

Siebentes Kapitel.

Doppelte und dreifache Bindung.

Wir haben gesehen, daß im normalen Zustand des Moleküls jedes H-Atom sein stabiles Elektronenpaar, jedes andere Atom seine stabile Achtergruppe hat. Wir haben weiter festgestellt, daß dieser Zustand bei vielen Molekülen erreicht ist, wenn zwei Moleküle sich in ein Elektronenpaar teilen, was wir für gleichbedeutend mit chemischer Bindung erklärt haben. In vielen Fällen reicht dieser Vorgang der Bildung einfacher Bindungen durch Elektronenpaare jedoch nicht aus, um bei jedem Atom eine vollständige, stabile Schale auszubilden. Zum Beispiel hat das O-Atom nur sechs Valenzelektronen, und auch wenn zwei Atome sich in ein Elektronenpaar teilen, so genügt das noch nicht zur Bildung zweier vollständiger Oktetts. Findet dagegen die Aufteilung zweier Elektronenpaare statt, dann können wir jedem Atom seine Achterschale zusprechen.

Wir können uns eine solche Bindung anschaulich vorstellen, wenn wir uns denken, daß jedes Atom im Mittelpunkt eines Tetraeders liegt, an dessen vier Ecken je ein Elektronenpaar sitzt, und daß zwei Tetraeder mit je zwei Ecken zusammenhängen. Eine solche räumliche Anordnung kann durch die gewöhnliche Schreibweise nicht gut wiedergegeben werden, wir wollen uns daher auf eine mehr schematische Darstellung des Moleküls, nämlich :Ö::Ö: einigen.

Diese Theorie entspricht durchaus der gebräuchlichen Vorstellung von der Doppelbindung, wie man sie beim Ausbau der organischen Strukturchemie verwandte. Die Doppelbindung wird weder in der alten, noch in der neuen Theorie als irgendwie gleichwertig mit zwei einfachen angesehen. Der Organiker bezeichnet Verbindungen mit Doppelbindung als ungesättigt; dieser Ausdruck soll viel mehr sagen, als daß hier lediglich eine Nichterfüllung der einfachsten Valenzregeln vorliegt. Der Begriff „ungesättigt“ umfaßt einen Komplex von Eigenschaften, die alle auf eine Lockerung

im Aufbau und auf fehlende Stabilität hinweisen. Ungesättigte Körper bilden eine Stoffklasse, die sich auszeichnet durch starke Reaktionsfähigkeit, durch das Bestreben, mittels Umlagerung oder durch Addition anderer Stoffe in gesättigte Körper überzugehen, und häufig durch das Auftreten von Farbe. Der ungesättigte Zustand eines Moleküls offenbart sich öfters in dem Bestreben, mit anderen Molekülen lose Additionsverbindungen zu bilden. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe zeigen im Gegensatz zu gesättigten die ausgesprochene Tendenz zur Bildung derartiger Komplexe; Kristallisiert man z. B. einen Körper aus einem ungesättigten Kohlenwasserstoff um, so kristallisiert er häufig mit dem Lösungsmittel als Solvat. Man sagt zuweilen, ungesättigte Körper besitzen Restaffinität.

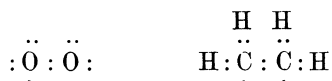
Alle für ungesättigte Stoffe charakteristischen Eigenschaften deuten darauf hin, daß bei ihnen die Elektronen sich nicht in Lagen so hoher Symmetrie und so niedrigen Energieinhalts befinden, wie sie offenbar in den gesättigten Verbindungen vorliegen. Eine der auffallendsten Eigenschaften des gewöhnlichen Sauerstoffs ist sein ausgesprochener Paramagnetismus. Dieser steht fraglos in ganz engem Zusammenhang mit dem ungesättigten Zustand des Sauerstoffmoleküls; in der Doppelbindung liegt offenbar eine Elektronenverteilung vor (wobei die Elektronen als Kreisströme oder Magneten betrachtet werden), welche nicht zu in sich abgesättigten magnetischen Systemen führt, wie sie in gesättigten Molekülen anzunehmen sind.

