorie²⁾ sogenannter adiabatischer Reaktionen wird durch Abstandsvergrößerung der bei der Reaktion zu trennenden Atome der „Abstoßungswall“ zwischen diesen Atomen und dem dritten Reaktionspartner erniedrigt, was einer Verminderung der A. W. entspricht. Ohne auf den Reaktionsmechanismus näher einzugehen, wird man daher annehmen dürfen, daß Verminderung des Anziehungspotentials und damit Abstandsvergrößerung durch Überschuß an positiver Ladung Verkleinerung der A. W. bewirkt, und umgekehrt. Dann aber haben wir nach Fig. 12 für negative Substituenten (CH_3 , Halogene) gegenüber dem Benzol etwas erhöhte A. W. für m-, und erniedrigte A. W. für o- und p-Stellung zu erwarten; und zwar für p- stärker erniedrigte A. W. als für o-Stellung: $Q_o - Q_p > 0$. Letzteres trifft nach der obigen Übersicht durchweg zu. Im Falle der Halogene ist offenbar Q_m verglichen mit Q_o und Q_p so groß, daß die m-Verbindung nicht in meßbarer Menge entsteht. Für die Halogenide gilt ferner die nach dem obigen zu erwartende Reihenfolge der Unterschiede $Q_o - Q_p$. Beim Toluol, wo $Q_o - Q_p$ bei der Nitrierung bedeutend kleiner als für die Halogene ist, entsteht die m-Verbindung in geringer Menge; d. h. es ist offenbar $Q_m - Q_o$ und $Q_m - Q_p$ kleiner als

¹⁾ P. Debye, Polare Molekeln, Leipzig 1929. 2. Nachtrag zur Tabelle „Elektrische Momente“, 1931. Dort Angabe der Literatur.

²⁾ F. London in P. Debye, Probleme der modernen Physik (Sommerfeld-Festschrift), S. 104, Leipzig 1928; s. auch H. Eyring u. M. Polanyi, ZS. f. phys. Chem. (B) 12, 279, 1931.

bei den Halogenen. Angaben über die Änderung der A. W. gegenüber dem Benzol selbst lassen sich leider mangels experimenteller Daten nicht machen.

Für die positiven Substituenten COOH , COOCH_3 ist $Q_m - Q_o < 0$ und Q_p offenbar so groß, daß die p-Verbindung nicht in meßbarer Menge entsteht. Dieses Verhalten ist im Einklang mit der durch Fig. 11 gegebenen Ladungsverteilung.

Sowohl aus dem Experiment wie aus der Theorie ergibt sich ein deutlicher Unterschied zwischen o- und p-Stellung; und zwar liefert die Theorie diesen Unterschied im richtigen Sinne. Ferner ergibt die Theorie nur einen relativ kleinen Unterschied der m-Stellung gegenüber dem ungestörten Benzol. Da somit kein einfaches Alternieren stattfindet, ziehen wir es vor, von der Theorie der „induzierten Polaritäten“ anstatt der „induzierten alternierenden Polaritäten“ zu sprechen. Es ist auch bereits von den Chemikern erkannt worden, daß man mit einem rein alternierenden Effekt nicht auskommt, und man hat deshalb neben einem solchen noch einen besonderen „allgemeinen“ sowie einen besonderen „ortho“-Effekt angenommen. Eine solche Aufteilung in einzelne Effekte, die sich nicht voneinander trennen lassen, führte indessen nicht viel weiter¹⁾.

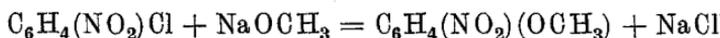
Wir halten es übrigens nicht für sicher, daß die Theorie für die relativ kleine Störung der m-Stellung das richtige Zeichen liefert; eine experimentelle Prüfung hierfür wäre durch Vergleich ein und derselben Reaktion am Benzol und an monosubstituierten Benzolen sehr erwünscht. *Allgemein möchten wir vor einer allzu schematischen Anwendung der durch die Fig. 11 bzw. 12 gegebenen Schemata warnen.* Denn ihre Ableitung enthält eine Reihe von Vereinfachungen, deren quantitativer Einfluß sich nicht ohne weiteres übersehen läßt. So haben wir bei der Störungsrechnung lediglich die — allerdings die größten Beiträge liefernden — einfach angeregten Zustände berücksichtigt, ferner die Energiewerte der angeregten Zustände unter Vernachlässigung des Elektronenaustausches und unter Annahme der Gültigkeit der Blochschen Formel (9) (tiefe Potentialmulden) berechnet und ferner bei der Berechnung der gestörten Ladungsverteilung das Übereinandergreifen der Eigenfunktionen bei benachbarten Atomen vernachlässigt. [$\psi_f(x) \psi_{f+1}(x)$ vernachlässigt neben $\psi_f^2(x)$ und $\psi_{f+1}^2(x)$]. Es ist durchaus möglich, ja sogar wahrscheinlich, daß infolge dieser Umstände das Resultat der Theorie in quantitativer Hinsicht nur roh richtig ist. Da jedoch das quantitative experimentelle Material sehr dürftig ist, scheint uns eine

¹⁾ Vgl. die Bemerkungen bei W. Hückel, l. c. S. 263, 264.

weitere Verfeinerung der Theorie *zurzeit* unangebracht. Die obige Diskussion aber dürfte gezeigt haben, daß im Falle monosubstituierter Benzole das charakteristische Verhalten, soweit es *zurzeit* bekannt ist, richtig erfaßt wird. Auch die oben erwähnte Regel über die erhöhte Reaktionsfähigkeit „negativ substituierter“ und die wenig veränderte „positiv substituierter“ Benzole ist mit der Theorie im Einklang. Denn für den ersten Fall ist die A. W. für o- und p- relativ stark vermindert, für m-Stellung relativ schwach erhöht; für den zweiten Fall aber für o- und p- relativ stark erhöht, für m-Stellung aber nur relativ schwach vermindert (wenn man in beiden Fällen gleiche Absolutwerte der Störung vergleicht).

b) *Die disubstituierten Benzole. Schlußbemerkungen.* Im Falle der disubstituierten Benzole (und erst recht der mehrfach substituierten) wird man vom Standpunkt der hier entwickelten Theorie von vornherein kompliziertere Verhältnisse erwarten müssen. Wäre die Störung des Ringes durch einen Substituenten unabhängig von der Anwesenheit anderer Substituenten, und würden sich die Substituenten nicht auch direkt beeinflussen, so lägen die Verhältnisse auch hier kaum komplizierter als bei den monosubstituierten Benzolen. Denn dann wäre die durch die beiden Substituenten hervorgerufene Störung der Ladungsverteilung gleich der Summe der Störungen, welche die Substituenten einzeln hervorrufen würden, wenigstens solange die Störung der Ladungsdichte klein gegen die ungestörte Ladungsdichte selbst ist [d. h. solange die Glieder zweiter Ordnung in den b_i gegen die in b_i linearen Glieder vernachlässigt werden können; vgl. (4), (5a), (6)]. In Wirklichkeit ist nun aber die durch einen Substituenten A hervorgerufene Störung nicht unabhängig von der durch den anderen Substituenten B hervorgerufenen Störung ($A =$ oder $\neq B$). Denn A und B beeinflussen die gesamte Ladungsverteilung; die von A hervorgerufene Störung wirkt auf B zurück und umgekehrt, so daß u. a. die Abstände der Atome A und B von den C-Atomen, an die sie gebunden sind, im disubstituierten Benzol von denen in den monosubstituierten Benzolen abweichen werden. Infolgedessen wird man die gesamte Störung der Ladungsverteilung nur in roher Annäherung durch Superposition der Störung eines mit A und eines mit B substituierten Benzols (in entsprechender Stellung) erhalten. *Schon aus diesem Grunde kann man keine strenge Gültigkeit der Vektoraddition von Dipolmomenten in disubstituierten Benzolen erwarten*, ganz abgesehen von einem etwa vorhandenen direkten Einfluß der Substituenten aufeinander und einer etwa stattfindenden Verzerrung des Ringes. Immerhin wird man versuchen dürfen, in allererster Annäherung die Störungen durch Superposition aus denjenigen

Störungen zu berechnen, die den monosubstituierten Benzolen entsprechen. Dann sollte man beispielsweise für die Reaktion¹⁾:



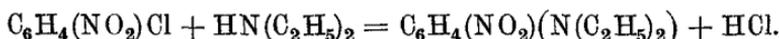
folgendes erwarten. Die „positive“ NO_2 -Gruppe induziert an der Stelle, wo das „negative“ Cl gebunden ist, einen Überschuß an negativer Ladung gegenüber der dort für das $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ vorhandenen Ladung, wenn das Cl in o- und p-, einen solchen an positiver Ladung, wenn es in m-Stellung zum NO_2 steht. Dementsprechend ist das negative Cl in o und p gelockert (und zwar in p stärker als in o) und in m etwas gefestigt. Im Einklang mit diesen Überlegungen lieferte das Experiment als Aktivierungswärmen und Aktionskonstanten für die Reaktion mit Cl in o:

$$Q_o = 23100, \quad \alpha_o = 8 \cdot 10^{11} \text{ min}^{-1},$$

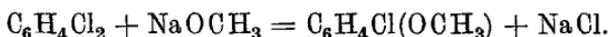
und in p:

$$Q_p = 22900, \quad \alpha_p = 2,5 \cdot 10^{12} \text{ min}^{-1},$$

während die Reaktion für Cl in m nicht stattfindet. Entsprechendes gilt für die Reaktion²⁾



Mit der Theorie steht ferner im Einklang, daß bei der Reaktion

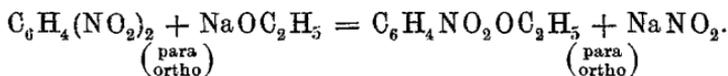


die Reaktion für m-Stellung am schnellsten und für p-Stellung am langsamsten verläuft. Als Verhältnisse für die Geschwindigkeitskonstanten (bei 175°C) fand Holleman³⁾:

$$K_{\text{meta}} : K_{\text{ortho}} : K_{\text{para}} = 4,44 : 3,55 : 1.$$

Die Temperaturabhängigkeit der G. K. ist hier leider nicht gemessen worden, so daß sich nicht erkennen läßt, wieweit für die Unterschiede der G. K. die Unterschiede der Aktionskonstanten und wieweit diejenigen der A. W. maßgebend sind.

Besondere Schwierigkeiten boten bei der bisherigen Deutung Fälle wie der folgende:



¹⁾ A. F. Holleman, u. W. J. de Mooy. Rec. Trav. Chim. **35**, 11, 1915.

²⁾ Dieselben, ebenda **35**, 28, 1915.

³⁾ Dieselben, ebenda **35**, 27, 1915.

Hier liegen die Verhältnisse gerade umgekehrt wie beim Dichlorbenzol. Die m-Verbindung reagiert nicht nach dieser Gleichung (hier wird die Nitrogruppe reduziert), dagegen die o- und p-Verbindung, und zwar die p-leichter als die o-Verbindung. Aus den von Steger¹⁾ bei drei Temperaturen gemessenen G. K. findet man als A. W.:

$$Q_p \cong 22000 - 22200 \text{ cal,}$$

$$Q_o \cong 20100 - 21100 \text{ cal,}$$

also

$$Q_p - Q_o \cong 1000 - 2000 \text{ cal.}$$

(Die Versuche sind offenbar nicht sehr genau.) Das leichtere Entstehen der p-Verbindung hat also seinen Grund nicht in einer geringeren A. W., sondern in einer (bedeutend) größeren Aktionskonstante! Für die entsprechende Reaktion mit Natriummethylat NaOCH_3 sind die Werte:

$$Q_p \cong 21350 - 23300 \text{ cal,}$$

$$Q_o \cong 10000 - 20500 \text{ cal,}$$

$$Q_p - Q_o \cong 2000 - 3000 \text{ cal.}$$

Wenn man bedenkt, daß das NO_2 als negatives Ion auftritt, so wird es verständlich, daß ein solches in der durch die „positive“ NO_2 -Gruppe gestörten o- und p-Stellung, wo negative Ladung induziert ist, leichter herausgeht als in der m-Stellung. Nicht in Einklang mit der Theorie ist aber, daß $Q_p - Q_o > 0$ ist, da p stärker als o gestört sein sollte. Man muß aber bedenken, daß die direkte Einwirkung der in o-Stellung befindlichen voluminösen NO_2 -Gruppen beträchtlich sein wird, womit weiter hinwiederum auch eine beträchtliche Modifizierung der nach der Superposition zu erwartenden Ladungsverteilung einhergehen wird.

Aus entsprechenden Gründen wird man für mehrfach substituierte Benzole, insbesondere wenn sie kompliziertere Substituenten (wie NO_2) haben, sehr komplizierte Verhältnisse erwarten müssen, wie dies auch experimentell bekannt ist²⁾. Die Leistungsfähigkeit der hier entwickelten Theorie der induzierten Polaritäten beim Benzol ist also begrenzt. Ihre

¹⁾ A. Steger, *Rec. Trav. Chim.* **18**, 20, 1899.

