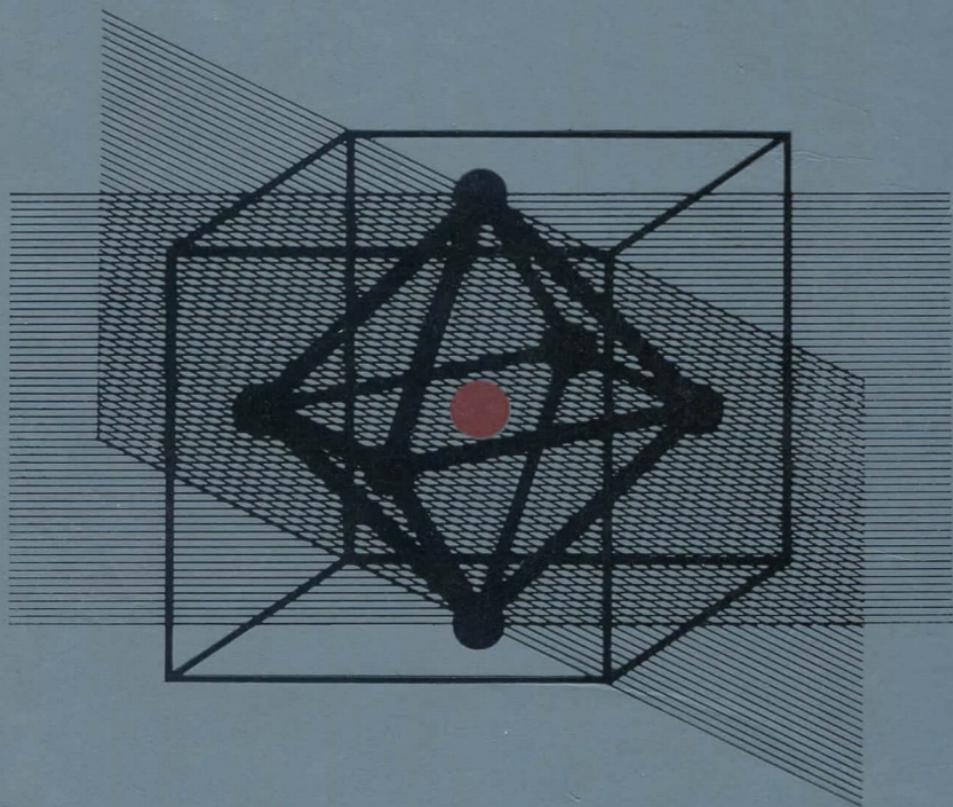


Dmitriev



# Symmetrie

in der Welt der Moleküle



In der vorliegenden Broschüre wird die Anwendung von Symmetrieüberlegungen auf die Struktur von Molekülen und in der Quantenchemie aufgezeigt. Ohne komplizierte Gleichungen lösen zu müssen, können mit ihrer Hilfe Aussagen über die Elektronenstruktur und die Eigenschaften von Molekülen gemacht werden. Neben bekannten Sachverhalten erwähnt der Autor auch einige neue interessante Ergebnisse der letzten Jahre. Die Broschüre ist einfach und anschaulich geschrieben und verlangt vom Leser keine speziellen mathematischen Vorkenntnisse. Studenten naturwissenschaftlicher Disziplinen, Chemielehrer, aber auch viele nicht auf theoretischem Gebiet tätige Chemiker, die sich für die moderne Theorie der chemischen Bindung und die Struktur von Molekülen interessieren, werden diese Broschüre mit Nutzen lesen.

---

I. S. Dmitriev

---

# Symmetrie in der Welt der Moleküle

---

Mit 38 Bildern und 12 Tabellen



VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig

Lizenzausgabe der 1. Auflage der Originalausgabe mit Genehmigung  
des Verlages » Chimija«, Moskau

© Издательство „Химия“, 1976  
Игорь Сергеевич Дмитриев

„Симметрия в мире молекул“

Deutsch von

Dr. rer. nat. Achim Hantschmann

Bearbeitung der deutschsprachigen Ausgabe:

Dr. rer. nat. Achim Hantschmann

1. Auflage

Alle Rechte für die deutschsprachige Ausgabe beim  
VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1979  
VLN 152-915/108/79

LSV 1219

Printed in the German Democratic Republic

Gesamtherstellung: Fachbuchdruck Naumburg

Redaktionsschluß: 20. 6. 78

Bestell-Nr.: 541 524 2

DDR 8,50 M

---

# Vorwort

---

Symmetrieüberlegungen und ihre gruppentheoretische Behandlung gewinnen in der modernen Chemie zunehmend an Bedeutung. Sie haben maßgeblichen Anteil an den Fortschritten der Quantenchemie und Spektroskopie in den letzten Jahrzehnten und trugen in jüngster Zeit viel zum Verständnis des Verlaufs konzertierter Mehrzentrenreaktionen bei.

Der Notwendigkeit der Beschäftigung mit der Theorie der Symmetrie stehen jedoch gewisse Probleme bei der Vermittlung entsprechender Kenntnisse entgegen; denn erfahrungsgemäß bereitet die Einführung in die Symmetrie und ihre Anwendung auf chemische Fragestellungen einige Schwierigkeiten. Zwar werden in den entsprechenden Lehrbüchern der Chemie an verschiedenen Stellen Symmetrieargumente eingeführt und benutzt, doch abgesehen vom Lehrprogramm »Einführung in die Molekülsymmetrie« von R. BORSORF, F. DIETZ, G. LEONHARDT und J. REINHOLD (Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig KG, Leipzig 1973) fehlte bisher im Angebot der DDR-Verlage eine allgemeine und systematische, nicht betont mathematische Einführung in die Symmetrie, wie sie die Mehrzahl der Chemiker wünscht.

Die Broschüre von I. S. DMITRIEV setzt zwar ein bestimmtes chemisches Grundwissen voraus, stellt aber andererseits an die mathematischen Vorkenntnisse des Lesers keine höheren Anforderungen. In aufgelockerter, teilweise unterhaltsamer Form erfährt der Leser, wie man die Symmetrieklasse eines Moleküls bekannter Struktur und Geometrie bestimmen kann und welche Konsequenzen das Vorhandensein bzw. das Fehlen von Symme-

trieelementen bei den verschiedensten Molekülen für ihre Eigenschaften hat. Ohne großen mathematischen Aufwand wird der Leser mit den Grundlagen der Gruppentheorie vertraut gemacht. Damit könnte die Broschüre eine Brücke schlagen zu mathematisch strengeren, gruppentheoretischen Abhandlungen in Lehrbüchern der Quantenchemie und Spektroskopie. Eingestreute biographische Daten und Rückblicke auf Entstehung und Entwicklung der einzelnen theoretischen Ansätze beleben wirkungsvoll den Text.

In der Übersetzung wurde – dem Original folgend – der SCHÖNFLIESSchen Symbolik zur Bezeichnung der Symmetrieelemente bzw. -operationen und der Punktgruppen der Vorzug gegeben, da sie von Chemikern und Physikern für Moleküle am häufigsten angewendet wird.

Die Schreibweise einiger chemischer Namen wird manchem etwas ungewohnt erscheinen. Sie wurde als Konsequenz der Übertragung der IUPAC-Regeln ins Deutsche (s. Handbuch zur Anwendung der Nomenklatur organisch – chemischer Verbindungen. Herausg. W. LIEBSCHER. Berlin: Akademie-Verlag 1979) orthographisch der internationalen Schreibweise angeglichen (z. B. *Ethen*, *Benzen*, *Naphthalen*, *Iod*, *Cobalt*, *Uranium*).

Die Übersetzung hat an einigen Stellen Bearbeitungen erfahren, die den Charakter der Broschüre jedoch nicht verändert haben. So wurde die Zahl der Molekülbeispiele für einzelne Punktgruppen und Molekülgeometrien erhöht. Aus »Symmetriegründen« wurden die Folgen fehlender Symmetrie für die Moleküleigenschaften am Beispiel des Dipolmoments sowie der optischen Aktivität stärker hervorgehoben und – in Verbindung damit – der Chiralitätsbegriff eingeführt. Die Reaktionstypen, die dem Prinzip der Orbitalsymmetrieerhaltung gehorchen, sind um weitere Beispiele ergänzt worden. Die Literaturempfehlungen am Ende des Textes wurden um einige in DDR-Verlagen erschienene Bücher erweitert.

Übersetzer und Bearbeiter

---

# Inhaltsverzeichnis

---

<b>Einführung</b> . . . . .	9
<b>1. Die Symmetrie des Kernpolyeders</b> . . . . .	11
1.1. Symmetrieelemente und Symmetrieoperationen . . .	11
1.2. Der Begriff der Gruppe . . . . .	18
1.3. Die Hierarchie der Punktgruppen . . . . .	22
<b>2. Die Symmetrie in der Sprache der Mathematik</b> . . . .	34
2.1. á la DESCARTES . . . . .	34
2.2. Symmetrie und Molekülorbitale . . . . .	45
<b>3. Symmetrie und Stereochemie</b> . . . . .	55
3.1. Zwei Variationen zum Thema COULOMBSches Gesetz . .	56
3.2. Die Ligandenfeldtheorie . . . . .	70
3.3. Elektronenübergänge . . . . .	79
3.4. Die Methode der Molekülorbitale und die Struktur von Komplexverbindungen . . . . .	85
3.5. Der JAHN-TELLER-Effekt . . . . .	93
3.6. Die PEARSON-Regel . . . . .	97
3.7. Symmetrie erscheint und verschwindet . . . . .	104
<b>4. Symmetrie und chemische Reaktion</b> . . . . .	108
4.1. Einige Bemerkungen über chemische Prozesse . . . .	108
4.2. Die Symmetrie erlaubt und verbietet . . . . .	111
4.3. Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie bei konzertierten organischen Reaktionen . . . . .	114

<b>5. Ein Ausflug in die Geschichte</b>	127
5.1. <i>ΣΙΜΜΕΤΡΙΑ</i> und die Antike	127
5.2. Das Vermächtnis des EVARISTE GALOIS	128
5.3. Nichteuklidische Geometrien und die Chemie	130
5.4. Der Symmetriebegriff in der Naturwissenschaft	134
5.5. Die Gruppentheorie in der Quantenchemie	145
<b>Erklärung wichtiger Begriffe</b>	149
<b>Empfohlene Literatur</b>	157
<b>Sachwörterverzeichnis</b>	159

---

# Einführung

---

*» Und eben die Verknüpfung der genauen Methoden der Theorie der Symmetrie mit der qualitativen oder halbquantitativen physikalischen Theorie bildet die Grundlage der Theorie der chemischen Bindung. «*

R. HOCHSTRASSER

Diese Broschüre ist einer der wichtigsten Konzeptionen der modernen Naturwissenschaft, der Symmetrie, gewidmet. Die Theorie der Elementarteilchen, die Kristallographie und Kristallphysik, die Theorien über Raum und Zeit, die Molekularbiologie, ganz zu schweigen von den vielen Bereichen der Mathematik, aber auch die Kunstwissenschaft und Musiktheorie, sie alle können sich dem Einfluß der Symmetrie-Lehre nicht entziehen und suchen sie nutzbringend für sich anzuwenden.