Äthylen ist der Prototyp der ungesättigten organischen Verbindungen; wir können ihm die Formel
$$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \ddot{\cdot} \quad \ddot{\cdot} \\ \text{H} : \text{C} :: \text{C} : \text{H} \end{array}$$
 zuschreiben, die unserer Formel für den zweiatomigen Sauerstoff völlig analog ist. In der Tat besteht viel Ähnlichkeit zwischen diesen beiden Stoffen*). Während die gesättigten organischen Verbindungen ohne

*) In einer inzwischen erschienenen Arbeit, Chem. Rev. **1**, 231 (1924) schreibt Lewis dem Äthylen die obenstehende Elektronenformel
$$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \ddot{\cdot} \quad \ddot{\cdot} \\ \text{H} : \text{C} :: \text{C} : \text{H} \end{array}$$
 zu, dem Sauerstoff aber wegen seines Paramagnetismus und sonstiger Eigenschaften die Formel
$$\begin{array}{c} \ddot{\cdot} \quad \ddot{\cdot} \\ \text{O} : \text{O} : \end{array}$$
. In einer weiteren Arbeit, Journ. Amer. Chem. Soc. **46**, 2027 (1924) wird gezeigt, daß Sauerstoff bei tiefen Temperaturen sich zu dem chemisch und magnetisch gesättigten Molekül
$$\begin{array}{c} \ddot{\cdot} \quad \ddot{\cdot} \\ \text{O} : \text{O} : \\ \ddot{\cdot} \quad \ddot{\cdot} \end{array}$$
 assoziiert. Im flüssigen Sauerstoff liegt ein Gemisch beider Formen vor.

Ausnahme diamagnetisch sind, ist Äthylen deutlich paramagnetisch, und auch in allen komplizierteren Molekülen verringert die Äthylenbindung den Diamagnetismus.

Auch in ihren chemischen Reaktionen ähneln die beiden Stoffe einander. Man nimmt gewöhnlich an, daß Oxydation bei Zimmertemperatur zuerst zu einem Peroxyd führt. Zum Beispiel bildet Wasserstoff, der in Gegenwart von Sauerstoff in Freiheit gesetzt wird, Wasserstoffsuperoxyd, und Stoffe wie Triphenylmethyl verbinden sich direkt mit dem Sauerstoff der Luft zu den entsprechenden Peroxyden. Solch ein Vorgang kann betrachtet werden als ein Aufrichten der einen Hälfte der Doppelbindung, und die Erscheinung ist völlig analog der Anlagerung von Wasserstoff oder Brom an Äthylen. Bei diesen Reaktionen verhalten sich Sauerstoff und Äthylen fast so, als hätten sie Strukturen, die durch die folgenden Formeln



wiedergegeben werden können; in diesen liegen zwar keine unpaaren Moleküle vor, wohl aber ist jedes Atom ein unpaares insofern, als es ein Elektron ohne Partner hat. Man muß jedoch annehmen, daß diese Formeln den tatsächlichen Zustand, der sich aus der Doppelbindung ergibt, stark übertrieben darstellen. Vielleicht geben sie Grenzfälle wieder, die gelegentlich von einigen wenigen Molekülen erreicht werden.

Es hat sich gezeigt, daß die Eigenschaften ungesättigter organischer Verbindungen in guter Übereinstimmung stehen mit der von Baeyer [6] ausgesprochenen Spannungstheorie. Nach dieser Theorie hat jede Bindung das Bestreben, Atom mit Atom geradlinig zu verknüpfen; die Richtungen der vier von einem C-Atom ausgehenden Bindungen sind durch die Tetraedersymmetrie bestimmt. Wenn die Bindungen aus diesen Lagen gedrängt werden, so muß man annehmen, daß ein Spannungszustand entsteht, der sich durch Instabilität und die allgemeinen Kennzeichen des ungesättigten Zustandes bemerkbar macht.