²⁾ Siehe etwa die Untersuchungen von Holleman über die Reaktionen von Dichlornitrobenzolen mit Natriummethylat und Diäthylamin. A. F. Holleman, *Rec. Trav. Chim.* **35**, 1, 1915. Vgl. die Zusammenstellung in W. Hückel, *Theoretische Grundlagen der organ. Chemie* Bd. II, S. 257, Leipzig 1931. Ferner de Crauw, *Rec. Trav. Chim.* **50**, 753, 1931.

Leistungsfähigkeit geht aber über diejenige der bisherigen Vorstellungen in den einfachen Fällen hinaus; vor allem aber ermöglicht sie im Gegensatz zu jenen Vorstellungen erst ein Verständnis jener notwendigerweise ad hoc gemachten Vorstellungen auf Grund der Quantentheorie.

Anhang.

Zur Berechnung der Koeffizienten a_I, a_{II}, a_{III} nach (13a) gewinnen wir zunächst die Eigenfunktionen $\psi, \psi_I, \psi_{II}, \psi_{III}$ nach dem in I diskutierten Slaterschen Verfahren. In der Schreibweise von I (38) ist die Eigenfunktion ψ des Grundzustandes:

$$\psi \equiv \psi(0\alpha, 0\beta, 1\alpha, 1\beta, -1\alpha, -1\beta) = \frac{1}{\sqrt{6!}} \begin{vmatrix} \chi^{0\alpha}(x_1) \dots \chi^{0\alpha}(x_6) \\ \chi^{0\beta}(x_1) \dots \chi^{0\beta}(x_6) \\ \vdots \\ \chi^{-1\beta}(x_1) \dots \chi^{-1\beta}(x_6) \end{vmatrix} \quad (\text{A1})$$

Durch einfache Anregung eines Elektrons aus einem $|k| = 1$ - in einen $|k| = 2$ -Zustand entstehen die folgenden, zu verschiedenen Werten von $K = \sum k$ und σ gehörigen Slaterfunktionen, welche die Ausgangsfunktionen für die Störungsrechnung des Elektronenaustausches sind:

Besetzung	Slaterfunktion	Resultierendes σ
0, 0, 1, 1, -1, 2 $K = 3$	$\psi(0\alpha, 0\beta, 1\alpha, 1\beta, -1\alpha, 2\alpha)$	1
	$\psi(0\alpha, 0\beta, 1\alpha, 1\beta, -1\beta, 2\beta)$	-1
	$\psi(0\alpha, 0\beta, 1\alpha, 1\beta, -1\alpha, 2\beta)$	0
	$\psi(0\alpha, 0\beta, 1\alpha, 1\beta, -1\beta, 2\alpha)$	0
0, 0, -1, -1, 1, -2 $K = 3$	$\psi(0\alpha, 0\beta, -1\alpha, -1\beta, 1\alpha, -2\alpha)$	1
	$\psi(0\alpha, 0\beta, -1\alpha, -1\beta, 1\beta, -2\beta)$	-1
	$\psi(0\alpha, 0\beta, -1\alpha, -1\beta, 1\alpha, -2\beta)$	0
	$\psi(0\alpha, 0\beta, -1\alpha, -1\beta, 1\beta, -2\alpha)$	0
0, 0, -1, -1, 1, 2 $K = 1$	$\psi(0\alpha, 0\beta, -1\alpha, -1\beta, 1\alpha, 2\alpha)$	1
	$\psi(0\alpha, 0\beta, -1\alpha, -1\beta, 1\beta, 2\beta)$	-1
	$\psi(0\alpha, 0\beta, -1\alpha, -1\beta, 1\alpha, 2\beta)$	0
	$\psi(0\alpha, 0\beta, -1\alpha, -1\beta, 1\beta, 2\alpha)$	0
0, 0, 1, 1, -1, -2 $K = -1$	$\psi(0\alpha, 0\beta, 1\alpha, 1\beta, -1\alpha, -2\alpha)$	1
	$\psi(0\alpha, 0\beta, 1\alpha, 1\beta, -1\beta, -2\beta)$	-1
	$\psi(0\alpha, 0\beta, 1\alpha, 1\beta, -1\alpha, -2\beta)$	0
	$\psi(0\alpha, 0\beta, 1\alpha, 1\beta, -1\beta, -2\alpha)$	0

Uns interessieren nur die hieraus entstehenden zu $s = 0$ gehörigen Terme. Sie sind Linearkombinationen der zu $\sigma = 0$ gehörigen Funktionen. Aus den zu $K = 3$ gehörigen Eigenfunktionen entstehen zwei solche Terme

$0 \varepsilon^3 +$ und $0 \varepsilon^3 -$. Von diesen interessiert wieder nur der $0 \varepsilon^3 +$ -Term. Seine Eigenfunktion wird:

$$\psi_{0\varepsilon^3+} \equiv \psi_I = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \frac{\psi(0\alpha, 0\beta, 1\alpha, 1\beta, -1\alpha, 2\beta) - \psi(0\alpha, 0\beta, 1\alpha, 1\beta, -1\beta, 2\alpha)}{\sqrt{2}} + \frac{\psi(0\alpha, 0\beta, -1\alpha, -1\beta, 1\alpha, -2\beta) - \psi(0\alpha, 0\beta, -1\alpha, -1\beta, 1\beta, -2\alpha)}{\sqrt{2}} \right\} \quad (A 2)$$

Aus den zu $K = 1$ und $K = -1$ gehörigen Funktionen ergibt sich für $s = 0$:

$$\psi_{0\varepsilon^1} = \frac{\psi(0\alpha, 0\beta, -1\alpha, -1\beta, 1\alpha, 2\beta) - \psi(0\alpha, 0\beta, -1\alpha, -1\beta, 1\beta, 2\alpha)}{\sqrt{2}} \quad (A 3a)$$

$$\psi_{0\varepsilon^{-1}} = \frac{\psi(0\alpha, 0\beta, 1\alpha, 1\beta, -1\alpha, -2\beta) - \psi(0\alpha, 0\beta, 1\alpha, 1\beta, -1\beta, -2\alpha)}{\sqrt{2}}, \quad (A 3b)$$

und hieraus die in bezug auf v_0 spiegelungssymmetrische Linearkombination:

$$\psi_{II} \equiv \psi_{0\varepsilon^1, \varepsilon^{-1}+} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{0\varepsilon^1} + \psi_{0\varepsilon^{-1}}). \quad (A 3c)$$

Entsprechend ergibt sich durch Anregung eines Elektrons aus einem $|k| = 1$ in einen $k = 3$ -Zustand die zu $s = 0$ gehörige Funktion

$$\psi_{III} \equiv \psi_{0\varepsilon^2, \varepsilon^{-2}+} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{0\varepsilon^2} + \psi_{0\varepsilon^{-2}}) \quad (A 4a)$$

mit

$$\psi_{0\varepsilon^2} = \frac{\psi(0\alpha, 0\beta, -1\alpha, -1\beta, 1\alpha, 3\beta) - \psi(0\alpha, 0\beta, -1\alpha, -1\beta, 1\beta, 3\alpha)}{\sqrt{2}} \quad (A 4b)$$

$$\psi_{0\varepsilon^{-2}} = \frac{\psi(0\alpha, 0\beta, 1\alpha, 1\beta, -1\alpha, 3\beta) - \psi(0\alpha, 0\beta, 1\alpha, 1\beta, -1\beta, 3\alpha)}{\sqrt{2}} \quad (A 4c)$$

Alle Eigenfunktionen ψ , ψ_I , ψ_{II} , ψ_{III} sind hierbei bereits normiert.

Wir berechnen zunächst [vgl. (13)]:

$$a_I = \int A_0 \psi \bar{\psi}_I d\tau. \quad (A 5)$$

Hierin ist nach (2b) und (2c):

$$A_0 = A_0(x_1) + \dots + A_0(x_6) \quad (A 5a)$$

ψ und ψ_I sind durch (A 1) bzw. (A 2) gegeben. ψ_I besteht aus zwei Summanden; wir berechnen zunächst den Anteil des ersten Summanden von ψ_I zum Integral (A 5). Wir bezeichnen ihn mit $a_I^{(1)}$; er wird (1, ..., 6 statt x_1, \dots, x_6 geschrieben):

$$a_I^{(1)} = \frac{1}{2} \int \{A_0(1) + \dots + A_0(6)\} \psi(0\alpha, 0\beta, 1\alpha, 1\beta, -1\alpha, -1\beta) \{ \psi(0\alpha, 0\beta, -1\alpha, -1\beta, 1\alpha, -2\beta) - \psi(0\alpha, 0\beta, -1\alpha, -1\beta, 1\beta, -2\alpha) \} d\tau. \quad (A 6)$$

Sind $i_1, i_2, \dots, i_6; i'_1, i'_2, \dots, i'_6$, kurz $(i); (i')$, irgend zwei Anordnungen der Elektronennummern 1, 2, ..., 6, so läßt sich das Integral schreiben:

$$\alpha_1^{(1)} = \frac{1}{2} \frac{1}{6!} \sum_{(i)} \sum_{(i')} \int \{A_0(1) + \dots + A_0(6)\} [\chi^{0\alpha}(i_1) \chi^{0\beta}(i_2) \chi^{1\alpha}(i_3) \chi^{1\beta}(i_4) \chi^{-1\alpha}(i_5) \chi^{-1\beta}(i_6)] \cdot [\chi^{0\alpha}(i'_1) \chi^{0\beta}(i'_2) \chi^{-1\alpha}(i'_3) \chi^{-1\beta}(i'_4)] [\chi^{1\alpha}(i'_5) \chi^{-2\beta}(i'_6) - \chi^{1\beta}(i'_5) \chi^{-2\alpha}(i'_6)] (-1)^{T_i + T_{i'}} d\tau. \quad (A 7)$$

Dabei bedeutet $\sum_{(i)} \sum_{(i')}$ Summation über alle Anordnungen $(i), (i')$. Aus den beiden letzten Gliedern unter dem Integral (A 6) sind dabei die der gleichen Anordnung (i') zugehörigen Glieder zusammengefaßt. $T_i, T_{i'}$ sind die Anzahlen der Transpositionen, welche die Anordnungen (i) bzw. (i') in die normale Anordnung $[(E) = 1, 2, \dots, 6]$ überführen. Betrachten wir eines der Summenglieder von (A 7), so ändert die Ausführung der Permutation P_i^{-1} , welche (i) in (E) überführt, gleichzeitig angewendet auf (i) und (i') nichts an dem Beitrag dieses Gliedes zu $\alpha_1^{(1)}$, da $\{A_0(1) + \dots + A_0(6)\}$ und $d\tau$ in allen Elektronen symmetrisch ist. Sie möge die Anordnung (i') in (j) überführen. Dann wird der Beitrag des Gliedes mit $(i), (i')$ gleich demjenigen des Ausdruckes:

$$\frac{1}{2} \frac{1}{6!} \int \{A_0(1) + \dots + A_0(6)\} [\chi^{0\alpha}(1) \chi^{0\beta}(2) \chi^{1\alpha}(3) \chi^{1\beta}(4) \chi^{-1\alpha}(5) \chi^{-1\beta}(6)] \cdot [\chi^{0\alpha}(j_1) \chi^{0\beta}(j_2) \chi^{-1\alpha}(j_3) \chi^{-1\beta}(j_4)] [\chi^{1\alpha}(j_5) \chi^{-2\beta}(j_6) - \chi^{1\beta}(j_5) \chi^{-2\alpha}(j_6)] (-1)^{T_j} d\tau. \quad (A 8)$$

Dabei konnten wir $(-1)^{T_j}$ an Stelle von $(-1)^{T_i + T_{i'}}$ schreiben [T_j Anzahl der Transpositionen, durch die (j) aus (E) hervorgeht], denn es wird (j) aus (E) durch $T_{i'} + T_i = T_j$ Transpositionen erhalten.