Die räumliche Symmetrie der Moleküle steht im Mittelpunkt der vorliegenden Broschüre. Wenn schon in seriösen Monographien oft manches unerwähnt bleiben muß, für eine kleine populärwissenschaftliche Abhandlung gilt das Gebot des Weglassens erst recht. So wurde auf Darlegungen zur Festkörpertheorie verzichtet, und viele Fragen, die mit der Anwendung der Symmetrie in der organischen Chemie verbunden sind, konnten nur kurz gestreift werden.

Das Studium einer beliebigen Theorie ist in gewisser Hinsicht mit dem Erlernen einer Fremdsprache vergleichbar. Die einen lernen eine Sprache, um später in ihr frei sprechen und schreiben zu können, andere begnügen sich damit, fremdsprachige

Texte, gegebenenfalls unter Verwendung eines Wörterbuches, zu verstehen. So auch hier. Die einen benötigen ein sorgfältiges, detailliertes Studium der Theorie der Symmetrie, um in ihrem Fachgebiet aktiv damit arbeiten zu können, anderen genügt es, wenn sie lernen, die Sprache der Theoretiker und das Wesen ihrer Schlüsse zu verstehen. Zahlenmäßig überwiegen diese »anderen«, und für sie ist diese Broschüre gedacht.

Die Anwendung der Theorie der Symmetrie auf die konkreten Fragen der Physik und Chemie führt meist zwangsläufig zum Studium nichtalgebraischer Objekte, wie z. B. der Atome, Moleküle, Festkörper usw., mittels algebraischer Methoden. Daher kann dem Leser nicht ganz erspart werden, die Hürden einiger mathematischer Erörterungen zu überwinden.

Die Broschüre gliedert sich wie folgt: Abschnitt 1. ist der Beschreibung der Grundtypen der Molekülsymmetrie gewidmet, Abschnitt 2. ist gleichsam das mathematische Modell des Inhalts des ersten. Die folgenden zwei Abschnitte sind den Beziehungen zwischen Zusammensetzung, Geometrie und Elektronenstruktur der Moleküle (Abschn. 3.) und den chemischen Reaktionen (Abschn. 4.) gewidmet. Der letzte, 5. Abschnitt hat mehr wissenschaftsgeschichtlichen Charakter.

---

# 1. Die Symmetrie des Kernpolyeders

---

*»Symmetriebetrachtungen könnten uns auch dann erfreuen und Vergnügen bereiten, wenn sie keine neue Information enthielten.«*

E. WIGNER

## 1.1. Symmetrieelemente und Symmetrieeoperationen

Die Chemie kennt heute eine sehr große Zahl von Stoffen, und groß ist dementsprechend auch die Vielfalt der geometrischen Formen ihrer Moleküle. Die Moleküle eines Stoffes sind nicht nur durch die Zahl und Art der zugehörigen Atome, die Reihenfolge ihrer Verknüpfung charakterisiert, sondern auch durch die Symmetrie ihres Atomgerüsts, des Kernpolyeders, die notwendigerweise bei der Betrachtung der Elektronenstruktur der Moleküle berücksichtigt werden muß.

Wodurch wird die Symmetrie bestimmt?

Wohl jeder Mensch hat intuitiv eine mehr oder weniger genaue Vorstellung davon, was man unter Symmetrie versteht. Beobachtungen in der Natur und die Begegnung mit Werken der Kunst und Architektur lehren uns, daß Symmetrie verbunden ist mit Regelmäßigkeit in der Form, mit der periodischen Wiederholung und harmonischen Anordnung von Strukturelemen-

ten. Sie wird von uns als schön und angenehm empfunden. Wir wollen uns im folgenden jedoch weniger dem ästhetischen Aspekt als vielmehr dem geometrischen Inhalt der Symmetrie zuwenden.

Ein Körper ist dann symmetrisch, wenn er durch geometrische Operationen bezüglich einer Ebene, einer Geraden oder eines Punktes in eine von der Ausgangsanordnung nicht unterscheidbare, äquivalente oder identische Anordnung überführt werden kann. Solche geometrischen Operationen nennt man *Symmetrieelemente*.

Die Symmetrie eines Körpers wird durch die Gesamtheit der Drehungen und Spiegelungen bestimmt, die ihn mit sich selbst zur Deckung bringen. Das Vorhandensein einer Symmetrieachse oder Symmetrieebene ist somit notwendige Bedingung für die Symmetrie eines geometrischen Körpers. Vereinbarungsgemäß nennt man solche Ebenen, Achsen und Punkte *Symmetrieelemente*. Im Bild 1 werden einige Symmetrieachsen und -ebenen des Würfels gezeigt.

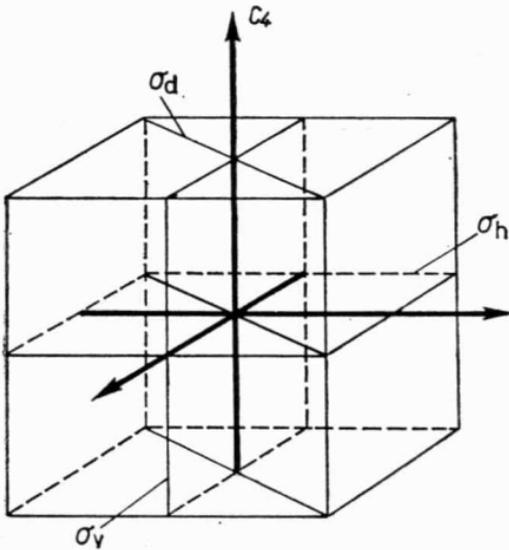


Bild 1. Einige Symmetrieachsen und -ebenen des Würfels

Symmetrieelemente und Symmetrieelemente bedingen sich gegenseitig. Eine Symmetrieelemente kann nur in bezug auf ein Symmetrieelement definiert und ausgeführt werden. Umge-

kehrt kann die Anwesenheit eines Symmetrieelementes nur gezeigt werden, wenn dazu die entsprechende Symmetrieoperation existiert. Es hat sich eingebürgert, beide, Symmetrieelement und die ihm entsprechende Symmetrieoperation, mit dem gleichen Symbol zu bezeichnen.

### Die Drehung um eine Achse

Wenn ein Körper bei der Drehung um eine bestimmte Achse um den Winkel  $2\pi$  ( $360^\circ$ )  $n$ -mal mit sich zur Deckung kommt, dann bezeichnet man diese Drehachse als *Symmetrieachse  $n$ -ter Ordnung (Zähligkeit)*. Der kleinste Drehwinkel, bei welchem Deckungsgleichheit eintritt, ist offensichtlich gleich  $\frac{2\pi}{n}$  ( $\frac{360^\circ}{n}$ ). Symmetrieachse und Drehoperation werden mit dem gleichen Symbol  $C_n$  gekennzeichnet. Wenn wir z. B.  $k$  aufeinanderfolgende Drehungen des Körpers um den Winkel  $\frac{2\pi}{n}$  ausführen, dann bezeichnet man diese Operation durch  $C_n^k$ . Die  $n$ -mal hintereinander ausgeführte Symmetrieoperation  $C_n^n$  bringt den Körper in seine Ausgangslage zurück. Das entspricht der *Identitätsoperation  $E$* :

$$C_n^n \equiv E.$$

Sie besagt, daß man den Körper in seiner ursprünglichen Lage beläßt. Die Zweckmäßigkeit der Einführung der Identitätsoperation, die in Wirklichkeit gar keine »Operation« ist, wird später noch ersichtlich.

Wenn ein Körper mehrere Symmetrieachsen besitzt, dann bezeichnet man diejenige mit der größten Zähligkeit  $n$  als Hauptachse.

### Die Spiegelung in einer Ebene

Eine Ebene, die einen Körper derart schneidet, daß sich die Teile zueinander wie Bild und Spiegelbild verhalten, nennt man *Symmetrieebene*. Die Operation der Spiegelung bezeichnet man

ebenso wie die Symmetrieebene mit dem Symbol  $\sigma$ . Eine zweifache Spiegelung an ein und derselben Ebene entspricht der Identitätsoperation:

$$\sigma^2 \equiv E.$$

Manchmal wird das Symbol  $\sigma$  mit einem Index versehen, der die Lage der Symmetrieebene bezüglich der Hauptachse anzeigt. So bezeichnet  $\sigma_h$  die Spiegelung in einer Ebene, die senkrecht zur Hauptachse steht (h von horizontal),  $\sigma_v$  die Spiegelung in einer Ebene, die die Hauptachse enthält (v von vertikal), und  $\sigma_d$  die Spiegelung in einer Ebene, die die Hauptachse enthält und den Winkel zwischen zwei in der Symmetrieebene  $\sigma_h$  liegenden  $C_2$ -Achsen genau halbiert (d von diagonal) (s. Bild 2).

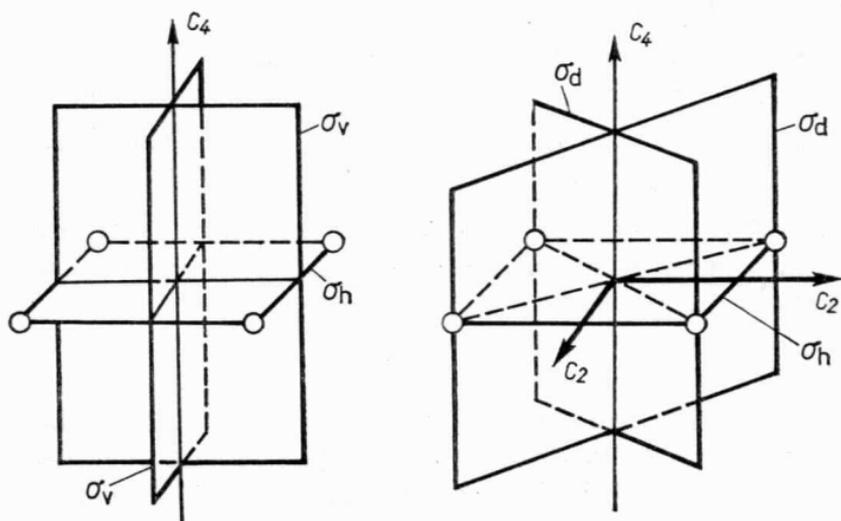


Bild 2. Drei Arten von Symmetrieebenen ( $\sigma_v$ ,  $\sigma_d$ ,  $\sigma_h$ )

Jedes ebene Molekül hat wenigstens eine Symmetrieebene, die mit der Molekülebene identisch ist.