Nach dieser Vorstellung können sich Ringe von fünf oder sechs Atomen bilden, ohne daß beträchtliche Spannungen entstehen; Ringe von drei und vier Gliedern erfordern jedoch eine erhebliche Ablenkung der Bindungen. In der Tat zeigen Ringverbindungen wie Tetra- und Trimethylen viele Merkmale ungesättigter Ver-

bindungen. In dem Ring aus zwei Gliedern, also in der Doppelbindung, erreicht dieser Effekt ein Maximum.

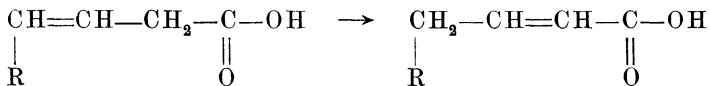
Ich zeigte in meiner 1916 erschienenen Arbeit [57], daß die neue Theorie genau das gleiche leistet, wie die Baeyersche Vorstellung, „wenn wir nämlich die einfache Annahme machen, daß alle Atomkerne einander abstoßen und daß Moleküle nur durch Elektronenpaare zusammengehalten werden, die den verbundenen Atomen gemeinsam angehören. Zum Beispiel suchen zwei einfach verbundene C-Atome ihre Atomrümpfe soweit als möglich voneinander zu entfernen; diese Bedingung ist erfüllt, wenn die aneinandergrenzenden Ecken der beiden Tetraeder auf der Verbindungslinie der Tetraedermittelpunkte liegen.“ Wenn ferner ein Kohlenstoffrumpf mit vier anderen verbunden ist, so werden diese vier infolge ihrer gegenseitigen Abstoßung eine Anordnung mit Tetraedersymmetrie einnehmen.

Wie wir uns auch diesen Spannungszustand vorstellen mögen, soviel ist sicher, daß das Molekül nicht in einen reaktionsträgen Zustand hoher Stabilität und geringer Elektronenbeweglichkeit übergeht, wenn zwei Atome nicht nur eines, sondern zwei Elektronenpaare unter sich teilen. Vielmehr gleicht sich das System in sich aus, so gut es unter diesen Umständen geht, und bei diesem Ausgleichen bleiben eins oder beide Bindungspaare in einem Zustand, in dem die Elektronen locker gebunden sind und kein in sich abgesättigtes magnetisches System bilden können. Wir können auch nicht den Schluß ziehen, daß dieser Zustand auf die beiden Elektronenpaare beschränkt ist, die nach unserer Annahme die Doppelbindung ausmachen. Die Eigenschaften derartiger Moleküle zeigen ganz klar, daß die übrigen Bindungen in ähnlicher Weise beeinflußt werden, so, als ob ihre Elektronen gleichfalls aus der Lage größter Stabilität abgelenkt und beweglicher gemacht würden.

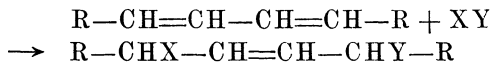
So treten die verschiedenen Erscheinungen, die die Lösung einer Bindung bedingen — z. B. die Spaltung eines Moleküls oder die Umlagerung von Atomgruppen —, fast ausnahmslos in der Nachbarschaft derartiger ungesättigter Stellen auf. Wenn auch keine exakte wissenschaftliche Analogie besteht, so können wir doch bildlich diese Erscheinung mit der Wirkung einer Spannung vergleichen, die man auf einen bestimmten Teil eines mechanischen Systems elastischer Körper wirken läßt. Andere Stellen des Systems geben dann derart nach, daß sie die Spannung am Angriffspunkte vermindern und sie gleichmäßig auf das ganze System ver-

teilen. Dieser Vorgang schreitet fort, bis ein Teil des Systems, der starrer ist, nicht mehr daran teilnimmt oder die allgemeine Ausgleichsbewegung nicht weiter fortpflanzt. So kann sich in einem organischen Molekül ein Spannungszustand, der an einem Atom hervorgerufen wird, durch eine Atomkette fortsetzen, vorausgesetzt, daß alle diese Atome bewegliche Bindungen haben; der Effekt wird jedoch gewöhnlich stark abgeschwächt, sobald ein gesättigtes Atom, d. h. ein solches mit starren Bindungen erreicht wird. Ebenso findet man, daß der ganze Benzolring eine beträchtliche Beweglichkeit besitzt, wogegen die Benzylgruppe, $C_6H_5CH_2$, sich wie die Methylgruppe verhält.