Nun liefert jedes (i) für jedes (j) gerade ein Glied der Form (A 8). Da es $6!$ Anordnungen (i) gibt, läßt sich also an Stelle von (A 7) schreiben:

$$\alpha_1^{(1)} = \frac{1}{2} \sum_{(j)} \int \{A_0(1) + \dots + A_0(6)\} [\chi^{0\alpha}(1) \chi^{0\beta}(2) \chi^{1\alpha}(3) \chi^{1\beta}(4) \chi^{-1\alpha}(5) \chi^{-1\beta}(6)] [\chi^{0\alpha}(j_1) \chi^{0\beta}(j_2) \chi^{-1\alpha}(j_3) \chi^{-1\beta}(j_4)] [\chi^{1\alpha}(j_5) \chi^{-2\beta}(j_6) - \chi^{1\beta}(j_5) \chi^{-2\alpha}(j_6)] (-1)^{T_j} d\tau. \quad (A 9)$$

Wegen der Unitaritätsbeziehungen der χ^k und der Spinfunktionen:

$$\int \chi^k(x_i) \chi^{k'}(x_i) dx_i = \delta_{kk'} \quad \text{oder} \quad \int \chi^k(x_i) \chi^{-k'}(x_i) dx_i = \delta_{k, k'} \quad (A 10)$$

und

$$\left. \begin{aligned} \sum_{\sigma_i} \alpha(\sigma_i) \overline{\alpha(\sigma_i)} &= \sum_{\sigma_i} \beta(\sigma_i) \overline{\beta(\sigma_i)} = 1 \\ \sum_{\sigma_i} \alpha(\sigma_i) \overline{\beta(\sigma_i)} &= \sum_{\sigma_i} \beta(\sigma_i) \overline{\alpha(\sigma_i)} = 0 \end{aligned} \right\} \quad (\sigma_i = \pm \frac{1}{2}) \quad (A 11)$$

liefern in (A 9) nur bestimmte Anordnungen (j) einen Beitrag zu $\alpha_1^{(1)}$. Betrachten wir zunächst denjenigen Anteil des Integranden, welcher $A_0(1)$

als Faktor enthält. Wir behaupten, daß dieser für alle (j) verschwindet. Beweis: Wegen (A 10) muß gelten, damit (j) mit $A_0(1)$ als Faktor etwas von 0 verschiedenen liefert: $j_1 \neq 3, 4, 5, 6$; und wegen (A 11): $j_1 \neq 2, 4, 6$. Also muß sein $j_1 = 1$. Dann ist also sicher $j_6 \neq 1$. Damit verschwindet aber der Anteil, welcher $A_0(1)$ als Faktor enthält, wegen (A 10). Ebenso verschwinden die Anteile, welche $A_0(2), A_0(3), A_0(4)$ als Faktor enthalten.

Die Anteile mit $A_0(5), A_0(6)$ als Faktor hingegen liefern je einen Beitrag. Betrachten wir $A_0(5)$. Man sieht sofort, daß das erste Glied $\chi^{1\alpha}(j_5) \cdot \chi^{-2\beta}(j_6)$ der letzten eckigen Klammer mit $A_0(5)$ stets Null gibt; denn wegen (A 10) müßte $j_6 = 5$ und wegen (A 11) $j_6 \neq 5$ sein, damit es einen von Null verschiedenen Beitrag liefert. Das zweite Glied $-\chi^{1\beta}(j_5) \chi^{-2\alpha}(j_6)$ hingegen ergibt mit $A_0(5)$ einen Beitrag dann und nur dann, wenn $j_6 = 5, j_5 = 6, j_4 = 4, j_3 = 3, j_2 = 2, j_1 = 1$ ist. Denn wegen (A 10) muß zunächst gelten: $j_6 \neq 1, 2, 3, 4, 6$; und wegen (A 11): $j_6 \neq 2, 4, 6$; also $j_6 = 5$. Weiter wegen (A 10) $j_5 \neq 1, 2, 3, 4$; und wegen (A 11): $j_5 \neq 1, 3, 5$; also $j_5 = 6$. Ebenso findet man, daß die übrigen $j_p = p$ sein müssen. Zu der Anordnung gehört $T_j = 1$. Also liefert der Teil des Integranden, welcher $A_0(5)$ als Faktor enthält, zu $a_1^{(1)}$ wegen (A 10), (A 11) den Beitrag

$$\frac{1}{2} \int A_0(5) \chi^{-1}(5) \chi^{-2}(5) dx_5.$$

Genau so findet man den Beitrag des $A_0(6)$ enthaltenden Anteils zu:

$$\frac{1}{2} \int A_0(6) \chi^{-1}(6) \chi^{-2}(6) dx_6.$$

Mithin wird

$$a_1^{(1)} = \int A_0(x) \chi^{-1}(x) \chi^{-2}(x) dx.$$

Der Anteil $a_1^{(2)}$ von a_1 , welcher von dem zweiten Summanden in (A 2) herrührt, ist das konjugiert komplexe von $a_1^{(1)}$; also

$$a_1^{(2)} = \int A_0(x) \chi^1(x) \chi^2(x) dx.$$

Mithin wird $a_1 = a_1^{(1)} + a_1^{(2)}$:

$$a_1 = \int A_0(x) [\chi^1(x) \chi^2(x) + \chi^{-1}(x) \chi^{-2}(x)] dx. \quad (\text{A } 12)$$

In ganz entsprechender Weise findet man (auf die Wiedergabe der Berechnungen verzichten wir):

$$a_{II} = \int A_0(x) [\chi^1(x) \chi^{-2}(x) + \chi^{-1}(x) \chi^2(x)] dx, \quad (\text{A } 13)$$

$$a_{III} = \int A_0(x) [\chi^1(x) \chi^3(x) + \chi^{-1}(x) \chi^3(x)] dx. \quad (\text{A } 14)$$

Zur Berechnung der gestörten Ladungsverteilung werden die drei Integrale

$$\left. \begin{aligned} P_I &= \frac{1}{6} \sum_l \int [\psi \bar{\psi}_I + \bar{\psi} \psi_I] d\tau_i = \int [\psi \bar{\psi}_I + \bar{\psi} \psi_I] d\tau', \\ P_{II} &= \frac{1}{6} \sum_l \int [\psi \bar{\psi}_{II} + \bar{\psi} \psi_{II}] d\tau_i = \int [\psi \bar{\psi}_{II} + \bar{\psi} \psi_{II}] d\tau', \\ P_{III} &= \frac{1}{6} \sum_l \int [\psi \bar{\psi}_{III} + \bar{\psi} \psi_{III}] d\tau_i = \int [\psi \bar{\psi}_{III} + \bar{\psi} \psi_{III}] d\tau' \end{aligned} \right\} \quad (A 15)$$

benötigt. Wir beschränken uns auf die Durchführung der Berechnung von P_I .

Nach (A 1), (A 2) wird, da $\psi \bar{\psi}_I = \bar{\psi} \psi_I$ ist:

$$\begin{aligned} \psi \bar{\psi}_I + \bar{\psi} \psi_I &= \psi(0\alpha, 0\beta, 1\alpha, 1\beta, -1\alpha, -1\beta) \{ [\psi(0\alpha, 0\beta, -1\alpha, -1\beta, 1\alpha, -2\beta) \\ &- \psi(0\alpha, 0\beta, -1\alpha, -1\beta, 1\beta, -2\alpha)] + [\psi(0\alpha, 0\beta, 1\alpha, 1\beta, -1\alpha, 2\beta) \\ &- \psi(0\alpha, 0\beta, 1\alpha, 1\beta, -1\beta, 2\alpha)] \} \end{aligned} \quad (A 16)$$

Wir berechnen zunächst den Anteil $P_I^{(1)}$ des ersten Summanden (eckige Klammer) der geschweiften Klammer zu P_I . Sind (i) , (i') zwei Anordnungen der Elektronennummern, so läßt sich schreiben:

$$\begin{aligned} P_I^{(1)} &= \frac{1}{6} \cdot \frac{1}{6!} \sum_{i=1}^6 \sum_{(i')} \int [\chi^{0\alpha}(i_1) \chi^{0\beta}(i_2) \chi^{1\alpha}(i_3) \chi^{1\beta}(i_4) \chi^{-1\alpha}(i_5) \chi^{-1\beta}(i_6)] \cdot \\ &\cdot [\chi^{0\alpha}(i'_1) \chi^{0\beta}(i'_2) \chi^{-1\alpha}(i'_3) \chi^{-1\beta}(i'_4)] [\chi^{1\alpha}(i'_5) \chi^{-2\beta}(i'_6) - \chi^{1\beta}(i'_5) \chi^{-2\alpha}(i'_6)] (-1)^{T_i + T_{i'}} d\tau_i \\ &= \frac{1}{6} \sum_{i=1}^6 \sum_{(j)} \int [\chi^{0\alpha}(1) \chi^{0\beta}(2) \chi^{1\alpha}(3) \chi^{1\beta}(4) \chi^{-1\alpha}(5) \chi^{-1\beta}(6)] \cdot \\ &\cdot [\chi^{0\alpha}(j_1) \chi^{0\beta}(j_2) \chi^{-1\alpha}(j_3) \chi^{-1\beta}(j_4)] [\chi^{1\alpha}(j_5) \chi^{-2\beta}(j_6) - \chi^{1\beta}(j_5) \chi^{-2\alpha}(j_6)] (-1)^{T_j} d\tau_i. \end{aligned} \quad (A 17)$$

(Die hierbei vorgenommene Ummumerierung der Elektronen ist trotz der $d\tau'_i$ erlaubt; denn es ist für jede Kombination (i) , (i') über alle $d\tau'_i$ zu integrieren, und die Ausführung irgendeiner Permutation führt die Summe aller $d\tau'_i$ wieder in die Summe aller $d\tau'_i$ über). Wegen der Unitaritätsbeziehungen (A 10) und (A 11) liefern nur die Integrationen über $d\tau'_5, d\tau'_6$ in (A 17) einen Beitrag zu $P_I^{(1)}$. Bei der Integration über $d\tau'_5$ ergibt nur das zweite Glied $-\chi^{1\beta}(j_5) \chi^{-2\alpha}(j_6)$ der letzten eckigen Klammer in (A 17) einen Beitrag, und zwar dann und nur dann, wenn $j_6 = 5, j_5 = 6, j_4 = 4, j_3 = 3, j_2 = 2, j_1 = 1$; der Beitrag wird: $(T_j = 1)$:

$$\chi^{-1}(5) \chi^{-2}(5) = \chi^{-1}(x) \chi^{-2}(x).$$

Ebenso liefert bei der Integration über $d\tau'_6$ nur das erste Glied $\chi^{1\alpha}(j_5) \chi^{-2\beta}(j_6)$ den Beitrag:

$$\chi^{-1}(6) \chi^{-2}(6) = \chi^{-1}(x) \chi^{-2}(x).$$

Mithin wird:

$$P_I^{(1)} = \frac{1}{6} \cdot 2 \chi^{-1}(x) \chi^{-2}(x).$$

Ebenso ergibt sich für den Anteil $P_I^{(2)}$, herrührend vom zweiten Summanden der geschweiften Klammer in (A 16):

$$P_{II}^{(2)} = \frac{1}{6} \cdot 2 \chi^1(x) \chi^2(x).$$

Mithin $P_I = P_I^{(1)} + P_I^{(2)}$:

$$P_I = \frac{1}{3} \{ \chi^1(x) \chi^2(x) + \chi^{-1}(x) \chi^{-2}(x) \}. \quad (\text{A } 18)$$

In derselben Weise findet man:

$$P_{II} = \frac{1}{3} \{ \chi^1(x) \chi^{-2}(x) + \chi^{-1}(x) \chi^2(x) \}, \quad (\text{A } 19)$$

$$P_{III} = \frac{1}{3} \{ \chi^1(x) \chi^3(x) + \chi^{-1}(x) \chi^3(x) \}. \quad (\text{A } 20)$$

Herrn Prof. W. Heisenberg bin ich für wertvolle Diskussionen über den quantentheoretischen, meinem Bruder W. Hückel für solche über den chemischen Teil dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

Stuttgart, Institut für theoretische Physik, abgeschlossen Kampen auf Sylt, 18. August 1931.

Quantentheoretische Beiträge zum Problem der aromatischen und ungesättigten Verbindungen. III.

Von **Erich Hückel** in Stuttgart.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 29. April 1932.)

Es wird die Elektronenkonfiguration ungesättigter und aromatischer Verbindungen nach den in früheren Arbeiten des Verfassers benutzten Ansätzen und Methoden untersucht. Der Vergleich der Elektronenkonfigurationen der verschiedenen Verbindungen einerseits mit gewissen Abstufungen in deren chemischem Verhalten andererseits (insbesondere Addition von Alkali) scheint zu zeigen, daß das eingeschlagene Verfahren zur Behandlung der Elektronenstrukturen nicht nur grobe Aussagen über die verschiedene Stabilität der Verbindungen (etwa Unbeständigkeit von Ketten $C_n H_{n+2}$ mit ungerader Gliedzahl), wie sie auch das Valenzstrichschema voraussehen läßt, zu machen vermag, sondern auch feinere Abstufungen im chemischen Verhalten der aromatischen und ungesättigten Verbindungen deuten kann.

In zwei vorangehenden Mitteilungen¹⁾ wurde die Elektronenkonfiguration des Benzols und verwandter Ringverbindungen eingehend untersucht, und das besondere aromatische Verhalten des Benzols mit einer Art abgeschlossener Elektronengruppe von 6 $[p]_h$ -Elektronen („Doppelbindungselektronen“) in Zusammenhang gebracht. Die in jenen Arbeiten zugrunde gelegten, auf mehr qualitative Überlegungen und chemische Erfahrungen gestützten Annahmen über die besondere Behandlung der $[p]_h$ -Elektronen (Elektronen, deren Eigenfunktion einen Knoten in der Ringebene hat) wurden kürzlich von Hund²⁾ in allgemeinerem Zusammenhang weiter begründet.