### Die Drehspiegelung

Man kann auch auf andere Weise einen Körper mit sich selbst zur Deckung bringen, und zwar durch Drehung um einen Win-

kel  $\frac{2\pi}{n}$  und anschließende Spiegelung in einer Ebene senkrecht zur Drehachse. Diese Symmetrieoperation nennt man *Drehspiegelung* und kennzeichnet sie mit dem Symbol  $S_n$ . Die Drehachse nennt man Drehspiegelachse  $n$ -ter Ordnung (s. Bild 3).

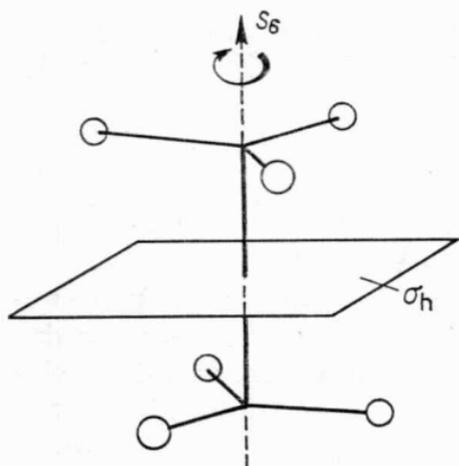


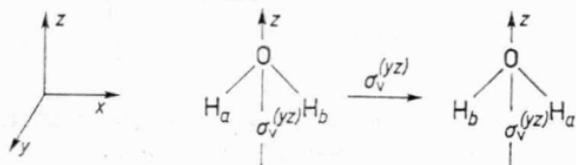
Bild 3. 6zählige Drehspiegelachse  $S_6$

Die Tatsache, daß die Drehspiegelung das Resultat (»Produkt«) einer Drehung und einer Spiegelung ist, notiert man als »Multiplikation« der Operationen:

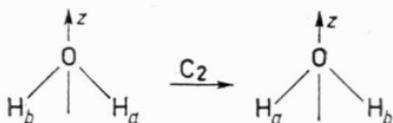
$$S_n = \sigma_h C_n = C_n \sigma_h .$$

Diese Art der Notation einer Symmetrieoperation ist so zu lesen, daß zuerst vereinbarungsgemäß diejenige Operation ausgeführt wird, deren Symbol rechts im Produkt steht, danach die zweite.

Beispielsweise bezeichnet das Produkt der Symmetrieoperationen  $C_2\sigma_v$  für ein Wassermolekül, daß zunächst die Spiegelung in der Ebene  $\sigma_v$  ausgeführt wird. Dabei vertauschen die Wasserstoffatome ihre Plätze:



Danach erfolgt die Drehung der Moleküle um die  $C_2$ -Achse, wobei die Wasserstoffatome in die Ausgangslage zurückkehren:



Das Produkt  $C_2\sigma_v^{(yz)}$  ist in diesem Falle mit der Spiegelung des Wassermoleküls in der Molekülebene  $\sigma_v^{(xy)}$  sowie mit der Identitätsoperation  $E$  gleichwertig:

$$C_2\sigma_v^{(yz)} = \sigma_v^{(xy)} = E.$$

Wir hätten in unserem Beispiel die Reihenfolge der Symmetrieeoperationen auch umkehren und die Drehung  $C_2$  vor der Spiegelung in der  $\sigma_v^{(yz)}$ -Ebene vornehmen können, ohne das Ergebnis zu verändern. Das ist jedoch nicht immer der Fall. Im Unterschied zur gewohnten Schularithmetik kann es vorkommen, daß durch die Umgruppierung der Multiplikatoren, d. h. durch eine andere Aufeinanderfolge, mit der die Symmetrieeoperationen ausgeführt werden, das Resultat (»Produkt«) verändert wird.

Am Beispiel des Ammoniak-Moleküls im Bild 4 ist zu erkennen, daß die Endpositionen der Atome  $H_a$ ,  $H_b$  und  $H_c$  davon

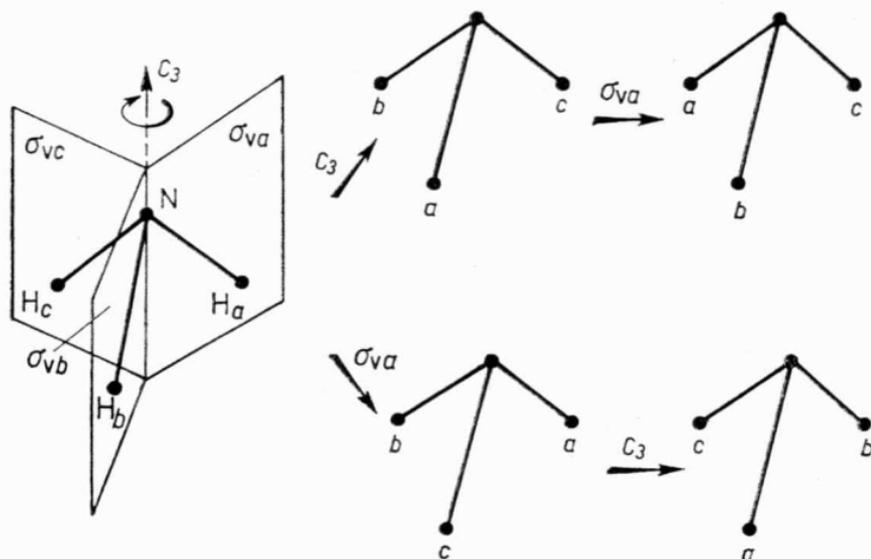


Bild 4. Abhängigkeit des Produktes zweier Symmetrieeoperationen von ihrer Aufeinanderfolge am Beispiel des  $NH_3$ -Moleküls

abhängen, in welcher Reihenfolge wir die Operationen ausführen. Man erhält zwar jeweils äquivalente, aber nicht identische Anordnungen.

### Die Inversion (Punktspiegelung)

Kann man von jedem Atom eines Moleküls eine Gerade durch das Molekülzentrum ziehen und trifft dabei in der gleichen Entfernung hinter dem Zentrum auf ein äquivalentes Atom, so besitzt dieses Molekül ein *Symmetriezentrum*. Man bezeichnet dieses und die zugehörige Symmetrieoperation gewöhnlich mit dem Symbol  $i$ .

Tabelle 1. Symmetrieelemente und Symmetrieoperationen \*

Symmetrieelement	Sym-bol	Symmetrieoperation	Produkte $k$ -facher Operationen	
Symmetrieachse $n$ -ter Ordnung	$C_n$	Drehung um den Winkel $\frac{2\pi}{n}$	$k$	$C_n^k$
			$n$	$E$
Symmetrieebene	$\sigma$	Spiegelung in der Ebene	$k$	$\sigma^k$
			gerade ungerade	$E$ $\sigma$
Drehspiegelachse $n$ -ter Ordnung	$S_n$	Drehspiegelung (Drehung um $\frac{2\pi}{n}$ und nachfolgende Spiegelung in $\sigma_n$ )	$n$	$k$ $S_n^k$
			gerade	$n$ $E$
			"	$\frac{n}{2}$ $i$
			ungerade	$n$ $\sigma$
			"	$2n$ $E$
Symmetriezentrum	$i$	Inversion aller Atome am Symmetriezentrum	$k$	$i^k$
			gerade ungerade	$E$ $i$

Moleküle mit einer Drehspiegelachse zweiter Ordnung haben stets auch ein Symmetriezentrum, das im Schnittpunkt der  $S_2$ -Achse mit der  $\sigma_h$ -Ebene liegt:

$$i \equiv S_2 = C_2\sigma_h.$$

In der Tabelle 1 werden noch einmal die hier besprochenen Symmetrieelemente und Symmetrieoperationen zusammengefaßt. In der Regel besitzt der Kernpolyeder eines Moleküls nicht nur ein, sondern mehrere Symmetrieelemente. Sie koexistieren jedoch meist nicht unabhängig voneinander. Eine Beziehung zwischen ihnen läßt sich dadurch herstellen, daß man einen der wichtigsten Begriffe der modernen Mathematik, den Begriff der »Gruppe«, verwendet.

## 1.2. Der Begriff der Gruppe

Wenn man von einer Gruppe spricht, so versteht man darunter gewöhnlich eine große Anzahl von Gegenständen, Personen, Begriffen usw. Die Mathematiker bezeichnen eine solche Menge von Elementen jedoch nur dann als Gruppe, wenn zwischen den Elementen bestimmte Beziehungen bestehen.

1. Zunächst muß die Bedingung der Verknüpfbarkeit erfüllt sein. Danach muß zwischen den Elementen einer Gruppe eine solche Verknüpfung bestehen, die man gewöhnlich als »Multiplikation« bezeichnet, daß je zwei Elementen  $a$  und  $b$  eindeutig ein Element  $c$  zugeordnet ist, das ebenfalls der Menge angehört. Man kann das wie folgt schreiben:  $ab = c$ .  $c$  heißt »Produkt« von  $a$  und  $b$ .
2. Eine weitere Bedingung dafür, daß eine Menge von Elementen eine Gruppe bildet, ist die Erfüllung des Assoziativgesetzes:

$$(ab)c = a(bc).$$

Das bedeutet: Wenn wir ein Element, das selbst ein Produkt aus  $a$  und  $b$  ist, mit  $c$  multiplizieren, so erhält man das gleiche

Element, das entsteht, wenn das Element  $a$  mit dem Produkt aus  $b$  und  $c$  multipliziert wird.

3. Außerdem muß in einer Gruppe ein Element existieren – gewöhnlich wird es Einselement der Gruppe genannt und mit dem Buchstaben  $E$  bezeichnet –, das bei der Multiplikation mit einem beliebigen anderen Element  $a$  dieses nicht verändert:

$$aE = Ea = a.$$

Das Produkt von  $a$  mit  $E$  ist gleich dem Element  $a$  selbst.

4. Und eine letzte Bedingung: Es gibt zu jedem Element  $a$  einer Gruppe ein inverses Element  $a^{-1}$ , das ebenfalls ein Element der Gruppe ist und bei der Multiplikation mit  $a$  das Einselement  $E$  ergibt:

$$aa^{-1} = a^{-1}a = E.$$

Wenn diese vier Bedingungen oder Gruppenaxiome erfüllt sind, d. h., die Regel der Verknüpfbarkeit (Multiplikation) gilt, das Assoziativgesetz erfüllt wird, ein Einselement existiert und für jedes Element ein dazu inverses Element vorhanden ist, dann stellt die Gesamtheit der Elemente eine Gruppe dar.