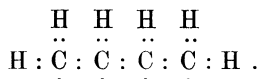
Zu den interessantesten Typen ungesättigter Moleküle gehören diejenigen mit der sogenannten konjugierten Doppelbindung, von der Form $-C=C-C=C-$ oder $-C=C-C=O$. Bei derartigen Systemen scheint der ungesättigte Zustand nicht an den beiden Doppelbindungen lokalisiert zu sein, sondern sich nach der Stelle des Moleküls zu verschieben, an der die gewöhnliche Formel eine einfache Bindung aufweist. Der Vorgang der Konjugation, worin er auch bestehen mag, schwächt offenbar den ungesättigten Charakter ab und erhöht die Stabilität des ganzen Moleküls. So beobachten wir beim Erwärmen einer β - γ -ungesättigten Säure mit einer Base eine Verschiebung der Doppelbindung in die α - β -Stellung, wie dies die folgenden Formeln zeigen:



Wenn ein solches konjugiertes Molekül eine Additionsreaktion eingeht, so findet die Addition der beiden Radikale nicht unbedingt an den beiden Enden der Doppelbindung, sondern häufiger in 1-4-Stellung statt, in folgender Art:



Die Thielesche Erklärung [95] mit Hilfe der „Partialvalenzen“ kann am besten in die Sprache der vorliegenden Theorie übersetzt werden, wenn man annimmt, daß ein derartiges Molekül vier nicht gepaarte Elektronen besitzt, etwa in folgender Art:



Aber auch hier müssen wir eine solche Formel wieder als eine stark übertriebene Darstellung betrachten oder als Ausdruck für einen Grenzfall, wie ihn das Molekül nur gelegentlich erreicht.

Zu einer ganz andersartigen Deutung des konjugierten Systems kommt man, wenn man sich die räumliche Lagerung der Atome überlegt. Diese Betrachtungsweise, die von Erlenmeyer [29] stammt, wurde von Huggins [40] wieder aufgenommen, der eine Reihe interessanter Gedanken über die Strukturen organischer Moleküle auf der Grundlage der neuen Valenztheorie entwickelte. In Abb. 23 stelle *A* die gewöhnliche Formulierung eines konjugierten Systems vor, *B* das Bild, wie es sich Huggins macht. Die Kohlenstoffatome sind durch Tetraeder wiedergegeben, die Kreise geben die Lage von Elektronenpaaren an.

Ein wesentlicher Bestandteil der Hugginsschen Theorie besagt, daß ein Elektronenpaar in unstabiler Lage ein zweites, ihm

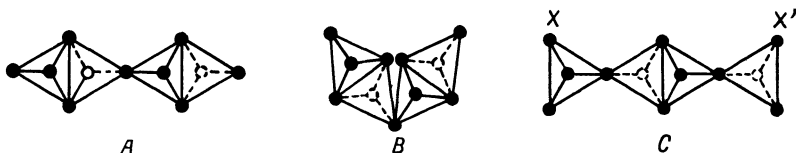


Abb. 23. Modell der konjugierten Doppelbindung nach Huggins.

ähnliches anzieht (wie wir annehmen können, in der Weise, daß eine gegenseitige Verringerung des ungesättigten Zustandes oder eine Abschwächung ihrer Magnetfelder eintritt). Daher nähern sich zwei Elektronenpaare, je eines von jeder Doppelbindung, so weit, bis sie sich fast berühren wie in Stellung *B*, wo der Unterschied zwischen einfacher und doppelter Bindung verwischt ist. Bei einer Additionsreaktion können die beiden äußeren Atome jetzt angegriffen werden, während die Doppelbindung zwischen den beiden Atomen in der Mitte bleibt, wie dies Anordnung *C* zeigt.