Es wurde in den Arbeiten des Verfassers gezeigt, daß für die Behandlung der Wechselwirkung der $[p]_h$ -Elektronen im Ring diejenige Methode an-

¹⁾ Erich Hückel, Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem:

I. Die Elektronenkonfiguration des Benzols und verwandter Verbindungen. ZS. f. Phys. **70**, 204, 1931.

II. Quantentheorie der induzierten Polaritäten. ZS. f. Phys. **72**, 310, 1931.
Im folgenden als I und II zitiert.

Berichtigung zu II: Auf S. 318, zweite Zeile nach Formel (7) lies v_0 statt v'_0 ; S. 321 in Formel (12a) lies ψ_{s^3+} statt ψ_{s^0+} ; S. 323, Anm. 1, dritte Zeile lies „induziert“ statt „reduziert“; S. 326, zweite Zeile von unten lies H-Atom statt H^+ ; S. 331, in der Mitte der Seite lies $Q_0 = 20000 - 20500$ statt $10000 - 20500$.

²⁾ F. Hund, ZS. f. Phys. **73**, 1, 1932; **73**, 565, 1932; im folgenden als Hund I, II zitiert.

gemessen ist, welche zuerst von Bloch¹⁾ für die Wechselwirkung der Elektronen in Metallen angewendet wurde, und die Eigenfunktionen und Eigenwerte eines Elektrons im Felde der Kerne und der übrigen Elektronen unter Vernachlässigung der Austauschwirkungen im Sinne der für Atome von Hartree²⁾ entwickelten Methode bestimmt. Die Eigenfunktionen werden dabei durch Linearkombinationen der Eigenfunktionen des Elektrons bei den einzelnen Atomen angenähert³⁾.

Die auf diese Weise erhaltene Elektronenstruktur des Benzols war, wie in II gezeigt wurde, auch imstande, das Verhalten von substituierten Benzolen, in denen die Elektronenstruktur in bestimmter Weise gestört ist, bei Substitutionsreaktionen zu deuten⁴⁾.

Die Aufgabe der vorliegenden Mitteilung soll sein, jenes Verfahren zur Bestimmung der Elektronenstruktur auf die sogenannten *kondensierten Ringsysteme* (*Naphthalin, Anthracen, Phenanthren*), das *Diphenyl*, sowie auf *ungesättigte Ketten (konjugierte Systeme)* der Form C_nH_{n+2} auszudehnen, um das theoretische Verständnis der aromatischen und ungesättigten Verbindungen zu vertiefen. Die Behandlung der sogenannten freien Radikale behalten wir einer späteren Mitteilung vor.

Wir bestimmen zunächst die Elektronenkonfiguration der genannten Verbindungen, um nachher Zusammenhänge zwischen den Verschiedenheiten dieser Konfigurationen einerseits und denjenigen der Stabilität dieser Verbindungen und ihres chemischen Verhaltens andererseits zu diskutieren.

1. Bestimmung der Elektronenkonfigurationen.

a) *Voraussetzungen für die Berechnung.* Wir nehmen die Atomanordnung in allen in Rede stehenden Verbindungen als eben an, wobei wir uns vorstellen, daß diese ebenen Anordnungen durch die Ladungsverteilung der $[p]_n$ -Elektronen mit dem Knoten der Eigenfunktionen in der Ebene der Atome stabilisiert sind⁵⁾. Die ebene Anordnung ist zwar im Falle der *Ketten* sowie des *Diphenyls* aus chemischen Tatsachen nicht zu beweisen.

¹⁾ F. Bloch, ZS. f. Phys. **52**, 555, 1928.

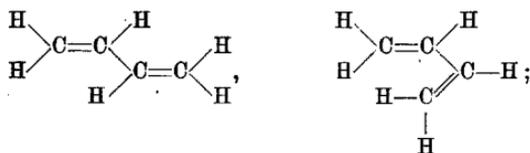
²⁾ D. R. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc. **24**, 89, 426, 1928; F. A. Gaunt, ebenda S. 326.

³⁾ Das Verfahren ist in den Hundschen Arbeiten I und II als Auffassung 1c) bezeichnet.

⁴⁾ Auf Einwände, welche neuerdings von A. Lapworth und R. Robinson (Nature **129**, 278, 1932) gegen diese Arbeit gemacht wurden, denke ich an anderer Stelle zurückzukommen.

⁵⁾ Vgl. E. Hückel, ZS. f. Phys. **60**, 423, 1930; ferner auch F. Hund, I. Zeitschrift für Physik. Bd. 76.

So sollte es z. B. im Falle des Butadiens C_4H_6 bei Stabilität der ebenen Anordnung zwei Formen der Kette geben:



es ist aber nur eine bekannt. Daraus ist zu schließen, daß die Stabilisierung der ebenen Anordnung gegen eine Verdrehung der beiden Molekülhälften um die mittlere C—C („Einfach-“) Bindung nicht groß genug ist, um den Übergang der einen Form in die andere so weit zu verhindern, daß beide Formen chemisch isoliert werden können. Hingegen besteht, wie aus dem Vorhandensein von Isomeren substituierter Butadiene folgt, Stabilität gegen eine Verdrehung um die beiden äußeren C=C („Doppel-“) Bindungen. In der Tat ist die Ladungsdichte der $[p]_h$ -Elektronen an der Stelle der mittleren Bindung kleiner als an denjenigen der äußeren¹⁾, mithin wird dort auch die stabilisierende Wirkung geringer sein. Sie muß aber, wenn unsere Vorstellungen zutreffen, auch dort vorhanden sein, da auch dort die $[p]_h$ -Elektronen zur Ladungsdichte beitragen; die Aufteilung des konjugierten Systems in lokalisierte Bindungen (zwei Doppel- und eine Einfachbindung) hat ja, wie in I gezeigt wurde, nur einen beschränkten Sinn.

Zur Berechnung der Elektronenstruktur für die stabile ebene Lage brauchen wir nun aber nicht zwischen den beiden obigen Formen zu unterscheiden, da wir uns durchweg konsequent darauf beschränken, Wechselwirkungen nur zwischen Nachbaratomen zu berücksichtigen. Dann werden wir auch für beide Formen die Winkel zwischen den Valenzrichtungen stets als dieselben ansehen dürfen²⁾.

Ganz entsprechend wie bei den Ketten liegen die Verhältnisse beim *Diphenyl*. Bei substituierten Diphenylen sind Isomere, die durch eine relative Verdrehung der beiden Ringe um die sie verbindende Gerade auseinander hervorgehen, nur in solchen Fällen bekannt, in denen neben den mittleren C-Atomen voluminösere Substituenten substituiert sind³⁾.

¹⁾ Siehe I, S. 270.

²⁾ Nach Hund, II, S. 572, betragen die Winkel zwischen den Valenzrichtungen an den C-Atomen je 120° ; sollte dies (wegen der Nichtäquivalenz der C—C-, C=C-, C—H-Bindungen sowie des Einflusses entfernterer Gruppen) nicht genau zutreffen, so ändert sich dadurch an den Resultaten nichts Wesentliches.

³⁾ Siehe z. B. G. Wittig, Stereochemie, S. 101. Leipzig 1930; W. Hückel, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie I, S. 44. Leipzig 1931.

Dann liegen die beiden Ringe nicht in einer Ebene. In den anderen Fällen besteht sogenannte „freie Drehbarkeit“. Wie beim obigen Beispiel des Butadiens nehmen wir trotzdem die ebene Anordnung als die stabile an, da die Rechnung für ebene Anordnung ergibt, daß ebenso wie dort bei ebener Anordnung die $[p]_h$ -Elektronen an der Stelle der Valenz zwischen den mittleren C-Atomen zur Ladungsdichte — wenn auch weniger als bei einer Doppelbindung — beitragen und sie daher im Sinne unserer Vorstellung stabilisieren müssen, wenn auch nicht genügend, um Isomere trennen zu können. Diese Voraussetzung wird nachträglich eine weitere Stütze darin finden, daß sich chemisch die beiden Phenyle des Diphenyls anders verhalten als Phenyle, die durch aliphatische Gruppen voneinander getrennt sind (siehe weiter unten, S. 642, Anm. 2).

Bei den Ringen $C_n H_n$ mit von sechs stark abweichender Gliedzahl bleibt aber fraglich, ob die Anordnung wirklich eben ist, wie weit also den unter der Annahme ebener Anordnung (mit Winkeln $\neq 120^\circ$) erhaltenen Resultaten eine reale Bedeutung zukommt.

Unter den angegebenen Voraussetzungen ist das Verfahren zur Bestimmung der Elektronenkonfiguration, d. h. der Eigenwerte und Eigenfunktionen der $[p]_h$ -Elektronen dann stets dasselbe wie in I. Bedeutet wie dort (S. 242) V den wirklichen Potentialverlauf des „Hartreepotentials“ und U_f den gedachten Potentialverlauf für das f -te Atom allein, ferner ψ_f die Eigenfunktion des tiefsten Eigenwertes eines $[p]_h$ -Elektrons in diesem Potential U_f , so sind [bei Beschränkung auf die Wechselwirkung benachbarter Atome (f und $f \pm 1$)] für die Wechselwirkung die positiven Größen

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= - \int (V - U_f) \psi_f^2 d\tau && \text{(Coulombsche Wechselwirkung)} \\ \beta &= - \int (V - U_f) \psi_f \psi_{f+1} d\tau && \text{(Resonanzwechselwirkung)} \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

maßgebend. Die Eigenfunktionen χ eines $[p]_h$ -Elektrons im Felde aller Kerne und übrigen Elektronen werden angesetzt als:

$$\chi = \sum_f \alpha_f \psi_f. \quad (2)$$

Die zu den χ gehörigen Energiestörungen ΔW infolge des Übereinandergreifens der Potentialfelder und Eigenfunktionen benachbarter Atome bestimmen sich dann in bekannter Weise aus einem Säkularproblem. Dessen Grad, und damit die Zahl der durch die Wechselwirkung sich ergebenden Zustände (die eventuell teilweise miteinander entartet sein können) ist gleich der Zahl der C-Atome = der Zahl der $[p]_h$ -Elektronen. (Letzteres in den von uns hier betrachteten Fällen.) Im Falle offener Ketten hätte man genau genommen für die endständigen C-Atome mit einem etwas anderen $\alpha' < \alpha$

zu rechnen als für die übrigen. Indessen werden wir von dieser Komplikation, die keine wesentliche Änderung der Resultate bedingt, solange $(\alpha - \alpha')/\beta \ll 1$ ist, absehen¹⁾. Im Falle kondensierter Ringsysteme, wie z. B. des Naphthalins, hätte man ferner für die mittleren C-Atome („Verzweigungsstellen der Ringe“) ein etwas anderes α und β anzunehmen als für die übrigen C-Atome. Indessen werden wir den Einfluß dieses Unterschiedes vernachlässigen. Ihn zu berücksichtigen, würde nicht nur die Rechnungen außerordentlich komplizieren, sondern wäre auch an sich ohne großen Wert, da man damit nur neue Konstanten einführen würde, über die man nichts aussagen kann.

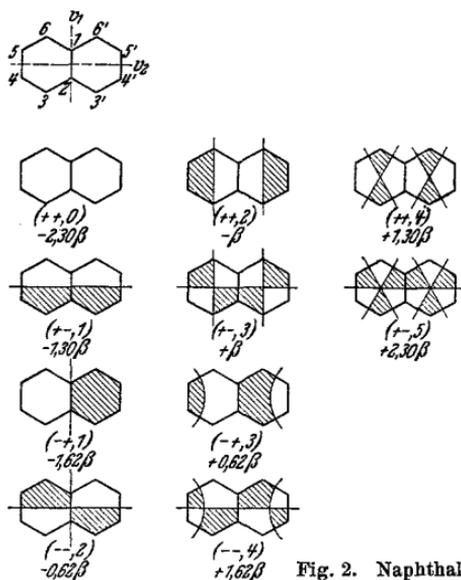
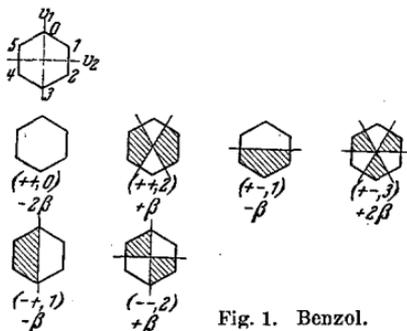
Beim Vergleich von *Ringen* verschiedener Gliedzahl ist zu beachten, daß wegen der verschiedenen Valenzwinkel α und β von der Gliedzahl abhängen und ferner bereits ein Unterschied in der Energie der Einfachbindungen vorhanden sein wird.

b) *Resultate der Berechnung der Elektronenkonfigurationen.* α) *Die einzelnen Elektronenzustände.* Die Aufstellung der Säkularprobleme und die Durchführung ihrer Auflösungen geben wir im Anhang. Wir fassen hier gleich die Resultate zusammen, in der Weise, daß wir zunächst für die Ringe C_nH_n , die kondensierten Ringsysteme Naphthalin, Anthracen, (Phenanthren), das Diphenyl und für die offenen Ketten C_nH_{n+2} mit gerader und ungerader Gliedzahl die erhaltenen Energiestörungen und Eigenfunktionen der verschiedenen Elektronenzustände der $[p]_n$ -Elektronen angeben. Für die kondensierten Ringsysteme und das Diphenyl beschränken wir uns betreffs der Eigenfunktionen auf eine figürliche Darstellung ihrer räumlichen Symmetrien. In den Fig. 1 bis 4 sind die eingezeichneten Linien die Schnittlinien der Knotenflächen mit der Ebene des Moleküls, welche (auf jeder Seite der Molekülebene) Gebiete positiver und negativer Werte der Eigenfunktionen (schraffiert bzw. nicht schraffiert) voneinander trennen. In allen Fällen ist die Ebene des Moleküls Knotenebene. Im Falle der kondensierten Ringsysteme und des Diphenyls sind die Knotenlinien auch, wo sie gerade gezeichnet sind, in Wirklichkeit gekrümmt, außer wenn sie mit Symmetrieebenen des Moleküls zusammenfallen²⁾. Wir haben sie gerade gezeichnet, damit leicht zu erkennen ist, wie sie mit denen des Benzols zusammenhängen. Die verschiedenen Zustände sind charakterisiert durch Angabe der Spiegelungssymmetrien in bezug auf die zur

¹⁾ Vgl. I, S. 265/66.