Eine Gruppe heißt endlich, wenn sie endlich viele Elemente enthält, anderenfalls unendlich. Die Anzahl der Elemente heißt Ordnung der Gruppe. Wenn für die Multiplikation zweier Elemente das Kommutativgesetz gilt, d. h.  $ab = ba$ , nennt man die Gruppe kommutativ. Die Erfüllung des Kommutativgesetzes ist jedoch keine notwendige Bedingung für eine Gruppe.

Die Verknüpfung muß nicht immer eine arithmetische Multiplikation sein. So bildet die Gesamtheit der reellen Zahlen bezüglich der gewöhnlichen Addition als Verknüpfung eine unendliche Gruppe. Die Gruppenmultiplikation ist in diesem Beispiel die Addition der Zahlen, das Gruppenprodukt die Summe.

Andererseits stellt die Gesamtheit der rationalen Zahlen  $\frac{p}{q}$  (mit  $p, q \neq 0$ ) mit der Multiplikation als Verknüpfung ebenfalls eine unendliche kommutative Gruppe dar. Wir überlassen es dem Leser, für beide Fälle das Einselement und das inverse Element zu finden und sich davon zu überzeugen, daß die vier Gruppenaxiome erfüllt sind.

## Die Symmetriegruppe

Im Bild 5 sind die Symmetrieelemente des Wassermoleküls eingezeichnet:  $C_2$ ,  $\sigma_v$ ,  $\sigma_v'$ .  $\sigma_v$  bezeichnet die Spiegelung in der  $yz$ -Ebene und  $\sigma_v'$  die Spiegelung in der  $xz$ -Ebene.  $C_2$  ist die Drehung um die  $z$ -Achse. Wir werden nun die den Symmetrieelementen entsprechenden Symmetrieeoperationen am Wassermolekül kombinieren, d. h. miteinander multiplizieren. Das wurde bereits bei dem auf Seite 15 bis 16 gewählten Beispiel durchgeführt:

$$C_2\sigma_v = \sigma_v'$$

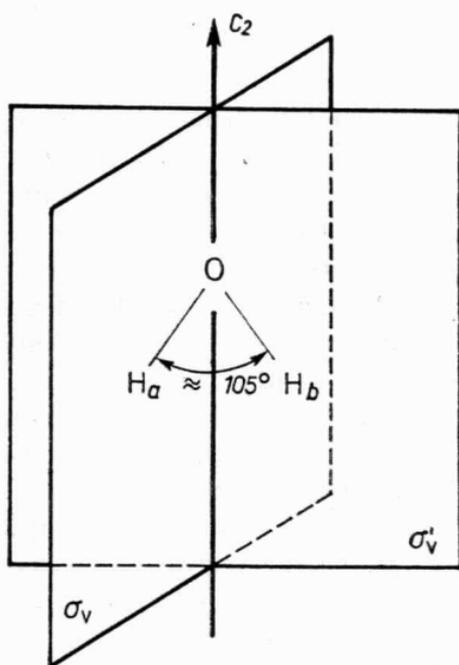


Bild 5. Symmetrieelemente des Wassermoleküls

Die Resultate dieser Multiplikation sind in Form einer sogenannten Multiplikationstabelle (s. Tabelle 2) zusammengestellt. Aus ihr ist ersichtlich, daß das Produkt zweier beliebiger Symmetrieeoperationen an einem Wassermolekül stets wieder einer Symmetrieeoperation am gleichen Molekül entspricht. Welche Operationen auch immer miteinander multipliziert werden,

es resultiert niemals eine Symmetrieoperation, die nicht am Wassermolekül ausgeführt werden kann.

Tabelle 2. Multiplikationstabelle der Symmetrieoperationen am Wassermolekül

$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma'_v$
$E$	$E$	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma'_v$
$C_2$	$C_2$	$E$	$\sigma'_v$	$\sigma_v$
$\sigma_v$	$\sigma_v$	$\sigma'_v$	$E$	$C_2$
$\sigma'_v$	$\sigma'_v$	$\sigma_v$	$C_2$	$E$

Das legt die Vermutung nahe, daß die Gesamtheit der Symmetrieoperationen am Wassermolekül eine Gruppe verkörpert. Wir müssen daher prüfen, ob auch die anderen an eine Gruppe gestellten Bedingungen erfüllt sind.

Anhand der Multiplikationstabelle kann man sich leicht davon überzeugen, daß die Produkte der Symmetrieoperationen die Eigenschaft der Assoziativität besitzen.

Die Rolle des Einselements übernimmt die Identitätsoperation  $E$  (s. Tabelle 2), denn

$$C_2E = EC_2 = C_2,$$

$$\sigma_v E = E\sigma_v = \sigma_v \text{ usw.}$$

Jetzt wird verständlich, warum wir die Identitätsoperation in den Kreis der Symmetrieoperationen aufgenommen haben, obwohl das auf den ersten Blick überflüssig zu sein schien. Ohne sie hätte die Gesamtheit der Symmetrieoperationen nicht die Eigenschaft einer mathematischen Gruppe.

Aus der Tabelle 2 wird weiterhin deutlich, daß jeder Symmetrieoperation eine inverse Operation zugeordnet werden kann. So muß z. B. für die zur  $C_2$ -Drehung inverse Symmetrieoperation die Beziehung gelten:

$$C_2^{-1}C_2 = C_2C_2^{-1} = E.$$

Ein Blick in die Multiplikationstabelle zeigt, daß dieses inverse Element die  $C_2$ -Operation selbst sein muß, d. h., die Symmetrieoperation  $C_2$  ist identisch mit ihrer inversen Operation  $C_2^{-1}$ :

$$C_2 \equiv C_2^{-1}.$$

Das gleiche gilt auch für die anderen in der Tabelle 2 aufgeführten Symmetrieoperationen.

Verallgemeinernd können wir feststellen: Die Gesamtheit der Symmetrieoperationen, die für ein gegebenes Molekül charakteristisch sind, stellen eine Gruppe dar. Sie wird Symmetriepunktgruppe oder kurz Punktgruppe genannt, weil bei allen ausführbaren Symmetrieoperationen und ihren Kombinationen wenigstens ein Punkt seine Lage im Raum beibehält.<sup>1)</sup>

### 1.3. Die Hierarchie der Punktgruppen

Wir werden die Klassifizierung der Punktgruppen mit der Beschreibung der einfachsten beginnen und schrittweise zu Gruppen höherer Symmetrie übergehen.

#### Die $C_n$ -Gruppen

Diese Gruppen besitzen die niedrigste Symmetrie. Sie haben weder Symmetrieebene, Drehspiegelachse noch Inversionszentrum. Einziges Symmetrieelement ist eine Drehachse  $n$ -ter Ordnung.

Ein trivialer Fall liegt vor bei der Gruppe  $C_1$ . Hier enthält das Molekül nur eine Symmetrieachse erster Ordnung, d. h., das

---

<sup>1)</sup> Siehe die Broschüre von R. V. BOGDANOV: Vom Molekül zum Kristall. Leipzig: BSB B. G. Teubner Verlagsgesellschaft 1976.

Molekül kann erst bei einer  $360^\circ$ -Drehung um eine beliebig hindurchgelegte Achse wieder zur Deckung gebracht werden. Das aber ist identisch mit seiner Ausgangslage. Diese »Symmetrie« besitzt natürlich jede beliebige geometrische Figur.

Interessanter sind da schon die Gruppen  $C_n$  mit  $n \geq 2$ . Zur Gruppe  $C_2$  gehört z. B. das 1.3-Dichlorallen,  $\text{HC}(\text{Cl})=\text{C}=\text{CHCl}$  (s. Bild 6).

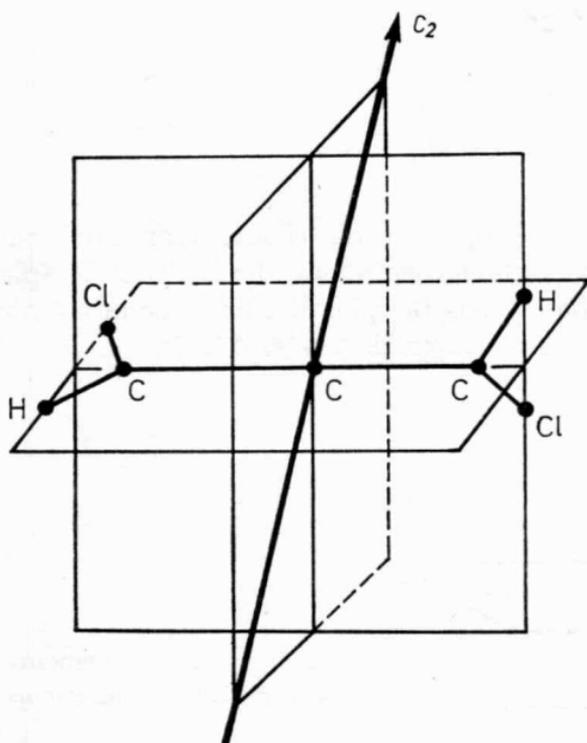
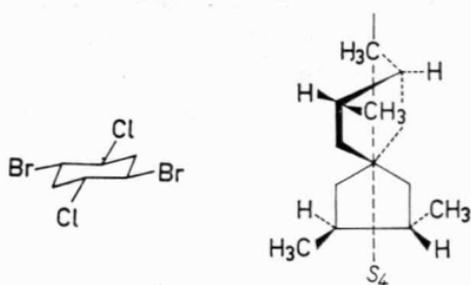


Bild 6  
 $C_2$ -Achse des  
 1.3-Dichlorallens

### Die $S_{2n}$ -Gruppen

Moleküle dieser Gruppe haben als einziges Symmetrieelement eine Drehspiegelachse gerader Ordnung. Die Gruppe  $S_2$  enthält lediglich die Symmetrieeoperationen  $E$  und  $i$  und wird deshalb auch mit dem Symbol  $C_i$  bezeichnet. Eines der wenigen Beispiele dieser Gruppe ist das 1.4-Dibrom-2.5-dichlorcyclohexan

(mit äquatorialer Lage aller Halogenatome). Das rechts daneben abgebildete Spiranmolekül hat  $S_4$ -Symmetrie.



### Die $C_{nh}$ -Gruppen

Die Symmetrie der  $C_n$ -Gruppen wird erhöht, wenn zur Drehachse  $C_n$  ein weiteres Symmetrieelement, die horizontale Spiegelebene  $\sigma_h$ , hinzukommt. Als Beispiel hierfür diene das trans-1,2-Dichlorethen mit der Symmetrie  $C_{2h}$  (s. Bild 7).