In Übereinstimmung mit der vorliegenden Theorie ist zu beachten, daß die Tetraeder keine andere Bedeutung haben, als daß ihre Ecken die Lagen der Elektronenpaare angeben. Über die Lage der Atomrümpfe wird nichts ausgesagt; ich glaube aber, wenn wir dieses Bild des konjugierten Systems gelten lassen wollen, so müssen wir wohl annehmen, daß in einer derartigen Anordnung die Atomrümpfe nach außen zu verschoben sind, so daß die äußersten Bindungspaare (da sie jetzt näher an die Verbindungslinie der

Atommittelpunkte herankommen) mehr die Eigenschaften einer einfachen Bindung zeigen. Der ungesättigte Zustand ist dann zum größten Teil in der Mitte des Moleküls lokalisiert. Ferner kann der ungesättigte Zustand erheblich schwächer werden, wenn wir die Annahme zulassen wollen, daß zwei oder mehr instabile Bindungspaare das Bestreben haben, sich bei ihrer Annäherung gegenseitig abzusättigen.

[Wir sprechen in unbestimmten Ausdrücken, wollen aber in einem späteren Kapitel versuchen, unsere Vorstellungen etwas klarer darzustellen; augenblicklich ist es wohl unmöglich, eine wirklich präzise Definition des Zustandes zu geben, den wir als ungesättigt bezeichnen. Offenbar stellen wir uns diesen Zustand so vor, daß ein Elektronenpaar, das seine normale oder stabile Lage nicht erreichen kann, zum Mittelpunkt eines Kraftfeldes, einer „Restaffinität“ wird, die vom Atom ausgeht. Es wäre vielleicht voreilig, anzunehmen, daß dieses Feld ein Magnetfeld im üblichen Sinne sei; es scheint aber doch die allgemeinen Kennzeichen eines solchen Feldes zu besitzen und unter Verhältnissen aufzutreten, bei denen man experimentell nachweisen kann, daß das Molekül ein magnetisches System mit einem nicht ganz in sich abgesättigten oder neutralisierten Felde besitzt. In diesem Zusammenhang ist der Befund Pascals [72] interessant, daß Systeme mit konjugierten Doppelbindungen stärker diamagnetisch sind als solche mit der gleichen Atomzahl und der gleichen Anzahl von Doppelbindungen, die aber nicht konjugiert sind. Dies scheint dafür zu sprechen, daß mit der Konjugation ein Vorgang einhergeht, der den ungesättigten Charakter abschwächt.]

Solche Bilder des Molekülbaues können besonders gut danach beurteilt werden, wie sie das Verhalten des symmetrischen konjugierten Systems im Benzol zu erklären vermögen. Für dieses benutzt Huggins ein Modell, ähnlich dem zuerst von Körner [45] angegebenen; es ist in Abb. 24 dargestellt. Bei dieser Anordnung sind drei Elektronenpaare im Mittelpunkte des Ringes vereinigt, und wenn wir wie oben annehmen, daß die äußeren Bindungspaare nahezu die Eigenschaften einer einfachen Bindung aufweisen, so haben wir ein Bild vor uns, das den bekannten Eigenschaften des Benzolmoleküls weitgehend Rechnung trägt. Wir müssen uns nach weiteren Versuchen umschauen, speziell über

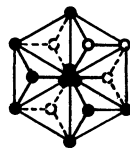


Abb. 24.
Huggins'
Modell
des Benzol-
moleküls.

mögliche Isomeriefälle bei Benzolderivaten, um zu entscheiden, ob eine solche Anordnung zulässig ist.

Es ist sicher, daß diese Modelle von konjugierten Systemen nicht durchaus mit der Baeyerschen Spannungstheorie verträglich sind (doch ist beachtenswert, daß Baeyer selbst eine der in Abb. 24 gezeichneten ähnliche Strukturformel vorgeschlagen hat). Vielleicht kann man annehmen, daß die Bindungen bei ihrer Ablenkung aus der normalen Lage eine Stellung maximaler Spannung erreichen und daß bei der Ablenkung darüber hinaus die Stabilität wieder größer wird. Ob die Anziehungskraft, die wir zwischen unstabilen Elektronenpaaren angenommen haben, ausreicht, eine solche Ablenkung zu bewirken, darüber können wir im Augenblick nur Vermutungen äußern.