²⁾ Im Falle des Anthracens sind außerdem die Knotenflächen stets dann alle eben, wenn die Symmetrieebene v_1 , im Falle des Diphenyls, wenn v_2 Knotenfläche ist.

Ebene des Moleküls senkrechten Spiegelungsebenen (v_1, v_2) (siehe die ersten Bilder von Fig. 1 bis 4) und durch die Zahl der Knotenflächen (außer der Knotenfläche in der Molekülebene). So bedeutet z. B. $(+ -, 5)$ einen Zustand, dessen Eigenfunktion spiegelungssymmetrisch in bezug auf v_1 , spiegelungsantisymmetrisch in bezug auf v_2 ist und fünf Knotenflächen hat.



Unter den Figuren stehen die jeweils zugehörigen Eigenwerte (Energiestörungen) abzüglich der Coulombschen Wechselwirkung. Die Eigenwerte haben nämlich in allen Fällen die Form

$$\Delta W = -\alpha + \varrho\beta, \quad (3)$$

wo b ein Zahlenkoeffizient ist. Wir geben daher der Kürze halber die Größe

$$\eta = \Delta W + \alpha = \varrho\beta, \quad (4)$$

d. h. den Resonanzanteil der Energiestörung an. Zustände mit negativem η binden, Zustände mit positivem η lockern durch Resonanz.

I. Ringe $C_n H_n^1$.

$$\left. \begin{aligned} \eta^{(k)} &= -2\beta \cos \frac{2\pi k}{n} \\ \chi^{(k)} &= \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{f=0}^{n-1} \varepsilon_n^{fk} \psi_f; \varepsilon_n = e^{\frac{2\pi i}{n}} \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \frac{n-1}{2} \text{ für ungerades } n \\ k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, + \frac{n}{2} \text{ für gerades } n. \end{array} \quad (5)$$

Für *ungerades* n liegen die Eigenwerte nicht symmetrisch zu $-\alpha$, d. h. die η nicht symmetrisch zu Null, und $\eta = 0$ kommt nicht vor. Für $n = 3, 7, \dots$ gibt es einen Zustand mehr mit positivem als mit negativem η , für $n = 5, 9, \dots$ ist es umgekehrt. Für *gerades* n liegen die Eigenwerte stets symmetrisch zu $-\alpha$, d. h. die η symmetrisch zu Null. $\eta = 0$ kommt nur vor, wenn n durch 4 teilbar ist.

Für das *Benzol* s. Fig. 1; aus den zu entarteten Zuständen gehörigen Eigenfunktionen $\chi^{(1)}, \chi^{(-1)}$ bzw. $\chi^{(2)}, \chi^{(-2)}$ sind jeweils die in bezug auf v_1 spiegelungssymmetrischen und -antisymmetrischen Linearkombinationen eingezeichnet.

II. Kondensierte Ringsysteme.

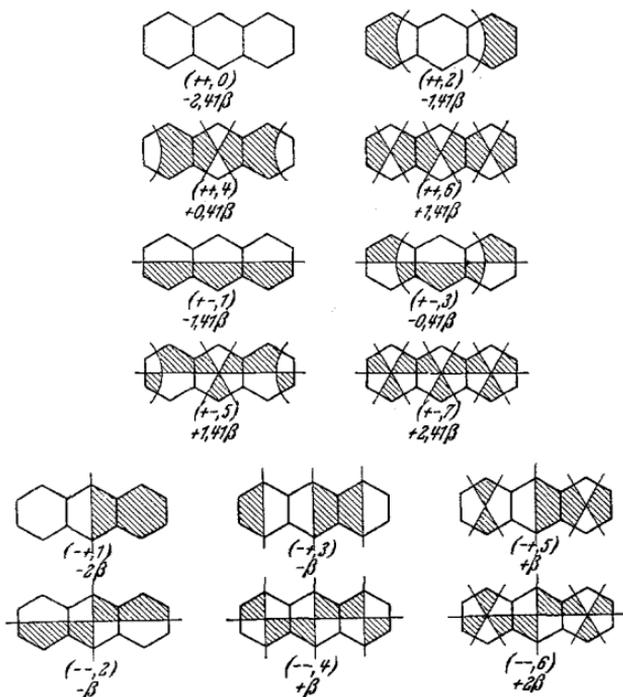
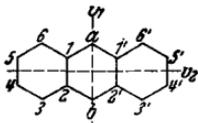


Fig. 3. Anthracen.

1) Berechnung siehe in I.

Phenanthren. Da für dieses das Säkularproblem wegen der geringen Symmetrie des Moleküls auf Gleichungen hohen Grades führt, haben wir auf seine Auflösung verzichtet, um so mehr, als das chemische Verhalten, soweit wir es nachher diskutieren, beim Phenanthren nicht genau bekannt ist.

Für alle diese konjugierten Ringsysteme liegen die η -Werte symmetrisch zu Null, und $\eta = 0$ kommt nicht vor. (Für das Phenanthren läßt sich das leicht zeigen, ohne das Säkularproblem wirklich zu lösen.)

III. Diphenyl.

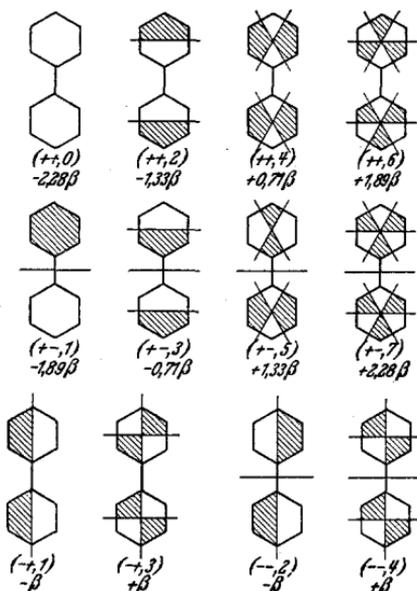
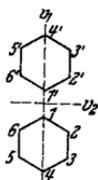


Fig. 4. Diphenyl.

Auch hier liegen die η -Werte symmetrisch zu Null, und $\eta = 0$ kommt nicht vor.

IV. Offene Ketten $C_n H_{n+2}$

$$\left. \begin{aligned} \eta_l^{(l)} &= -2\beta \cos\left(\pi \frac{l+1}{n+1}\right) \\ \chi_l^{(l)} &= \frac{1}{\sqrt{N_l}} \sum_{f=1}^n \sin\left(\pi \frac{l+1}{n+1} f\right) \psi_f; \quad N_l = \sum_{f=1}^n \sin^2\left(\pi \frac{l+1}{n+1} f\right) \end{aligned} \right\} l = 0, 1, 2, \dots, n-1 \quad (6)$$

Die η -Werte liegen stets symmetrisch zu Null; im Falle ungeraden n tritt der Wert $\eta = 0$ auf, im Falle geraden n tritt er nicht auf. l gibt die Knotenzahl der Eigenfunktion $\chi^{(l)}$ an (abgesehen von der Knotenfläche in der Ebene des Moleküls).

β) Die gesamte Elektronenkonfiguration. Die Grundzustände der Moleküle werden durch sukzessive Besetzung der Elektronenzustände in ihrer energetischen Reihenfolge erhalten, wobei nach dem Pauliprinzip jeder Zustand nicht mehr als zweimal besetzt werden kann.

Hierbei ergeben sich für die verschiedenen Moleküle bemerkenswerte Gesetzmäßigkeiten, die aus der folgenden Übersicht zu entnehmen sind.

	Bindungsenergie pro $[p]_h$ -Elektron	Höchste besetzte Stufe und deren Besetzung	Tiefste unbesetzte Stufe	Kleinste Anregungsenergie
I. Ringe $C_n H_n$				
$n = 3$	$-\alpha - \beta$	$-\alpha + \beta$ (einfach)	$-\alpha + \beta$	3β
$n = 4$	$-\alpha - \beta$	$-\alpha$ (doppelt)	$-\alpha$	0
$n = 5$	$-\alpha - 1,17\beta$	$-\alpha - 0,62\beta$ (dreifach)	$-\alpha - 0,62\beta$	$2,24\beta$
$n = 6$	$-\alpha - 1,33\beta$	$-\alpha - \beta$ (doppelt)	$-\alpha + \beta$	2β
$n = 7$	$-\alpha - 1,22\beta$	$-\alpha + 0,44\beta$ (einfach)	$-\alpha + 0,44\beta$	$1,36\beta$
$n = 8$	$-\alpha - 1,21\beta$	$-\alpha$ (doppelt)	$-\alpha$	0
$n = 9$	$-\alpha - 1,13\beta$	$-\alpha - 0,35\beta$ (dreifach)	$-\alpha - 0,35\beta$	$1,35\beta$
$n = 10$	$-\alpha - 1,29\beta$	$-\alpha - 0,62\beta$ (doppelt)	$-\alpha + 0,62\beta$	$1,24\beta$
II. Kondensierte Ringsysteme				
Naphthalin	$-\alpha - 1,37\beta$	$-\alpha - 0,62\beta$ (doppelt)	$-\alpha + 0,62\beta$	$1,24\beta$
Anthracen	$-\alpha - 1,38\beta$	$-\alpha - 0,41\beta$ (doppelt)	$-\alpha + 0,41\beta$	$0,82\beta$
Phenanthren	$-\alpha - d\beta$	$-\alpha - c\beta$ (doppelt)	$-\alpha + c\beta$	$2c\beta$
(Die Koeffizienten d, c haben wir nicht berechnet)				
III. Diphenyl				
	$-\alpha - 1,37\beta$	$-\alpha - 0,71\beta$ (doppelt)	$-\alpha + 0,71\beta$	$1,42\beta$
IV. Ketten $C_n H_{n+2}$				
a) n ungerade				
$n = 3$	$-\alpha - 0,94\beta$	$-\alpha$ (dreifach)		$1,24\beta$
$n = 5$	$-\alpha - 1,09\beta$	$-\alpha$ (einfach)		β
$n = 7$	$-\alpha - 1,15\beta$	$-\alpha$ (einfach)	$-\alpha$	$0,77\beta$
$n = 9$	$-\alpha - 1,18\beta$	$-\alpha$ (dreifach)		$0,62\beta$
$\lim n = \infty^1$	$-\alpha - 1,27\beta$	$-\alpha$ (einfach)		0
b) n gerade				
$n = 2$	$-\alpha - \beta$	$-\alpha - \beta$	$-\alpha + \beta$	2β
$n = 4$	$-\alpha - 1,12\beta$	$-\alpha - 0,62\beta$	$-\alpha + 0,62\beta$	$1,24\beta$
$n = 6$	$-\alpha - 1,16\beta$	$-\alpha - 0,44\beta$	$-\alpha + 0,44\beta$	$0,89\beta$
$n = 8$	$-\alpha - 1,19\beta$	$-\alpha - 0,35\beta$	$-\alpha + 0,35\beta$	$0,69\beta$
$n = 10$	$-\alpha - 1,21\beta$	$-\alpha - 0,29\beta$	$-\alpha + 0,29\beta$	$0,58\beta$
$\lim n = \infty^1$	$-\alpha - 1,27\beta$	$-\alpha$	$-\alpha$	0

¹) Der Grenzwert der mittleren Bindungsenergie für $\lim n = \infty$ ist $-\alpha - 4\beta/\pi = -\alpha - 1,27\beta$, wie man leicht aus (6) ableitet.

In dieser ist in der ersten Spalte die Bindungsenergie pro $[p]_h$ -Elektron eingetragen; sie ergibt sich im Sinne des Hartreeverfahrens durch Summation der Bindungsenergien aller besetzten Zustände und Division durch deren Anzahl. Sie ist also identisch mit dem Schwerpunkt der Terme aller besetzten Zustände (doppelt besetzte natürlich doppelt gerechnet). Bei den *Ringen* ist beim Vergleich zu bedenken, daß die Größen α und β für die verschiedenen Ringe etwas voneinander abweichen und daß auch die Bindungsenergie der übrigen Elektronen (Einfachbindungselektronen) verschieden sein wird (wegen der verschiedenen Winkel), und schließlich, daß eventuell (bei nicht ebener Anordnung) die Rechnung nicht der Wirklichkeit entspricht. In der zweiten Spalte ist die höchste besetzte Energiestufe (einfach oder doppelt besetzt), in der dritten Spalte die nächst höhere unbesetzte Energiestufe angegeben. Die letzte Spalte gibt deren Differenz, d. h. die kleinste Anregungsenergie; natürlich wie auch die Eigenwerte unter Vernachlässigung des Elektronenaustausches, so daß Anregungsenergien Null auftreten können.