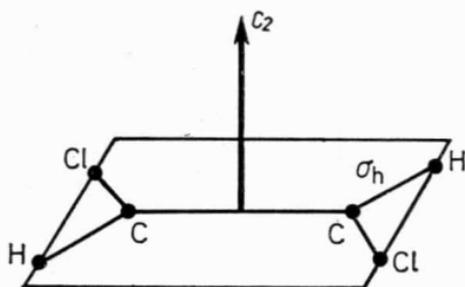
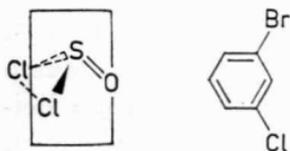


Bild 7. Symmetrieelemente des trans-1,2-Dichlorethens

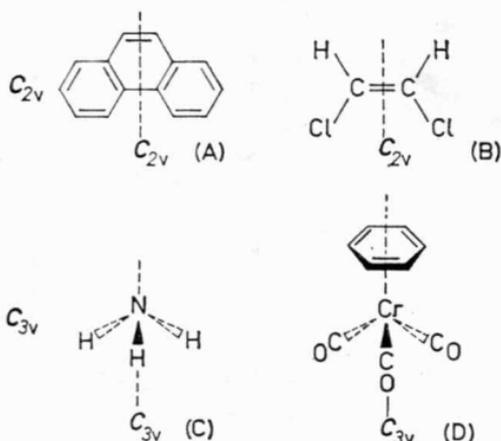
Zur einfachsten der  $C_{nh}$ -Gruppen, zur Gruppe  $C_{1h}$ , gewöhnlich mit  $C_s$  bezeichnet, gehören das Thionylchlorid,  $\text{SOCl}_2$ , und m-Bromchlorbenzen:



## Die $C_{nv}$ -Gruppen

Nach der Zahl ihrer Symmetrieelemente gehören sie schon zu den Gruppen mittlerer Symmetrie. Wie die  $C_{nh}$ -Gruppen können auch sie aus den  $C_n$ -Gruppen aufgebaut werden, nur daß sie außer einer Symmetrieachse  $n$ -ter Ordnung keine horizontale, sondern  $n$  vertikale Symmetrieebenen  $\sigma_v$  enthalten, die durch diese Drehachse verlaufen.

Zur Gruppe  $C_{2v}$  gehören die Moleküle solcher bekannten Verbindungen wie Wasser ( $H_2O$ ), Schwefelwasserstoff ( $H_2S$ ), Schwefeldioxid ( $SO_2$ ), Stickstoffdioxid ( $NO_2$ ), Phenanthren (A), cis-1.2-Dichlorethen (B), zur Gruppe  $C_{3v}$  die Moleküle von Chlormethan ( $CH_3Cl$ ), Chloroform ( $CHCl_3$ ), Phosphortrichlorid ( $PCl_3$ ), Ammoniak (C) und Benzenchromtricarbonyl (D).



## Die $D_n$ -Gruppen

Die  $D_n$ -Gruppen sind durch eine Symmetrieachse  $n$ -ter Ordnung und  $n$  dazu senkrechte Symmetrieachsen zweiter Ordnung, die sich unter einem Winkel von  $\frac{\pi}{n}$  schneiden, gekennzeichnet.

In der Regel enthalten Moleküle, deren Kernpolyeder durch die Symmetrieachsen der  $D_n$ -Gruppe charakterisiert sind, aber noch Symmetrieebenen und gehören daher zu den höher symmetrischen Gruppen  $D_{nh}$  oder  $D_{nd}$ .

## Die $D_{nh}$ -Gruppen

In den Gruppen  $D_{nh}$  kommt zusätzlich zu den Symmetrieachsen der  $D_n$ -Gruppen eine horizontale Symmetrieebene  $\sigma_h$  hinzu.

Alle ebenen Moleküle der Zusammensetzung  $AX_n$  gehören dazu. So hat Bortrifluorid,  $BF_3$ , die Symmetrie  $D_{3h}$ , und Benzen gehört zur Gruppe  $D_{6h}$  (s. Bild 8). Die Moleküle von Ethen, Naphthalen, Anthracen haben  $D_{2h}$ -Symmetrie.

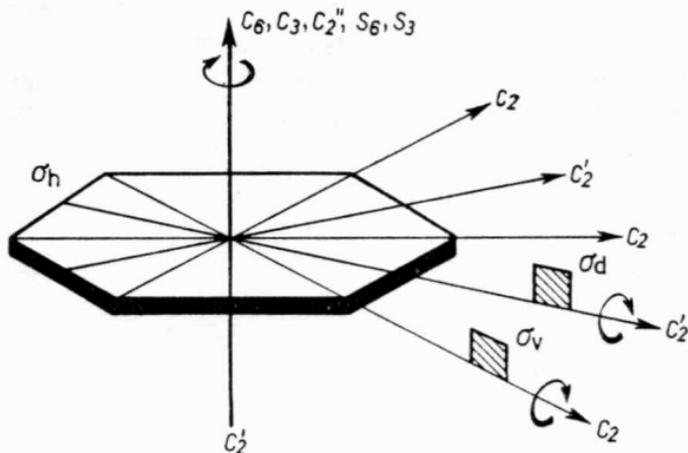
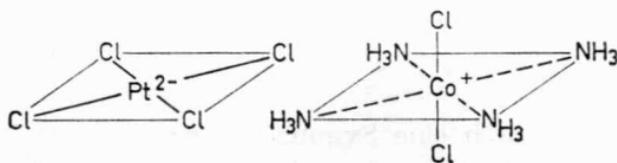


Bild 8. Symmetrieelemente des Benzens

Zur Gruppe  $D_{4h}$  gehören z. B. das Tetrachloroplatinat-Anion,  $[PtCl_4]^{2-}$ , und das trans-Dichlorotetrammincobaltat,  $[CoCl_2(NH_3)_4]^+$ .



## Die $D_{nd}$ -Gruppen

Wenn zum System der Symmetrieachsen der Gruppe  $D_n$  noch  $n$  Symmetrieebenen  $\sigma_d$  hinzukommen, die durch die Hauptachse  $C_n$  verlaufen und den Winkel zwischen zwei benachbarten gleich-

artigen Achsen zweiter Ordnung halbieren, dann bezeichnet man diese Gruppen mit dem Symbol  $D_{nd}$ . Ein Beispiel für ein Molekül mit der Symmetrie  $D_{2d}$  ist das 1.2-Propadien (Allen, s. Bild 9).

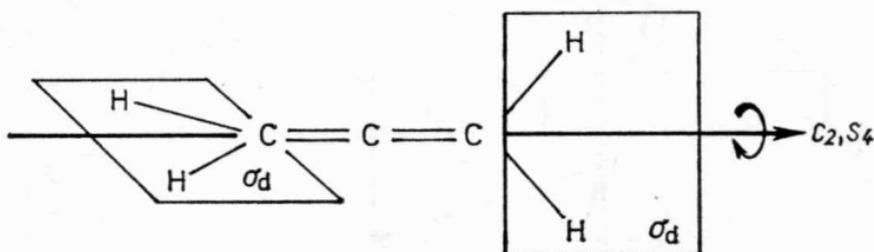


Bild 9. Symmetrie von 1.2-Propadien (Allen)

### Kubische Gruppen

Die kubischen Gruppen enthalten von allen Symmetriegruppen die zahlreichsten Symmetrieelemente. Kubisch nennt man diese Gruppen deshalb, weil jede von ihnen die für einen Kubus charakteristischen Symmetrieelemente hat. Ein charakteristisches Merkmal kubischer Gruppen ist die Existenz mehrerer Achsen mit höherer als zweiter Ordnung. Von den Symmetriegruppen der insgesamt fünf regulären Polyeder (auch PLATONSche Körper genannt, s. Abschn. 5.1.) sollen hier nur jene drei kubischen Gruppen behandelt werden, für die es besonders zahlreiche Molekülbeispiele gibt: die Gruppe des Tetraeders ( $T_d$ ), des Oktaeders ( $O_h$ ) und des Ikosaeders ( $I_h$ ). Die zu diesen Punktgruppen gehörenden Moleküle sind hochsymmetrisch.

Für das Tetraeder sind drei  $S_4$ -Achsen, vier  $C_3$ -Achsen und sechs Spiegelebenen  $\sigma_d$  charakteristisch. Zur Gruppe  $T_d$  gehören viele Moleküle vom Typ  $AX_4$  wie Methan ( $CH_4$ ), Tetrachlormethan ( $CCl_4$ ), Tetrafluorsilan ( $SiF_4$ ), Nickeltetracarbonyl ( $Ni(CO)_4$ ), weißer Phosphor ( $P_4$ ) u. a. (s. Bild 10a).

Das Oktaeder besitzt drei  $C_4$ -, vier  $C_3$ - und sechs  $C_2$ -Achsen, drei  $\sigma_h$ - und sechs  $\sigma_d$ -Ebenen sowie – im Unterschied zur Tetraedergruppe – ein Inversionszentrum  $i$  (s. Bild 10b). Beispiele für Moleküle mit  $O_h$ -Symmetrie sind Schwefelhexafluorid

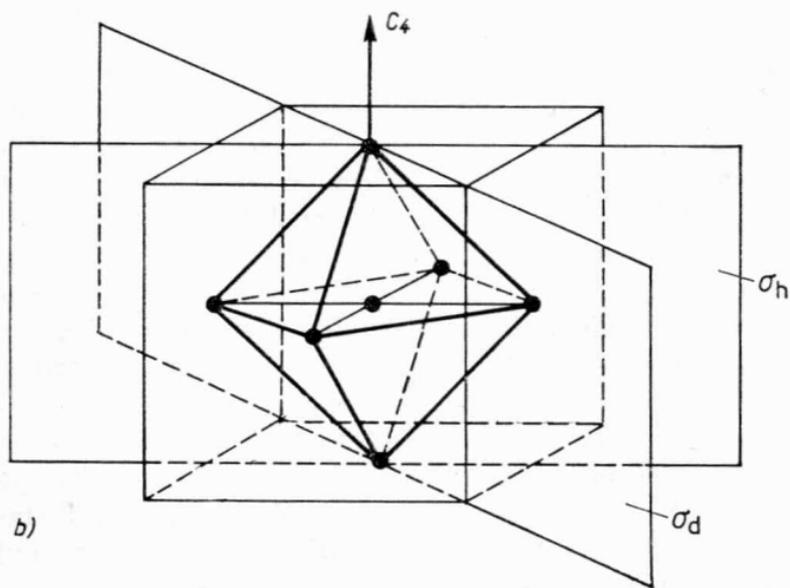
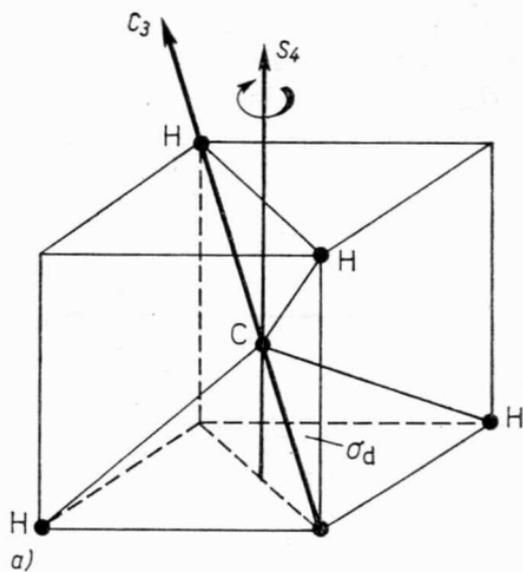


Bild 10. Symmetrieelemente

a) des Tetraeders, b) des Oktaeders

(Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist jeweils nur eines der charakteristischen Symmetrieelemente eingezeichnet)

(SF<sub>6</sub>), Uraniumhexafluorid (UF<sub>6</sub>), Chromhexacarbonyl (Cr(CO)<sub>6</sub>), Komplexe wie das Hexacyanoferrat(III)-Ion ([Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>) u. v. a.