Ich neige jedoch zu der Ansicht, daß bei konjugierten Systemen eine ausgesprochene innere Umlagerung eintritt. Möglicherweise ist diese Umlagerung von der Art, wie sie Huggins¹⁾ annimmt, besonders wenn wir seine Hypothese durch meine oben geäußerte Ansicht ergänzen, daß bei einer solchen Umlagerung die Atomrümpfe so verschoben werden, daß ein Elektronenpaar jeder Doppelbindung mehr den Charakter einer einfachen Bindung erhält. Was für Modelle der Molekülstruktur wir auch annehmen wollen, es ist immer zu beachten, daß diese Modelle im besten Falle die Anordnung einiger Moleküle zu bestimmten Zeitpunkten wiedergeben, daß aber die meisten Moleküle, besonders die lockerer gebundenen, sich beständig umlagern und aus einem tautomeren Zustand in den anderen übergehen.

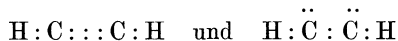
Die dreifache Bindung.

Wenn wir dem Brauche der organischen Chemie folgen wollen, so müssen wir eine dreifache Bindung durch drei Elektronenpaare wiedergeben, die zwei Atomen gemeinsam angehören. Nur so kann man jedem C-Atom im Acetylen seinen vollen Betrag von acht Elektronen zuteilen. Eine solche Verknüpfung zweier Kohlenstofftetraeder mit je drei Ecken müßte nach der Baeyerschen Spannungstheorie einen stark ungesättigten Zustand zur Folge haben. In der Tat hat man die dreifache Bindung häufig für viel ungesättigter gehalten als die doppelte, was jedoch meiner Ansicht

¹⁾ Eine der von Huggins benutzten Vorstellungen scheint mir durch die Tatsachen nicht gestützt zu werden, nämlich die, daß die Elektronen gelegentlich statt der normalen Paare stabile Dreiergruppen bilden.

nach ein Irrtum ist. Brom wird viel rascher von Äthylen als von Acetylen addiert, und Pascal hat gezeigt, daß die Acetylenbindung den Diamagnetismus weit weniger herabsetzt als die Äthylenbindung. Im ganzen scheinen sich Moleküle, denen man gewöhnlich eine dreifache Bindung zuteilt, weniger ungesättigt zu verhalten als solche mit Doppelbindung.

Ob und zu welchem Betrage die C-Atome im Acetylen wirklich drei Elektronenpaare unter sich teilen, ist eine offene Frage. Es ist zu beachten, daß die symmetrische Aufspaltung einer Äthylenbindung zur Bildung zweier unpaarer Atome führt; spaltet man jedoch eine Acetylenbindung so, daß man nur eine einfache Bindung erhält, so bleiben alle Elektronen gepaart, beide C-Atome können aber dann nicht mehr ihre vollständigen Oktetts behalten. Den Eigenschaften von Acetylen kann man am besten dadurch gerecht werden, daß man zwischen einer Anzahl verschiedener Anordnungen, wie



eine Zwischenform oder ein tautomeres Gleichgewicht annimmt.

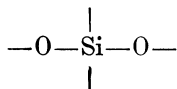
Einschränkung der Möglichkeit mehrfacher Bindungen.

Als ich vor einigen Jahren die Eigenschaften nahe verwandter Elemente verglich, war ich betroffen von den gelegentlich auftretenden starken Unterschieden zwischen Stoffen, die man eigentlich für analog halten sollte. Wenn wir z. B. Elemente der beiden Perioden, die mit F und Cl enden, vergleichen, so sehen wir, daß F und Cl in ihren physikalischen Eigenschaften sehr ähnlich sind und daß die doch vorhandenen Unterschiede aus dem allgemeinen Gang der Eigenschaften in der Halogengruppe vorausgesagt werden können. Dagegen unterscheiden sich O und N weit mehr von S und P, und beim Vergleich von C mit Si und der Verbindungen beider stoßen wir auf einige sehr merkwürdige Anomalien.