II. Diskussion der Elektronenkonfigurationen im Zusammenhang mit dem chemischen Verhalten.

Zu den Symmetrien der *Grundzustände* ist folgendes zu bemerken. Beim Benzol sind, wie in I gezeigt wurde, alle sechs C-Atome nicht nur im wirklichen, sondern auch im Konfigurationsraum gleichberechtigt. Eine Lokalisierung der durch die $[p]_h$ -Elektronen bewirkten Bindungen ist nicht möglich. Entsprechend haben auch bei den kondensierten Ringsystemen und dem Diphenyl die Grundzustände die höchsten Symmetrien im Konfigurations- und im wirklichen Raum, die mit der Atomanordnung vereinbar sind¹⁾. Also (+, +)-Charakter in bezug auf die beiden Spiegelungsebenen v_1, v_2 beim Naphthalin, Anthracen und Diphenyl und (+)-Charakter in bezug auf die eine Spiegelungsebene beim Phenanthren. Eine Lokalisierung der „Doppelbindungen“, beispielsweise beim Naphthalin entsprechend den Bildern



ist daher auch hier nicht möglich, in Übereinstimmung mit dem chemischen Verhalten.

Bei den Ketten mit ungerader Gliedzahl ist die gesamte Eigenfunktion des Grundzustandes antisymmetrisch in bezug auf Atome, die gleich weit

¹⁾ Beweis siehe im Anhang.

von dem mittleren C-Atom entfernt sind. Bei den Ketten mit gerader Gliedzahl ist sie symmetrisch in bezug auf die Mitte des Moleküls. Die Ladungsdichte ist in beiden Fällen symmetrisch. Einer Lokalisierung der Doppelbindungen kommt nur eine beschränkte Bedeutung zu (vgl. I, S. 270).

Der vorstehenden Übersicht entnimmt man folgendes.

Bei den Ringen mit ungerader Gliedzahl liegen keine abgeschlossenen Elektronengruppen vor. Unter ihnen sind der 5-Ring und 9-Ring (wenn dieser eben ist) dadurch ausgezeichnet, daß bei ihnen im Grundzustand noch ein unbesetzter Zustand vorhanden ist mit negativem Koeffizienten von β , d. h. ein bindender Zustand. In I wurde hiermit bereits die Bildung von Metallverbindungen der Art $[\text{C}_5\text{H}_5]^- \text{K}^+$ in Zusammenhang gebracht. Beim 3- und 7-Ring ist der höchste besetzte und der tiefste unbesetzte Zustand lockernd, dementsprechend gibt es hier keine entsprechenden Metallverbindungen. Die Tatsache der Bildung der Metallverbindungen beim 5-Ring zeigt deutlich, daß für die ausgezeichnete Stellung des Benzols nicht allein die Anordnung der Atome (Valenzwinkel 120°), sondern auch die Art der Wechselwirkung der $[p]_h$ -Elektronen ganz wesentlich ist. Wir bemerken dies hier nochmals im Hinblick auf eine von Hund gemachte Bemerkung¹⁾.

Unter den Ringen mit gerader Gliedzahl sind der 6-Ring und der 10-Ring (wenn letzterer eben ist) durch eine abgeschlossene Elektronengruppe ausgezeichnet. Man könnte daher erwarten, daß der 10-Ring wieder dem Benzol ähnliche Eigenschaften aufweisen würde, wie in I vermutet wurde. Indessen erscheint es sehr fraglich, ob ein reguläres ebenes 10-Eck stabil ist wegen der großen Spannung des ebenen Ringes. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß Versuche zur Herstellung des 10-Ringes lediglich das Naphthalin liefern würden, bei welchem diese Spannung nicht vorhanden ist. 4- und 8-Ring mit trotz gerader Elektronenzahl nicht abgeschlossener Elektronengruppe unterscheiden sich hier wesentlich nur durch die (beim 8-Ring größere) Bindungsenergie. Indessen dürfte die Nichtexistenz des 4-Ringes nicht nur hierauf zurückzuführen sein, sondern auch auf die hohe Spannung des ebenen Vierecks. Es ist ferner fraglich, ob der 8-Ring eben ist.

Die kondensierten Ringsysteme und das Diphenyl besitzen alle abgeschlossene Elektronengruppen wie das Benzol. Die Bindungsenergie pro Elektron weicht nur wenig von der beim Benzol ab. (Ihr Absolutwert ist beim Benzol etwas kleiner; da wir aber die Atome an den Verzweigungsstellen der Ringe für die Berechnung der Eigenwerte als mit den übrigen

¹⁾ Hund, II, S. 575.

Atomen gleichwertig angesehen haben, ist dem — abgesehen von der Vernachlässigung der Austauschenergien — keine besondere Bedeutung beizulegen.) Die niedrigsten Anregungsenergien sind mit bestimmter Abstufung kleiner als beim Benzol, und die nächst höheren unbesetzten Zustände liegen entsprechend tiefer.

Die Ketten mit ungerader Gliedzahl haben alle kleinere Bindungsenergie als das Benzol. Sie wächst mit zunehmender Gliedzahl asymptotisch gegen einen Grenzwert. Sie haben keine abgeschlossene Elektronengruppe. Der höchste im Grundzustand besetzte Zustand ist nicht durch Resonanz bindend (Eigenwert $-\alpha$).

Die Ketten mit gerader Gliedzahl haben ebenfalls eine kleinere Bindungsenergie als das Benzol. Sie wächst mit zunehmender Gliedzahl gegen denselben Grenzwert wie bei den ungeraden Ketten. Sie haben abgeschlossene Elektronengruppen und Anregungsenergien, die mit wachsender Gliedzahl gegen Null abnehmen.

Bemerkenswerterweise ergibt unser Näherungsverfahren für die Bindungsenergien der geraden und ungeraden Ketten keinen charakteristischen Unterschied. Trotzdem existieren Ketten mit ungerader Gliedzahl nicht. Ebenso existiert der 5-Ring nicht, obwohl bei ihm die Bindungsenergie sogar größer als bei der konjugierten Doppelbindung ist, wenigstens wenn man von der Spannung des 5-Ringes absieht. Daß diese aber nicht maßgebend sein kann, ergibt sich, wie bereits ausgeführt, aus der Existenz von Verbindungen wie $[C_5H_5]^-K^+$. Die Frage der Existenzfähigkeit der hier in Rede stehenden Verbindungen ist also offenbar keine Frage des Energieinhalts allein, sondern vielmehr u. a. eine Frage des Energiegewinns bei der „Absättigung“ einer freien Valenz, oder allgemeiner der chemischen Reaktionsfähigkeit. So wird beispielsweise im Falle der Kette mit drei Gliedern der höchste besetzte Elektronenzustand mit der Eigenfunktion

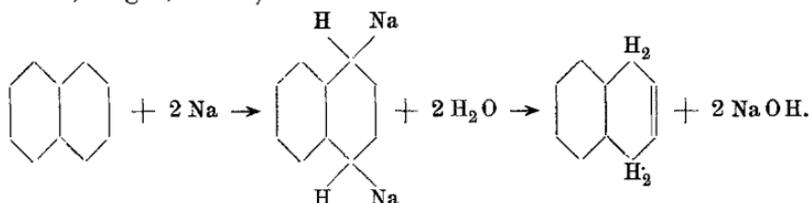
$$\chi^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{f=1}^3 \sin \frac{\pi \cdot 2f}{4} \psi_f$$

zur Bindung durch Resonanz gar nicht ausgenutzt ($\eta = -\alpha$), da die Eigenfunktion am mittleren Atom ($f = 2$) verschwindet. Bei Anlagerung etwa eines einwertigen Atoms an eines der endständigen C-Atome hingegen kann der entsprechende Elektronenzustand zur Bindung ausgenutzt werden. Das entspricht ganz der Formulierung der Kette mit einer freien Valenz und der daraus gezogenen Folgerung, daß die Verbindung nicht stabil sei.

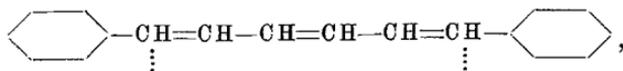
Von besonderem Interesse ist der Vergleich zwischen den aromatischen Verbindungen und den konjugierten Systemen (mit geradem n), die in chemischer Hinsicht graduelle Unterschiede aufweisen.

Beide Arten von Verbindungen haben abgeschlossene Elektronengruppen. Aber in bezug auf den Grad der Abgeschlossenheit bestehen quantitative Unterschiede sowohl in bezug auf die niedrigste Anregungsstufe als in bezug auf den tiefsten unbesetzten Zustand. Da hier die Terme stets symmetrisch zu $-\alpha$ liegen, laufen diese beiden Abstufungen einander parallel.

Mit diesen Abstufungen scheinen uns nun die Abstufungen im Zusammenhang zu stehen, welche die in Rede stehenden Verbindungen in ihrer Fähigkeit, Alkalimetalle anzulagern und damit durch Alkali hydriert zu werden, zeigen, z. B.¹⁾



Experimentell ist über die Alkalimetalladdition folgendes bekannt²⁾. Von den aromatischen Verbindungen addiert besonders leicht das *Anthracen* Na und Li in 9,10-Stellung³⁾ (an den Atomen *a*, *b* unserer Bezeichnungsweise, siehe Fig. 3). *Naphthalin* addiert Na langsam, Li rasch in 1, 4-Stellung (an den Atomen 3, 6 unserer Bezeichnungsweise, siehe Fig. 2). Etwas schwerer reagiert *Phenanthren* mit Li, mit Na außerordentlich langsam. *Diphenyl* addiert Na überhaupt nicht, hingegen Li. Es ist nicht ganz sicher nachgewiesen, an welchen Stellen die Addition erfolgt. Die *konjugierte Doppelbindung*⁴⁾ addiert in 1, 4-Stellung ziemlich leicht. (Die Addition von Li ist hier nicht untersucht.) Die *Diphenylpolyene*, z. B.

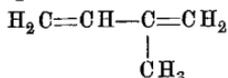


¹⁾ Wir formulieren die Additionsverbindung absichtlich ohne Doppelbindung.

²⁾ Zusammenstellung bei W. Schlenk und E. Bergmann, Ann. d. Chem. **463**, 1, 1929.

³⁾ Man schließt hier und in den folgenden Fällen auf die Orte der Addition aus der Konstitution des bei der Hydrierung gebildeten Produktes, indem man annimmt, daß die Hydrierung an den Stellen erfolgt, an denen das Metall angelagert wird.

⁴⁾ Untersucht ist das Isopren



mit Na in flüssigem NH_3 ; T. Midgley u. A. L. Henne, Journ. Amer. Chem. Soc. **51**, 1293, 1929; K. Ziegler u. H. Kleiner, Ann. d. Chem. **473**, 58, 1929.

addieren an den punktierten Stellen, wie aus Versuchen mit Na-Amalgam geschlossen wird. (Längere konjugierte Systeme mit CH_2 -Gruppen an den Enden sind wegen ihrer Neigung zu Polymerisation nicht untersucht.) Benzol und die einfache Doppelbindung addieren überhaupt nicht.

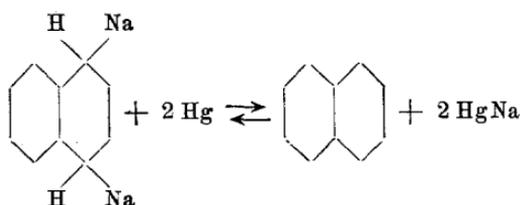
Es besteht also für die Leichtigkeit der Addition ein und desselben Alkalimetalls die Reihenfolge:

1. Anthracen,
2. Konjugierte Doppelbindung, Naphthalin,
3. Diphenyl,
4. Benzol, isolierte Doppelbindung (addieren nicht).

Dieselbe Reihenfolge besteht nun für die Energie der tiefsten unbesetzten Zustände der verschiedenen Verbindungen:

1. Anthracen: $-\alpha + 0,41 \beta$,
2. Konjugierte Doppelbindung, Naphthalin: $-\alpha + 0,62 \beta$,
3. Diphenyl: $-\alpha + 0,71 \beta$,
4. Benzol, isolierte Doppelbindung: $-\alpha + \beta$.