Moleküle, die zur Punktgruppe des Ikosaeders gehören, haben u. a. folgende Symmetrieelemente: 6 C<sub>5</sub>, 10 C<sub>3</sub>, 15 C<sub>2</sub>, 15 σ. Einige Verbindungen des Bors (B<sub>12</sub>H<sub>12</sub><sup>2-</sup>, B<sub>12</sub>Cl<sub>12</sub><sup>2-</sup>) zeigen ikosaedrische Symmetrie.

### Unendliche Punktgruppen

Bei linear gebauten Molekülen ist die Gerade, auf der die Atome liegen, eine Symmetrieachse unendlicher Ordnung; denn es

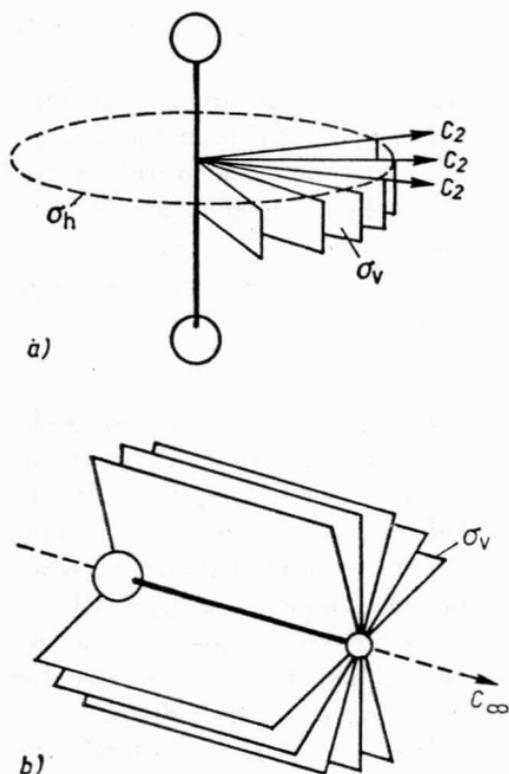


Bild 11. Symmetrieelemente der unendlichen Punktgruppen

a)  $D_{\infty h}$  b)  $C_{\infty v}$

existiert eine unendlich große Zahl von Drehwinkeln, bei denen das Molekül mit sich zur Deckung kommt. Wenn das lineare Molekül zusätzlich eine senkrecht zur Drehachse liegende Symmetrieebene  $\sigma_h$  besitzt, so gehört es zur Punktgruppe  $D_{\infty h}$  (s. Bild 11 a). Vertreter dieser Gruppe sind alle zweiatomigen homonuclearen Moleküle ( $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $F_2$  usw.), Ethin (Acetylen,  $H-C\equiv C-H$ ), Kohlendioxid ( $O=C=O$ ) u. a.

Wenn es keine solche  $\sigma_h$ -Ebene gibt, dann bezeichnet man die Symmetrie mit dem Symbol  $C_{\infty v}$ . Moleküle mit dieser Symmetrie sind z. B. die Halogenwasserstoffe ( $H-F$ ,  $H-Cl$  usw.), Cyanwasserstoff ( $H-C\equiv N$ ), Kohlenmonoxid ( $C\equiv O$ ) usw. (s. Bild 11 b).

Und schließlich soll hier noch die Gruppe  $K_h$  genannt werden. Sie ist die Punktgruppe einer Kugel und damit die aller freien Atome und Atomionen. Zu ihr gehört eine unendliche Zahl aller möglichen Symmetrieelemente.

Wir haben bisher die wichtigsten Punktgruppen kennengelernt und wollen nun kurz beschreiben, wie man die Punktgruppe eines Moleküls bekannter Symmetrie ermitteln kann. Wir werden dabei dem in der Tabelle 3 angegebenen Bestimmungsalgorithmus folgen und das Vorgehen am Beispiel eines bestimmten Moleküls, des Ferrocens ( $Fe(C_5H_5)_2$ ), demonstrieren.

### Die Symmetrie des Ferrocens

Ferrocen wurde erstmals 1951 gleichzeitig von zwei Forschergruppen in England und den USA synthetisiert. Es erinnert mit seiner Struktur an ein »Butterbrot mit einem Eisenatom in der Mitte als Belag« (s. Bild 12). Die Metallocene und weitere Verbindungen ähnlicher Struktur bezeichnet man daher auch als »sandwich«-Verbindungen (sandwich, englisch – belegtes Brot).

Im kristallinen Zustand hat das Ferrocenmolekül eine gestaffelte Konformation, d. h., die Kohlenstoffatome der beiden Cyclopentadienylringe liegen, wenn man auf das Molekül entlang der  $S_{10}$ -Achse blickt, »auf Lücke« (und nicht verdeckt, wie z. B. beim Ruthenocen). Für diese Konformation wollen wir nun mit Hilfe von Tabelle 3 die zugehörige Punktgruppe aufsuchen.

# Entscheidungsfragen

1. Drehachse höchster Zähligkeit

Weitere Symmetrielemente:

2. nur  $S_{2n}$

3.  $n C_2 \perp C_n$

4.  $\sigma_h$

5.

$\sigma_d$  ( $D$ -Gruppen)  
 $\sigma_v$  ( $C$ -Gruppen)

Punktgruppe

$C_\infty$

mehrere  $C_n$   
 $n \geq 3$

eine  $C_n$   
 $n \geq 2$

keine  $C_n$   
 $n \geq 2$

$6C_5$

3  $C_4$

$4C_3$

$(n > 1)$

$(n = 1)$

$S_{2n}$  kollinear mit  $C_n$

$S_2 = i$

$\sigma = S_1$

$D_{\infty h}$

$C_{\infty v}^{1)}$

$I_h$

$O_h$

$T_d$

$S_{2n}$

$D_{nh}$

$D_{nd}$

$D_{n^{2)}$

$C_{nh}$

$C_{nv}^{1)}$

$C_{n^{1,2)}$

$C_1$

$C_s^{1)}$

$C_{1^{1,2)}$

( $S_2$ ) ( $C_{1h}$ )

lineare Moleküle

Moleküle kubischer Symmetrie

1) Moleküle mit permanentem Dipolmoment

2) chirale Moleküle (s. Abschnitt 5.4.)

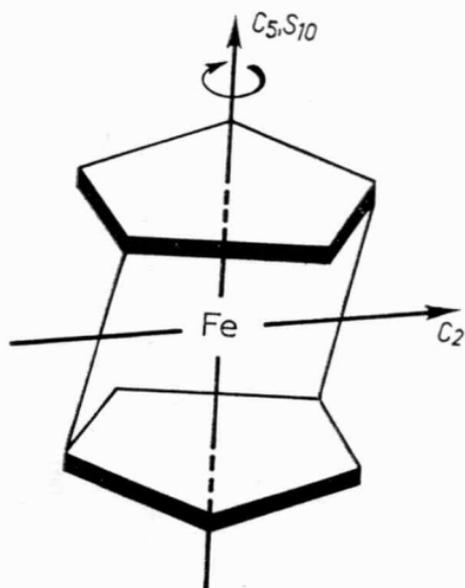


Bild 12. Symmetrie des Ferrocen-Moleküls

Der erste Schritt ist leicht getan: Das Ferrocenmolekül ist nicht linear und gehört daher nicht zu den Gruppen  $C_{\infty v}$  und  $D_{\infty h}$ . Außerdem gehört es nicht zu den kubischen Gruppen, weil es nur eine  $C_5$ -Achse hat, nicht aber mehrere Achsen höherer Ordnung als zwei.

Der zweite Schritt besteht darin, eine  $S_{2n}$ -Achse zu suchen. Eine solche Achse ist tatsächlich enthalten ( $S_{10}$ ). Da es aber außerdem noch andere Symmetrieelemente gibt, kann das Ferrocen nicht der Gruppe  $S_{10}$  zugeordnet werden.

Im dritten Schritt müssen wir prüfen, ob Drehachsen zweiter Ordnung vorhanden sind, die senkrecht auf der Hauptachse  $C_5$  ( $= S_{10}$ ) stehen. Solche Achsen gibt es im Ferrocen (s. Bild 12) insgesamt 5.

So bleibt im vierten Schritt lediglich zu bestimmen, zu welcher der  $D$ -Gruppen das Ferrocenmolekül gehört. Da man zwischen zwei beliebigen  $C_2$ -Achsen eine vertikale Symmetrieebene so legen kann, daß der Winkel zwischen beiden Achsen halbiert wird ( $\sigma_d$ ), so gehört Ferrocen zur Punktgruppe  $D_{5h}$ .

Wie man sieht, bereitet die Zuordnung eines Moleküls, dessen Geometrie bekannt ist, keine besondere Mühe mehr, vorausgesetzt, daß man alle für die Entscheidung wichtigen Symme-

trieelemente aufgefunden oder ausgeschlossen hat. Es ist also keineswegs erforderlich, alle in einem Molekül vorhandenen Symmetrieelemente bzw. Symmetrieeoperationen zu suchen.

## Symmetrie und Moleküleigenschaften

Die Symmetrie eines Moleküls kommt in einer Reihe physikalischer und chemischer Eigenschaften zum Ausdruck. Wir wollen das kurz am Beispiel der Beziehung zwischen Molekülsymmetrie und Dipolmoment zeigen.

Das permanente elektrische Dipolmoment ist die Resultierende aller Bindungsmomente. Als stationäre Vektoreigenschaft bleibt das Dipolmoment natürlich bei allen Symmetrieeoperationen unverändert. Der Dipolvektor muß daher in jedem Symmetrieelement des Moleküls liegen. Daraus folgt, daß alle diejenigen Moleküle *kein* permanentes Dipolmoment haben können, die folgende Symmetrieelemente besitzen:

1. ein Inversionszentrum (ein Vektor kann nicht in einem Punkt liegen),
2. eine Drehspiegelachse (wegen  $S_{2n}^n = i$ ),
3. mindestens zwei nicht koaxiale Drehachsen oder eine  $\sigma_h$ -Ebene (ein Vektor kann nicht gleichzeitig in mehreren lageverschiedenen Achsen und Ebenen liegen).