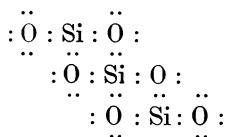
Die Tetrachloride von C und Si sind beide flüssig und einander sehr ähnlich, nur hat das letzte einen höheren Siedepunkt, wie man nach seinem höheren Molekulargewicht auch erwarten kann. Dagegen gibt es kaum zwei verschiedenere Stoffe als CO_2 und SiO_2 . Jenes ist ein Gas, dieses ein fester Körper, der erst bei sehr hohen Temperaturen schmilzt oder verdampft. Die Formeln, die man diesen Stoffen zugeschrieben hat, sind identisch, nämlich $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ und $\text{O}=\text{Si}=\text{O}$; sie erklären in keiner Weise den großen

Unterschied in den physikalischen Eigenschaften dieser beiden Verbindungen.

Bei der Zusammenstellung einer Anzahl von ähnlichen Fällen kam ich vor einigen Jahren zu dem Schlusse, daß die Fähigkeit zur Bildung mehrfacher Bindungen fast, wenn nicht ganz ausschließlich auf die Elemente der ersten kleinen Periode, besonders auf C, N und O beschränkt ist. Wenn Si mit O keine Doppelbindung eingehen kann, so müssen wir SiO_2 in der Ausdrucksweise der älteren Valenztheorie folgendermaßen schreiben:



Die freien Bindungen können sich nur betätigen durch Vereinigung mit anderen Molekülen. Die neuere Theorie würde dies zum Ausdruck bringen durch eine Anordnung wie



Eine solche Formel würde die Existenz unabgesättigter Valenzen andeuten, die nur durch eine Polymerisation abgesättigt werden könnten. Dieser Vorgang könnte schließlich zur Bildung einer komplizierten Ringanordnung mit allseitig abgesättigten Valenzen führen, oder aber zu einem unbegrenzten Molekül, d. h. einem einzigen Molekül, das so lange weiterwächst, bis alles Material verbraucht ist. Wahrscheinlich besitzt Quarz als Kristall und als unterkühlte Flüssigkeit eine solche Struktur, in der die ganze Masse als Riesenmolekül betrachtet werden muß. Nach der Theorie der Elektronenpaare müßten wir uns deshalb vom Bau des Quarzes ein Bild etwa wie das obige machen; jedoch kann man nicht erwarten, daß dieses spezielle Bild, das nur zweidimensionale Ausdehnung besitzt, die wirkliche Struktur des Quarzes wiedergibt.

Wenn Schwefel keine Doppelbindung bilden kann, so kann sein Molekül nicht von der Form $\ddot{\text{S}} : \ddot{\text{S}} : \ddot{\text{S}}$ sein; er wird vielmehr das Bestreben haben, ein fortlaufendes Molekül zu bilden, in welchem das Endatom statt der normalen Achtergruppe nur drei Elektronenpaare haben würde, also $\ddot{\text{S}} : \ddot{\text{S}} : \ddot{\text{S}}$. Diese Unvollständigkeit würde jedoch beseitigt werden und jedes Atom bekäme

sein Oktett, wenn ein Ringschluß stattfände. Das Vorkommen von Molekülen, wie S_6 und S_8 , und von Polysulfiden spricht sehr für die Richtigkeit dieses Bildes vom Schwefelmolekül. Ebenso gibt die Unfähigkeit des Phosphors, mehrfache Bindungen zu bilden, eine Erklärung für das Molekül P_4 und andere komplizierte Moleküle, die möglicherweise im Phosphordampf vorkommen.