Da β von der Größenordnung 10 bis 15 kcal ist (siehe I, S. 271), handelt es sich um Energieunterschiede von einigen kcal. Die Lage der tiefsten unbesetzten Zustände ist nun ein Maß für die Abgeschlossenheit der Elektronengruppe in bezug auf die Aufnahme von Elektronen. Besteht eine Tendenz zur Aufnahme von Elektronen wenigstens in Gegenwart eines positiven Ions (wie sie beim 5-Ring sehr ausgesprochen ist), so wird diese um so größer sein, je tiefer der niedrigste unbesetzte Zustand ist. Daher wird dann eine Addition von zwei Alkaliatomen, die je ein Elektron in diesen Zustand abgeben können (da der Zustand doppelt besetzt werden kann), um so leichter erfolgen, je tiefer dieser Zustand liegt. Man hat so eine qualitative Deutung für die Abstufungen der Neigung zur Addition von Alkali und damit zur Hydrierung mit Alkali. Natürlich ist zu bemerken, daß ein wirkliches Maß für „die Leichtigkeit der Addition“ sich bisher nicht geben läßt, da keine quantitativen Untersuchungen etwa über Gleichgewichte der Art



bisher gemacht sind. Bemerkenswert ist ferner, daß ein Zusammenhang zu bestehen scheint zwischen der Ladungsverteilung der tiefsten unbesetzten Zustände und den Orten, an denen die Addition vorzugsweise erfolgt. Berechnet man diese Ladungsdichte¹⁾, so findet man beim Anthracen gleiche Maxima in 9, 10 (*a*, *b* bei uns); beim Naphthalin gleiche Maxima in 1, 4, 5, 8 (3, 6, 3', 6' bei uns); bei der konjugierten Doppelbindung in 1, 4 und beim Diphenyl an den Enden 4, 4' (bei uns 4, 4'); die Ladungsdichte an den mittleren Atomen 1, 1' (bei uns 1, 1') ist nur wenig kleiner. Das sind aber gerade die Stellen, an denen Alkali addiert wird. Beim Diphenyl ist das allerdings nicht sicher. Nach Schlenk und Bergmann (l. c.) soll Li in 1, 4 addiert werden, doch scheint der Konstitutionsbeweis für das Hydrierungsprodukt nicht ganz zwingend²⁾. Es erscheint einleuchtend, daß ein Alkaliatom an den Stellen am festesten gebunden wird, an denen der tiefste unbesetzte Zustand, in den sein Elektron geht, bei Abwesenheit des Alkaliions seine höchste Ladungsdichte aufweist. Warum allerdings beim Naphthalin die Anlagerung in 1, 4, nicht aber in 1, 5 oder 1, 8 erfolgt, ist nicht so einfach zu deuten.

Man könnte daran denken, in ähnlicher Weise die Leichtigkeit der Addition von Halogenen an die verschiedenen Verbindungen mit den Abstufungen der niedrigsten *Anregungsenergien* in Beziehung zu setzen. Indessen scheinen hier die Verhältnisse weniger einfach zu liegen, wie man auch theoretisch vermuten kann. Bei der Addition von *Alkali* handelt es sich anscheinend um eine Ionenbindung, d. h. in der Sprache der Valenzstriche, es ist kein homöopolarer Valenzstrich zum Alkaliatom zu ziehen. Bei der Addition von *Halogen* hingegen wird eine homöopolare Bindung hergestellt, und die dadurch entstehenden vier Valenzen sind bestrebt, die Tetraederanordnung einzunehmen. Daher wird hier u. a. noch wesentlich sein, wie weit diese Einstellung möglich ist, ohne die übrigen Teile des Moleküls zu deformieren.

¹⁾ Auf die Wiedergabe dieser Berechnungen, die sich ohne weiteres auf Grund der Säkulargleichungen durchführen lassen, verzichten wir.

²⁾ Da das Diphenyl im Gegensatz zum Benzol oder zu Phenylen, die durch aliphatische Gruppen getrennt sind, Alkali addiert, wird man auch aus diesem Grunde die Bindung zwischen den beiden Phenylen nicht als gewöhnliche Einfachbindung ansehen dürfen. Andererseits ist es möglich, daß das wirkliche Verhalten des Diphenyls einem Mittelding zwischen ebener und senkrechter Anordnung der beiden Ringe entspricht. (Im Falle senkrechter Anordnung wäre die Bindung zwischen den Ringen als Einfachbindung anzusehen, da dann keine Resonanz zwischen den mittleren Atomen statthaben kann.) Falls die Behauptung über die Stellen der Addition von Schlenk und Bergmann zutrifft, könnte dies möglicherweise hiermit in Zusammenhang stehen.

Dagegen dürfte das Problem des Einflusses von Substituenten auf die Leichtigkeit der Halogenaddition eher einer einfachen Behandlung zugänglich sein.

Wir hoffen demnächst zeigen zu können, daß auch ein Verständnis des Verhaltens der sogenannten freien Radikale auf Grund der hier benutzten Methoden angebahnt werden kann.

Wir hoffen dann auch, die dem Chemiker sich wahrscheinlich schon aufdrängende Frage nach dem Zusammenhang unserer Vorstellungen mit der Thieleschen Partialvalenzhypothese und ähnlichen von den Chemikern versuchten Vorstellungen für das Verhalten ungesättigter und aromatischer Verbindungen beleuchten zu können. Wir halten dies an dieser Stelle noch für verfrüht, da die bisher behandelten Fragen zeigen, wie viele Einzelheiten für das chemische Verhalten maßgebend sind, so daß es einerseits nicht wundernehmen kann, daß so einfache Bilder wie das Thielesche nicht ausreichend sein können; andererseits glauben wir, daß die Leistungsfähigkeit der hier benutzten Vorstellungen noch für eine Reihe von Verbindungen und Reaktionen in verschiedener Hinsicht zu untersuchen und zu prüfen ist.

Anhang.

Allgemein führen wir ein [vgl. (1), (2), (3), (4) des Textes]:

$$\eta = \Delta W + \alpha \quad (\text{A 1})$$

und

$$e = \frac{\Delta W + \alpha}{\beta} = \frac{\eta}{\beta}; \quad \Delta W = -\alpha + e\beta. \quad (\text{A 2})$$

Naphthalin. Wir numerieren die Atome wie in Fig. 2 und sehen in erster Näherung das Hartreepotential, d. h. auch die Größen α , β für alle Atome als gleich an. Die Säkularmatrix wird dann (\cdot steht für 0):

	ψ_1	ψ_2	ψ_3	ψ_4	ψ_5	ψ_6	ψ'_3	ψ'_4	ψ'_5	ψ'_6
ψ_1	e	1	\cdot	\cdot	\cdot	1	\cdot	\cdot	\cdot	1
ψ_2	1	e	1	\cdot	\cdot	\cdot	1	\cdot	\cdot	\cdot
ψ_3	\cdot	1	e	1	\cdot	\cdot	\cdot	\cdot	\cdot	\cdot
ψ_4	\cdot	\cdot	1	e	1	\cdot	\cdot	\cdot	\cdot	\cdot
ψ_5	\cdot	\cdot	\cdot	1	e	1	\cdot	\cdot	\cdot	\cdot
ψ_6	1	\cdot	\cdot	\cdot	1	e	1	\cdot	\cdot	\cdot
ψ'_3	\cdot	1	\cdot	\cdot	\cdot	1	e	\cdot	\cdot	\cdot
ψ'_4	\cdot	\cdot	\cdot	\cdot	\cdot	\cdot	1	e	1	\cdot
ψ'_5	\cdot	1	e	1						
ψ'_6	1	\cdot	\cdot	\cdot	\cdot	\cdot	\cdot	\cdot	1	e

(A 3)

Wir reduzieren sie durch Einführung der (normierten) Eigenfunktionen, die den Klassen vom Spiegelungscharakter $++$, $+-$, $-+$, $---$ in bezug auf die Ebenen v_1, v_2 angehören:

$$\left. \begin{aligned} +: \psi_{++}^{(1,2)} &= \frac{\psi_1 + \psi_2}{\sqrt{2}}; \psi_{++}^{(3,6)} = \frac{1}{2} (\psi_3 + \psi_6 + \psi'_3 + \psi'_6); \psi_{++}^{(4,5)} = \frac{1}{2} (\psi_4 + \psi_5 + \psi'_4 + \psi'_5), \\ -: \psi_{+-}^{(1,2)} &= \frac{\psi_1 - \psi_2}{\sqrt{2}}; \psi_{+-}^{(3,6)} = \frac{1}{2} (\psi_3 - \psi_6 + \psi'_3 - \psi'_6); \psi_{+-}^{(4,5)} = \frac{1}{2} (\psi_4 - \psi_5 + \psi'_4 - \psi'_5), \\ +: & \psi_{-+}^{(3,6)} = \frac{1}{2} ((\psi_3 + \psi_6) - (\psi'_3 + \psi'_6)); \psi_{-+}^{(4,5)} = \frac{1}{2} ((\psi_4 + \psi_5) - (\psi'_4 + \psi'_5)), \\ -: & \psi_{--}^{(3,6)} = \frac{1}{2} ((\psi_3 - \psi_6) - (\psi'_3 - \psi'_6)); \psi_{--}^{(4,5)} = \frac{1}{2} ((\psi_4 - \psi_5) - (\psi'_4 - \psi'_5)). \end{aligned} \right\} \text{(A 4)}$$

Durch diese Transformation zerfällt die Matrix (A 3) in die folgenden:

		$\psi_{++}^{(1,2)}$	$\psi_{++}^{(3,6)}$	$\psi_{++}^{(4,5)}$	
$++:$	$\psi_{++}^{(1,2)}$	$\varrho + 1$	$\sqrt{2}$	0	(A 5)
	$\psi_{++}^{(3,6)}$	$\sqrt{2}$	ϱ	1	
	$\psi_{++}^{(4,5)}$	0	1	$\varrho + 1$	

		$\psi_{+-}^{(1,2)}$	$\psi_{+-}^{(3,6)}$	$\psi_{+-}^{(4,5)}$	
$+-:$	$\psi_{+-}^{(1,2)}$	$\varrho - 1$	$-\sqrt{2}$	0	(A 6)
	$\psi_{+-}^{(3,6)}$	$-\sqrt{2}$	ϱ	1	
	$\psi_{+-}^{(4,5)}$	0	1	$\varrho - 1$	

		$\psi_{-+}^{(3,6)}$	$\psi_{-+}^{(4,5)}$	
$-+:$	$\psi_{-+}^{(3,6)}$	ϱ	1	(A 7)
	$\psi_{-+}^{(4,5)}$	1	$\varrho + 1$	

		$\psi_{--}^{(3,6)}$	$\psi_{--}^{(4,5)}$	
$---:$	$\psi_{--}^{(3,6)}$	ϱ	1	(A 8)
	$\psi_{--}^{(4,5)}$	1	$\varrho - 1$	

Nullsetzen der Determinanten liefert die Eigenwerte:

$$\left. \begin{aligned} \varrho_{++}^{(0)} &= -\frac{1}{2}(\sqrt{13} + 1); \varrho_{++}^{(2)} = -1; & \varrho_{++}^{(4)} &= \frac{1}{2}(\sqrt{13} - 1), \\ \varrho_{+-}^{(1)} &= -\frac{1}{2}(\sqrt{13} - 1); \varrho_{+-}^{(3)} = 1; & \varrho_{+-}^{(5)} &= \frac{1}{2}(\sqrt{13} + 1), \\ \varrho_{-+}^{(1)} &= -\frac{1}{2}(\sqrt{5} + 1); \varrho_{-+}^{(3)} = \frac{1}{2}(\sqrt{5} - 1), \\ \varrho_{--}^{(2)} &= -\frac{1}{2}(\sqrt{5} - 1); \varrho_{--}^{(4)} = \frac{1}{2}(\sqrt{5} + 1). \end{aligned} \right\} \text{(A 9)}$$

Die Eigenwerte von (A 5) und (A 6), sowie (A 7) und (A 8) liegen paarweise symmetrisch zu Null. Man erkennt das z. B. an (A 5), (A 6) sofort, wenn man in (A 6) der Reihe nach die erste Zeile, die zweite Kolonne, die dritte

Zeile mit -1 multipliziert. Man erhält dann eine Determinante, die sich von (A 5) nur dadurch unterscheidet, daß ρ mit negativem Zeichen auftritt.

Aus (A 9) folgen nach (A 2) die in Fig. 2 angegebenen η -Werte. Die Lage der Knotenflächen ergibt sich leicht durch Bestimmung der Koeffizienten in (2). Der Grundzustand hat die Besetzung:

$$(+ +, 0)^2 (- +, 1)^2 (+ -, 1)^2 (+ +, 2)^2 (- -, 2)^2.$$

Hieraus ergibt sich als Charakter der zugehörigen Eigenfunktion: $++$. Dies Resultat bleibt auch erhalten, wenn man berücksichtigt, daß die Potentialfelder der Atome 1, 2 von denjenigen der Atome 3, 3'; 6, 6', und diese wieder von denen der Atome 4, 4'; 5, 5' etwas abweichen werden. Denn sieht man die Abweichungen als Störung an, so hat diese $++$ -Symmetrie, und die gestörte Eigenfunktion setzt sich daher zusammen aus der ungestörten und einer Summe von Funktionen, die alle wieder $++$ -Symmetrie haben.