Moleküle mit einem permanenten Dipolmoment können daher nur den folgenden *C*-Gruppen angehören:  $C_{\infty v}$ ,  $C_{nv}$ ,  $C_n$ ,  $C_s$  und  $C_1$ .

In den folgenden Abschnitten werden weitere symmetriebedingte Eigenschaften besprochen: die spektroskopischen Konsequenzen der Molekülsymmetrie (s. Abschn. 3.), der Einfluß der Symmetrieeigenschaften von Molekülorbitalen auf den Verlauf einiger konzertierter Reaktionen (s. Abschn. 4.) und die optische Aktivität chiraler Moleküle (s. Abschn. 5.).

---

## 2. Die Symmetrie in der Sprache der Mathematik

---

*»Die modernen Autoren wie auch die älteren bemühen sich, die Naturerscheinungen den Gesetzen der Mathematik unterzuordnen.«*

I. NEWTON

*»Zuerst werde ich Ihnen sagen, was ich tue, und dann werde ich erklären, warum.«*

L. HOUSEMANN

### 2.1. á la DESCARTES

#### Die Fragestellung

Der französische Gelehrte RENÉ DESCARTES gilt zu Recht als »Vater der analytischen Geometrie«. Algebra und Geometrie waren bis dahin noch ziemlich getrennte Gebiete. Nach der von DESCARTES ausgearbeiteten Methode konnten sie miteinander verknüpft und vereint werden. Ein beliebiges geometrisches Resultat kann nach DESCARTES auch algebraisch ausgedrückt werden: Überträgt man die Punkte einer geometrischen Figur in ein Koordinatennetz, dann ist die Lage jedes einzelnen Punktes durch ein Zahlenpaar  $(x, y)$  bestimmt. Das Wertvolle der Idee von DESCARTES besteht darin, daß sie die Möglichkeit bietet, geometrische Sachverhalte in der Sprache der Algebra zu formulieren und umgekehrt. Damit werden alle geometrischen

Eigenschaften beliebiger Figuren, darunter auch ihre Symmetrieeigenschaften, quantifizierbar. Durch die Verknüpfung der Drehungen, Spiegelungen und anderen Symmetrieeoperationen mit einem Koordinatensystem werden verbale Beschreibungen überflüssig – die Zahlen sprechen für sich.

Um die Methode von DESCARTES für unsere Zwecke zu nutzen, müssen wir zunächst ermitteln, nach welchem Gesetz die Koordinatenpunkte geometrischer Figuren bei Symmetrieeoperationen umgewandelt werden. Wenn wir berücksichtigen, daß bei unseren Betrachtungen die Rolle solcher Punkte die Atome eines Moleküls übernehmen, kann man auch so fragen: Nach welcher Vorschrift lassen sich die Atomkoordinaten bei Symmetrieeoperationen der Molekülpunktgruppen transformieren?

### Drehungen

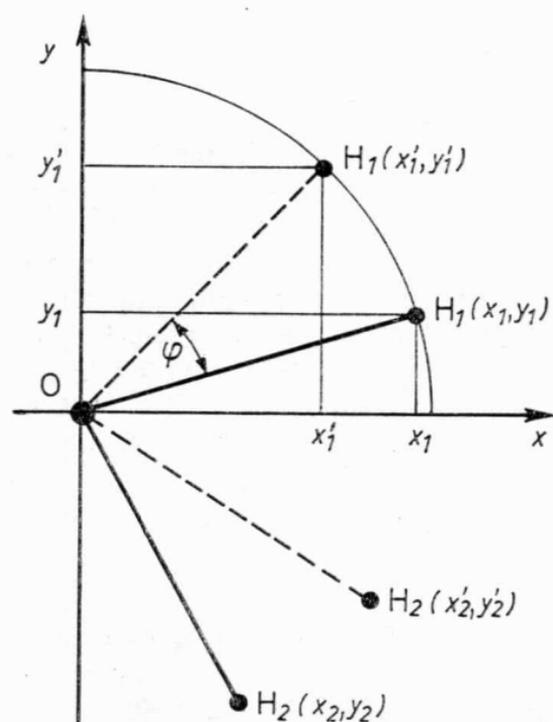


Bild 13  
Drehung eines Wassermoleküls um die z-Achse

Nehmen wir als Beispiel wiederum das Wassermolekül (Punktgruppe  $C_{2v}$ ). Wir legen es in die  $x, y$ -Ebene eines beliebigen kartesischen Koordinatensystems, und zwar so, daß sich das Sauerstoffatom im Koordinatenursprung befindet (s. Bild 13). Zur Identifizierung werden die Wasserstoffatome nummeriert und ihre Koordinaten entsprechend indiziert:  $(x_1, y_1)$  für Atom  $H_1$  und  $(x_2, y_2)$  für Atom  $H_2$ .

Betrachten wir zunächst den allgemeinen Fall, daß das Wassermolekül – wie im Bild 13 gezeigt – in der  $x, y$ -Ebene um einen beliebigen Winkel  $\varphi$  gedreht wird. Nach der Drehung haben sich die Koordinaten der Wasserstoffatome geändert, wir kennzeichnen sie mit einem Strich:  $(x'_1, y'_1)$  für  $H_1$  und  $(x'_2, y'_2)$  für  $H_2$ . Die »neuen« Koordinaten lassen sich nun leicht, wie aus Bild 13 zu entnehmen ist, durch die »alten« ausdrücken:

$$x' = (\cos \varphi) x - (\sin \varphi) y,$$

$$y' = (\sin \varphi) x + (\cos \varphi) y.$$

### Das Klassenbuch vom Standpunkt der Mathematik

Diese beiden Formeln können auch in einer etwas anderen, nicht schulmäßigen Weise notiert werden. Man erkennt leicht, daß beide Gleichungen einander ähneln. In beiden Gleichungen werden die Variablen  $x$  und  $y$  mit trigonometrischen Funktionen multipliziert. Somit muß man, um zwischen den alten und neuen Koordinaten eine Beziehung herzustellen, lediglich die Funktionen  $\sin \varphi$  und  $\cos \varphi$  finden und wissen, welche Funktion mit welcher Variablen zu multiplizieren ist. Wenn wir die trigonometrischen Funktionen beider Formeln in der Reihenfolge, in der sie notiert sind, herschreiben, dann erhalten wir folgenden Ausdruck:

$$\begin{pmatrix} \cos \varphi & - \sin \varphi \\ \sin \varphi & \cos \varphi \end{pmatrix}$$

Mit dieser Schreibweise kennen wir faktisch auch das Gesetz der Koordinatentransformation für die beiden Wasserstoffatome bei einer Drehung des Wassermoleküls; denn in beiden Gleichungen

chungen ist die Reihenfolge der Variablen ( $x$  vor  $y$ ) gleich. Ein solches Schema aus Funktionen oder Zahlen nennt man Matrix.

In der Mathematik ist eine Matrix definiert als quadratische oder rechtwinklige Anordnung von Elementen  $a_{ij}$  (das können Zahlen,

$$A = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{m1} & a_{m2} & \cdots & a_{mn} \end{pmatrix}$$

natürliche oder komplexe Funktionen sein), wobei der erste Index  $i$  die Zeile (Horizontalreihe), der zweite Index  $j$  die Spalte (Vertikalreihe) bezeichnet. Eine Matrix mit  $m$  Zeilen und  $n$  Spalten ist vom Typ  $(m, n)$ .

Mit Matrizen haben wir häufiger zu tun, als es auf den ersten Blick scheinen mag. Betrachten wir zum Beispiel ein Klassenbuch. Hier bilden die Zensuren eine Matrix, man könnte sagen, eine Leistungsmatrix. Jeder Schüler hat »seine« Notenzeile, jedem Datum der Notenverteilung entspricht eine Spalte. Zeilen und Spalten sind streng geordnet, und ein Lehrer ist gut beraten, sich beim Eintragen der Zensuren nicht zu irren.

Ist  $m = n$ , so heißt  $A$  eine quadratische Matrix. Die Zahl der Zeilen (oder Spalten) einer quadratischen Matrix nennt man ihre Ordnung. Eine Matrix mit  $n = 1$ , aber  $m > 1$  bezeichnet man als Spaltenvektor.

$$\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_m \end{pmatrix}$$

In unserem Beispiel gleicht das Klassenbuch nach der ersten Leistungskontrolle einem Spaltenvektor. Wenn jedoch  $m = 1$  und  $n > 1$  ist, spricht man von einem Zeilenvektor.

$$(a_1 \ a_2 \ \dots \ a_n)$$

Das entspricht der ungewöhnlichen Situation, daß nur ein Schüler am Unterricht teilnimmt.

## Lob der Matrix

Matrizen besitzen eine Reihe ungewöhnlicher Eigenschaften. Man kann sie addieren, miteinander multiplizieren und eine Reihe anderer Operationen an ihnen ausführen. Mit Hilfe von Matrizen beschreibt man z. B. die Deformation von Körpern, weshalb sie für die Baumechanik wichtig sind. Wir begegnen ihnen in der Relativitätstheorie, in der Hydrodynamik, Quantenmechanik usw. Matrizen erweisen sich auch sehr nützlich beim Studium von Drehungen, Spiegelungen und anderen Symmetrienumwandlungen geometrischer Figuren.

Es gibt – in Abhängigkeit vom physikalischen Sinn der Aufgabe – verschiedene Möglichkeiten, Matrizen miteinander zu multiplizieren. Wir werden uns im folgenden mit einer davon bekanntmachen.