Daß Schwefel keine doppelten Bindungen bilden kann, zeigt sich deutlich in organischen Verbindungen, in denen der Sauerstoff einer Carbonylgruppe durch Schwefel ersetzt ist. Soweit derartige Stoffe überhaupt dargestellt worden sind, verhalten sie sich chemisch durchaus wie stark ungesättigte Verbindungen. Sie sind meistens farbig und zeigen ein ausgesprochenes Bestreben zur Assoziation. Die sonderbaren Eigenschaften der Carboxylgruppe, in der C durch Si und O durch S ersetzt wird, sollen des näheren in einem späteren Kapitel besprochen werden.

Auf Grund meiner Beobachtung, daß nur Elemente mit Atomrumpfen vom He-Bau doppelte und dreifache Bindungen bilden können, stellte Eastman [27] eine sehr geistreiche Theorie der mehrfachen Bindungen auf. Er meinte, daß die beiden Elektronen im Atomrumpf, die nach der gewöhnlichen Ansicht sich in sehr stabilen Lagen befinden und sich an chemischen Reaktionen nicht beteiligen, unter Umständen doch als Valenzelektronen auftreten können, und zwar dann, wenn sie nur eine Quantenstufe von der Valenzschale entfernt sind. Nach seiner Annahme können also dann, wenn nicht genügend einfache Bindungen vorhanden sind, um vollständige Oktetts zu bilden, die Oktetts durch den Eintritt dieser inneren Elektronen in die Valenzschale aufgefüllt werden.

Diese interessante Theorie gibt nicht nur ein neues Bild der mehrfachen Bindung, sondern liefert auch die bis jetzt einzige Erklärung für die Existenz der beiden Borwasserstoffe B_2H_6 und B_4H_{10} , die dem Äthan und Butan so ähnlich zu sein scheinen. Dennoch gibt es einige gewichtige Einwände gegen die Anschauung Eastmans, hauptsächlich den, daß die Röntgendaten für die Entfernung eines Elektrons aus der inneren Schale einen weit größeren Energiebetrag verlangen würden, als ihn ein chemischer Vorgang gewöhnlich zu liefern vermag. Es scheint jedoch nicht ausgeschlossen, daß eine Abänderung der Eastmanschen Theorie fruchtbar sein könnte, etwa so, daß die Elektronen der inneren Schale eines Atoms ihre Plätze behalten und für dieses Atom die innere Schale bilden, während sie gleichzeitig das äußere Oktett eines anderen Atoms auffüllen helfen.

Zusammenfassung.

Wir werden noch häufig Gelegenheit haben, die Erscheinung des ungesättigten Zustandes zu erörtern, denn dieser ist keineswegs auf Systeme mit mehrfachen Bindungen beschränkt. Tatsächlich gibt es viele Arten von Elektronenanordnungen, die einen viel stärker ungesättigten Charakter zur Folge haben, als er in unseren Systemen mit mehrfachen Bindungen vorkommt. Jedenfalls ist es durchaus verkehrt, den Vorgang der Bildung einer mehrfachen Bindung als Ursache für das Zustandekommen des ungesättigten Zustandes zu betrachten. Eher ist das Gegenteil richtig; wir müßten annehmen, daß der Vorgang der Bildung einer mehrfachen Bindung den ungesättigten Charakter abschwächt, der ohne diesen Vorgang (welcher Art dieser auch sei) vorhanden wäre (vgl. auch S. 135).

Wir werden bei späterer Gelegenheit noch einmal die Struktur solcher Systeme mit mehrfachen Bindungen besprechen; es wird jedoch nicht möglich sein, ein bestimmtes und endgültiges Bild der Elektronenverteilung in diesen beweglichen Molekülen zu geben. Für den Augenblick mag die folgende Feststellung genügen: hat ein Molekül nicht genug Elektronen, um durch die Bildung normaler Bindungspaare jedes Atom mit einem stabilen Oktett zu versehen, so können zwei aneinanderstoßende Atome, aber nur bis zu einem gewissen Grade, noch ein zweites oder drittes Elektronenpaar miteinander teilen; diese Teilung ist jedoch keineswegs so vollständig und unzweideutig wie bei der einfachen Bindung. Ferner: die Fähigkeit, ein zweites oder drittes Elektronenpaar zu teilen, ist fast ausschließlich auf C, N und O beschränkt.