Anthracen. Mit den Atombezeichnungen der Fig. 3 wird die Säkularmatrix:

	ψ_a	ψ_b	ψ_1	ψ_2	ψ_3	ψ_4	ψ_5	ψ_6	ψ'_1	ψ'_2	ψ'_3	ψ'_4	ψ'_5	ψ'_6
ψ_a	ρ	.	1	1
ψ_b	.	ρ	.	1	1
ψ_1	1	.	ρ	1	.	.	.	1
ψ_2	.	1	1	ρ	1
ψ_3	.	.	.	1	ρ	1
ψ_4	1	ρ	1
ψ_5	1	ρ	1
ψ_6	.	.	1	.	.	.	1	ρ
ψ'_1	1	ρ	1	.	.	.	1
ψ'_2	.	1	1	ρ	1	.	.	.
ψ'_3	1	ρ	1	.	.
ψ'_4	1	ρ	1	.
ψ'_5	1	ρ	1
ψ'_6	1	ρ	1

(A 10)

Wir reduzieren die Matrix durch Einführung der den vier Klassen angehörigen (normierten) Eigenfunktionen:

$$\left. \begin{aligned}
 ++: \psi_{++}^{(a,b)} &= \frac{\psi_a + \psi_b}{\sqrt{2}}; \quad \psi_{++}^{(1,2)} = \frac{1}{2} (\psi_1 + \psi_2 + \psi'_1 + \psi'_2); \quad \psi_{++}^{(3,6)} = \frac{1}{2} (\psi_3 + \psi_6 + \psi'_3 + \psi'_6); \\
 & \quad \psi_{++}^{(4,5)} = \frac{1}{2} (\psi_4 + \psi_5 + \psi'_4 + \psi'_5), \\
 +-: \psi_{+-}^{(a,b)} &= \frac{\psi_a - \psi_b}{\sqrt{2}}; \quad \psi_{+-}^{(1,2)} = \frac{1}{2} (\psi_1 - \psi_2 + \psi'_1 - \psi'_2); \quad \psi_{+-}^{(3,6)} = \frac{1}{2} (\psi_3 - \psi_6 + \psi'_3 - \psi'_6); \\
 & \quad \psi_{+-}^{(4,5)} = \frac{1}{2} (\psi_4 - \psi_5 + \psi'_4 - \psi'_5), \\
 -+: & \quad \psi_{-+}^{(1,2)} = \frac{1}{2} ((\psi_1 + \psi_2) - (\psi'_1 + \psi'_2)); \quad \psi_{-+}^{(3,6)} = \frac{1}{2} ((\psi_3 + \psi_6) - (\psi'_3 + \psi'_6)); \\
 & \quad \psi_{-+}^{(4,5)} = \frac{1}{2} ((\psi_4 + \psi_5) - (\psi'_4 + \psi'_5)), \\
 --: & \quad \psi_{--}^{(1,2)} = \frac{1}{2} ((\psi_1 - \psi_2) - (\psi'_1 - \psi'_2)); \quad \psi_{--}^{(3,6)} = \frac{1}{2} ((\psi_3 - \psi_6) - (\psi'_3 - \psi'_6)); \\
 & \quad \psi_{--}^{(4,5)} = \frac{1}{2} ((\psi_4 - \psi_5) - (\psi'_4 - \psi'_5)).
 \end{aligned} \right\} (A)$$

Durch diese Transformation zerfällt die Matrix (A 10) in die folgenden:

$$\begin{array}{c|cccc}
 & \psi_{++}^{(a,b)} & \psi_{++}^{(1,2)} & \psi_{++}^{(3,6)} & \psi_{++}^{(4,5)} \\
 \hline
 ++: & \psi_{++}^{(a,b)} & \underline{\rho} & \sqrt{2} & \cdot \\
 & \psi_{++}^{(1,2)} & \sqrt{2} & \underline{\rho} + 1 & \cdot \\
 & \psi_{++}^{(3,6)} & \cdot & 1 & \underline{\rho} \\
 & \psi_{++}^{(4,5)} & \cdot & \cdot & 1 \\
 & & & & \underline{\rho} + 1
 \end{array} \quad (\text{A } 12)$$

$$\begin{array}{c|cccc}
 & \psi_{+-}^{(a,b)} & \psi_{+-}^{(1,2)} & \psi_{+-}^{(3,6)} & \psi_{+-}^{(4,5)} \\
 \hline
 +-: & \psi_{+-}^{(a,b)} & \underline{\rho} & \sqrt{2} & \cdot \\
 & \psi_{+-}^{(1,2)} & \sqrt{2} & \underline{\rho} - 1 & -1 \\
 & \psi_{+-}^{(3,6)} & \cdot & -1 & \underline{\rho} \\
 & \psi_{+-}^{(4,5)} & \cdot & \cdot & 1 \\
 & & & & 1 \\
 & & & & \underline{\rho} - 1
 \end{array} \quad (\text{A } 13)$$

$$\begin{array}{c|ccc}
 & \psi_{-+}^{(1,2)} & \psi_{-+}^{(3,6)} & \psi_{-+}^{(4,5)} \\
 \hline
 --+: & \psi_{-+}^{(1,2)} & \underline{\rho} + 1 & 1 \\
 & \psi_{-+}^{(3,6)} & 1 & \underline{\rho} \\
 & \psi_{-+}^{(4,5)} & \cdot & 1 \\
 & & & \underline{\rho} - 1
 \end{array} \quad (\text{A } 14)$$

$$\begin{array}{c|ccc}
 & \psi_{--}^{(1,2)} & \psi_{--}^{(3,6)} & \psi_{--}^{(4,5)} \\
 \hline
 ---: & \psi_{--}^{(1,2)} & \underline{\rho} - 1 & -1 \\
 & \psi_{--}^{(3,6)} & -1 & \underline{\rho} \\
 & \psi_{--}^{(4,5)} & \cdot & 1 \\
 & & & \underline{\rho} - 1
 \end{array} \quad (\text{A } 15)$$

Die Eigenwerte werden:

$$\left. \begin{array}{l}
 \rho_{++}^{(0)} = -(\sqrt{2} + 1), \quad \rho_{++}^{(2)} = -\sqrt{2}, \quad \rho_{++}^{(4)} = (\sqrt{2} - 1), \quad \rho_{++}^{(6)} = \sqrt{2}, \\
 \rho_{+-}^{(1)} = -\sqrt{2}, \quad \rho_{+-}^{(3)} = -(\sqrt{2} - 1), \quad \rho_{+-}^{(5)} = \sqrt{2}, \quad \rho_{+-}^{(7)} = (\sqrt{2} + 1), \\
 \rho_{-+}^{(1)} = -2, \quad \rho_{-+}^{(3)} = -1, \quad \rho_{-+}^{(5)} = 1, \\
 \rho_{--}^{(2)} = -1, \quad \rho_{--}^{(4)} = 1, \quad \rho_{--}^{(6)} = 2.
 \end{array} \right\} \quad (\text{A } 16)$$

Die Eigenwerte von (A 12) und (A 13), sowie (A 14) und (A 15) liegen paarweise symmetrisch zu Null. Der Grundzustand hat die Besetzung:

$$(++)^2 (-+, 1)^2 (++)^2 (+-, 1)^2 (-+, 3)^2 (---, 2)^2 (+-, 3)^2,$$

also +-Symmetrie.

Phenanthren. Wir verzichten auf Aufstellung der Säkularmatrix (von 14. Ordnung) und bemerken nur, daß sie sich infolge der Spiegelsymmetrie in bezug auf die Spiegelungsebene des Moleküls in zwei Matrizen von 7. Ordnung zerfallen läßt, deren Eigenwerte, wie sich leicht zeigen läßt,

wieder paarweise symmetrisch zur Null liegen; und daß der Grundzustand +-Symmetrie hat.

Diphenyl. Mit den Atombezeichnungen von Fig. 4 zerfällt die Säkularmatrix, die hinzuschreiben sich wohl erübrigt, nach Einführung der Funktionen:

$$\left. \begin{aligned}
 ++: \psi_{++}^{(1)} &= \frac{\psi_1 + \psi'_1}{\sqrt{2}}; \psi_{++}^{(2,6)} = \frac{1}{2}(\psi_2 + \psi'_2 + \psi_6 + \psi'_6); \psi_{++}^{(3,5)} = \frac{1}{2}(\psi_3 + \psi'_3 + \psi_5 + \psi'_5); \\
 & \psi_{++}^{(4)} = \frac{(\psi_4 + \psi'_4)}{\sqrt{2}}, \\
 +-: \psi_{+-}^{(1)} &= \frac{\psi_1 - \psi'_1}{\sqrt{2}}; \psi_{+-}^{(2,6)} = \frac{1}{2}(\psi_2 - \psi'_2 + \psi_6 - \psi'_6); \psi_{+-}^{(3,5)} = \frac{1}{2}(\psi_3 - \psi'_3 + \psi_5 - \psi'_5); \\
 & \psi_{+-}^{(4)} = \frac{\psi_4 - \psi'_4}{\sqrt{2}}, \\
 -+: \psi_{-+}^{(2,6)} &= \frac{1}{2}((\psi_2 + \psi'_2) - (\psi_6 + \psi'_6)); \psi_{-+}^{(3,5)} = \frac{1}{2}((\psi_3 + \psi'_3) - (\psi_5 + \psi'_5)), \\
 ---: \psi_{---}^{(2,6)} &= \frac{1}{2}((\psi_2 - \psi'_2) - (\psi_6 - \psi'_6)); \psi_{---}^{(3,5)} = \frac{1}{2}((\psi_3 - \psi'_3) - (\psi_5 - \psi'_5)),
 \end{aligned} \right\} (A)$$

in die vier Matrizen:

		$\psi_{++}^{(1)}$	$\psi_{++}^{(2,6)}$	$\psi_{++}^{(3,5)}$	$\psi_{++}^{(4)}$	
++:	$\psi_{++}^{(1)}$	$e + 1$	$\sqrt{2}$.	.	(A 18)
	$\psi_{++}^{(2,6)}$	$\sqrt{2}$	e	1	.	
	$\psi_{++}^{(3,5)}$.	1	$\frac{e}{\sqrt{2}}$	$\sqrt{2}$	
	$\psi_{++}^{(4)}$.	.	$\sqrt{2}$	e	

		$\psi_{+-}^{(1)}$	$\psi_{+-}^{(2,6)}$	$\psi_{+-}^{(3,5)}$	$\psi_{+-}^{(4)}$	
+-:	$\psi_{+-}^{(1)}$	$e - 1$	$\sqrt{2}$.	.	(A 19)
	$\psi_{+-}^{(2,6)}$	$\sqrt{2}$	e	1	.	
	$\psi_{+-}^{(3,5)}$.	1	$\frac{e}{\sqrt{2}}$	$\sqrt{2}$	
	$\psi_{+-}^{(4)}$.	.	$\sqrt{2}$	e	

		$\psi_{-+}^{(2,6)}$	$\psi_{-+}^{(3,5)}$	
-+:	$\psi_{-+}^{(2,6)}$	e	1	(A 20)
	$\psi_{-+}^{(3,5)}$	1	e	

		$\psi_{---}^{(2,6)}$	$\psi_{---}^{(3,5)}$	
---:	$\psi_{---}^{(2,6)}$	e	1	(A 21)
	$\psi_{---}^{(3,5)}$	1	e	

Die durch Nullsetzen der Determinanten von (A 18), (A 19) erhaltenen Gleichungen vierten Grades, deren Wurzeln wieder paarweise symmetrisch zu Null liegen, haben wir graphisch gelöst. Die Eigenwerte werden:

$$\left. \begin{aligned} \varrho_{++}^{(0)} &= -2,28, & \varrho_{++}^{(2)} &= -1,33, & \varrho_{++}^{(4)} &= 0,71, & \varrho_{++}^{(6)} &= 1,89, \\ \varrho_{+-}^{(1)} &= -1,89, & \varrho_{+-}^{(3)} &= -0,71, & \varrho_{+-}^{(5)} &= 1,33, & \varrho_{+-}^{(7)} &= 2,28, \\ \varrho_{-+}^{(1)} &= -1, & \varrho_{-+}^{(3)} &= 1, \\ \varrho_{--}^{(2)} &= -1, & \varrho_{--}^{(4)} &= 1. \end{aligned} \right\} \quad (\text{A } 22)$$

Der Grundzustand hat die Besetzung

$$(+ +, 0)^2 (+ -, 1)^2 (+ +, 2)^2 (- +, 1)^2 (- -, 2)^2 (+ -, 3)^2,$$

also $++$ -Symmetrie.

Offene Ketten. Die Säkularmatrix lautet:

	ψ_1	ψ_2	ψ_3	\dots	ψ_{f-1}	ψ_f	ψ_{f+1}	\dots	ψ_n		
ψ_1	ϱ	1	.	.	\dots	.	.	.	\dots	.	
ψ_2	1	ϱ	1	.	\dots	.	.	.	\dots	.	
ψ_3	.	1	ϱ	1	\dots	.	.	.	\dots	.	
\vdots											
ψ_{f-1}	\dots	1	ϱ	1	\dots	.	
ψ_f	\dots	.	1	ϱ	1.	.	
\vdots											
ψ_n	\dots	.	.	.	\dots	1	ϱ

Man verifiziert leicht durch Einsetzen die im Text angegebene Lösung (6).

Meinem Bruder Walter Hückel, Greifswald, bin ich für wertvolle Diskussionen chemischer Fragen zu Dank verpflichtet.

Stuttgart, Institut für theoretische Physik der Technischen Hochschule.