### Multiplikation von Matrizen

Um zwei Matrizen miteinander zu multiplizieren, werden die Elemente der Zeile nacheinander mit den Elementen der Spalte multipliziert. Gegeben seien die beiden Matrizen

$$A = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} \text{ und } B = \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{pmatrix}.$$

Die Matrix  $C = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} \\ C_{21} & C_{22} \end{pmatrix}$  nennt man das Produkt der Matrizen

$A$  und  $B$ , wenn für jedes ihrer Elemente gilt:

$$c_{ij} = \sum_{k=1}^{k=m} a_{ik} b_{kj},$$

wobei  $m$  die Zahl der Spalten der Matrix  $A$  bzw. die Zahl der Zeilen der Matrix  $B$  ist. Nur wenn diese Werte übereinstimmen, ist die Multiplikation durchführbar. Da in unserem Beispiel  $k = 1, 2$  ist, gilt:

$$c_{11} = \sum_{k=1}^{k=2} a_{1k} b_{k1} = a_{11} b_{11} + a_{12} b_{21},$$

$$c_{21} = \sum_{k=1}^{k=2} a_{2k} b_{k1} = a_{21} b_{11} + a_{22} b_{21} \text{ usw.}$$

Auf diese Weise werden für die Bestimmung des Elements  $c_{ij}$  die Elemente der  $i$ -ten Zeile der Matrix  $A$  mit den entsprechenden Elementen der  $j$ -ten Spalte der Matrix  $B$  multipliziert und die Produkte addiert. Dafür ein Zahlenbeispiel:

$$A = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad B = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\begin{aligned} C = AB &= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} 0 \cdot 1 + 1 \cdot 0 & 0 \cdot 0 + 1 \cdot (-1) \\ 1 \cdot 1 + 0 \cdot 0 & 1 \cdot 0 + 0 \cdot (-1) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Wir können weiterhin feststellen, daß das Produkt zweier Matrizen – ähnlich wie das Produkt gewisser Symmetrieoperationen – nicht kommutativ ist, d. h.

$$AB \neq BA.$$

Beispiel:

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 2 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 0 & 2 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} 0 & 2 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 0 & -2 \\ -1 & -1 \end{pmatrix} \neq \begin{pmatrix} 0 & 2 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

### Atome vor dem Spiegel

Mit Hilfe von Matrizen lassen sich nicht nur Drehungen, sondern auch andere Symmetrieoperationen beschreiben. Betrachten wir zum Beispiel, wie eine Spiegelung mathematisch ausgedrückt werden kann.

Wenn man ein Wassermolekül in einem Koordinatensystem so anordnet, wie es Bild 14 zeigt, dann wird die  $xy$ -Ebene zur Symmetrieebene des Moleküls ( $\sigma_{xy}$ ). Bei einer Spiegelung an dieser Ebene bleibt die Lage des Sauerstoffatoms unverändert, aber die Wasserstoffatome vertauschen ihre Plätze, d. h., das Atom  $H_1$  mit den Koordinaten  $x_1, y_1, z_1$  geht an die Stelle des Atoms  $H_2$  und umgekehrt.

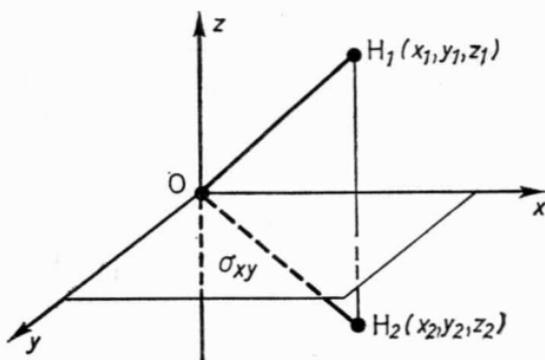


Bild 14. Spiegelung eines Wassermoleküls in der  $xy$ -Ebene

Die neuen Koordinaten des  $H_1$ -Atoms bezeichnen wir wieder mit  $x'_1, y'_1, z'_1$ , wobei

$$x'_1 = x_1; \quad y'_1 = y_1; \quad z'_1 = -z_1.$$

Nun schreiben wir diese Gleichungen in einer vollständigeren Form:

$$x'_1 = 1 \cdot x_1 + 0 \cdot y_1 + 0 \cdot z_1$$

$$y'_1 = 0 \cdot x_1 + 1 \cdot y_1 + 0 \cdot z_1$$

$$z'_1 = 0 \cdot x_1 + 0 \cdot y_1 + (-1) \cdot z_1.$$

Diese Gleichungen erinnern an die auf S. 36, nur daß hier die Variablen mit Zahlen und nicht mit trigonometrischen Funktionen multipliziert werden. Die Matrix, die der Spiegelung in der  $xy$ -Ebene ( $\sigma_{xy}$ ) entspricht, ist unschwer zu erkennen:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Analog läßt sich für die Inversion am Koordinatenursprung die Matrix ableiten:

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

## Ein komplizierterer Fall

Gehen wir nun von der Beschreibung geometrischer Figuren über zur mathematischen Beschreibung des Verhaltens von Funktionen bei Symmetrieeoperationen. Angenommen, wir haben einen Satz von Funktionen der Koordinaten  $\Psi_1(x, y, z)$ ;  $\Psi_2(x, y, z)$ ;  $\Psi_3(x, y, z)$  usw. und unterwerfen eine dieser Funktionen, z. B.  $\Psi_1$ , einer Symmetrieeoperation  $\hat{\mathbf{R}}$ , dann erhalten wir eine neue Funktion:

$$\hat{\mathbf{R}} \Psi_1(x, y, z) \rightarrow \Psi'_1(x', y', z').$$

Im vorliegenden Fall geschieht das einfach dadurch, daß die Lage des Koordinatensystems relativ zur Funktion verändert (z. B. gedreht) wird. Dabei ändern sich die Argumente  $(x, y, z)$  der Funktion  $\Psi_1$  und somit die Funktion selbst. Folglich erhalten wir eine neue Funktion  $\Psi'_1$ .

Es ist nun möglich, die neue Funktion durch die alten auszudrücken, und zwar einfach in Form ihrer Linearkombination:

$$\Psi'_1 = c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2 + \dots + c_N \Psi_N,$$

wobei  $c_1, c_2, \dots$  usw. Zahlenkoeffizienten sind. Abgekürzt schreibt man diesen Ausdruck

$$\Psi'_1 = \sum_{i=1}^{i=N} c_i \Psi_i.$$

Nehmen wir eine beliebige andere Funktion unseres Ausgangssatzes von Funktionen, z. B.  $\Psi_k$ , und überführen sie in die gleichen Koordinaten, was einer ähnlichen Symmetrieeoperation entspricht, so erhalten wir ein analoges Ergebnis:

$$\hat{\mathbf{R}} \Psi_k \rightarrow \Psi'_k = \sum_{i=1}^{i=N} c_{ki} \Psi_i.$$

Der Koeffizient hat zwei Indizes, wobei  $k$  lediglich anzeigt, daß die Summe die Funktion  $\Psi'_k$  ergibt, die aus der Funktion  $\Psi_k$  hervorging, und nach dem Index  $i$  wird, wie bereits erwähnt, die Summierung durchgeführt.

Nachdem alle  $N$  Funktionen des Ausgangssatzes auf diese Weise transformiert wurden, erhält man die Gleichungen

$$\Psi'_1 = c_{11} \Psi_1 + c_{12} \Psi_2 + \dots + c_{1N} \Psi_N,$$

$$\Psi'_2 = c_{21} \Psi_1 + c_{22} \Psi_2 + \dots + c_{2N} \Psi_N,$$

.....

$$\Psi'_N = c_{N1} \Psi_1 + c_{N2} \Psi_2 + \dots + c_{NN} \Psi_N.$$

Die Mathematiker formulieren diesen Sachverhalt folgendermaßen: Bei einer Symmetrietransformation werden die Funktionen eines Ausgangssatzes linear durch sich selbst transformiert.

### Transformationsmatrix und Gruppendarstellung

Die Koeffizienten  $c_{ki}$  bilden eine quadratische Matrix

$$\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & \dots & c_{1N} \\ c_{21} & c_{22} & \dots & c_{2N} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ c_{N1} & c_{N2} & \dots & c_{NN} \end{pmatrix},$$

durch die eine gegebene Symmetrieoperation charakterisiert wird. Eine solche Matrix nennt man Transformationsmatrix. Jeder Symmetrieoperation einer gegebenen Punktgruppe ist eine für diese Operation charakteristische quadratische Matrix zugeordnet.

Beispielsweise besteht die Gruppe  $C_{3v}$  aus den sechs Symmetrieelementen  $E$ ,  $C_3$ ,  $C_3^2$ ,  $\sigma_v^{(1)}$ ,  $\sigma_v^{(2)}$ ,  $\sigma_v^{(3)}$ . Jedem Element kann man eine quadratische Matrix zuordnen:

$$E \rightarrow A_E \quad \sigma_v^{(1)} \rightarrow A_{\sigma_v^{(1)}},$$

$$C_3 \rightarrow A_{C_3} \quad \sigma_v^{(2)} \rightarrow A_{\sigma_v^{(2)}},$$

$$C_3^2 \rightarrow A_{C_3^2} \quad \sigma_v^{(3)} \rightarrow A_{\sigma_v^{(3)}}.$$

Dieser Umstand wäre nicht weiter von Bedeutung, wenn ein solcher Satz von Transformationsmatrizen nicht die bemerkenswerte Eigenschaft besäße, die Gruppenmultiplikationstabelle zu kopieren.

Wenn z. B. gilt  $\sigma_V^{(1)} C_3 = \sigma_V^{(2)}$ , dann existiert auch für die Matrizen die analoge Beziehung  $A_{\sigma^{(1)}} A_{C_3} = A_{\sigma^{(2)}}$ .

Wir wollen nicht näher darauf eingehen, wie man mit Hilfe gruppentheoretischer Methoden solche Matrizen auffinden kann, und uns im folgenden mit einem Beispiel aus der Literatur<sup>1)</sup> begnügen.

Den Elementen der Gruppe  $C_{3v}$  kann man den folgenden Satz quadratischer Matrizen zuordnen:

$$\begin{array}{cccccc}
 E & C_3 & C_3^2 & \sigma_V^{(1)} & \sigma_V^{(2)} & \sigma_V^{(3)} \\
 \hline
 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}
 \end{array}$$

Man kann sich leicht davon überzeugen, daß z. B.

$$A_{\sigma_V^{(1)}} \cdot A_{C_3} = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} = A_{\sigma_V^{(2)}}$$

Die Gesamtheit aller Matrizen, die der Gruppenmultiplikationstabelle genügen und nach denen bei Symmetrieoperationen die Funktionen transformiert werden, nennt man eine Darstellung der Gruppe.

Die Matrizen, die sich von den Symmetrieoperationen durch ihre mathematische Natur unterscheiden, reproduzieren die wichtigste Eigenschaft einer Punktgruppe, das Verknüpfungsgesetz zwischen den Elementen (die Multiplikationstabelle), so, als ob sie die Gruppe beschreiben würden, nur in ihrer Sprache, der Sprache der Matrizenrechnung. Damit wird verständlich, warum die Mathematiker den Terminus »Darstellung einer gegebenen Symmetriegruppe« verwenden, wenn sie von der Gesamtheit quadratischer Matrizen sprechen, die die grund-

<sup>1)</sup> aus N. J. MURRELL, S. F. A. KETTLE, J. M. TEDDER: Valenztheorie (russ.). Moskau: Verlag Mir 1968, S. 136.

legenden Eigenschaften der Punktgruppen wiederholen und selbst eine Gruppe verkörpern.

Für jede Gruppe ist eine unendliche Menge von Darstellungen denkbar, die sich sowohl durch die Ordnung ihrer Matrizen als auch durch die Art ihrer Matricelemente voneinander unterscheiden. Oft besteht die Darstellung einer Gruppe einfach in einem Satz von Zahlen, von denen jede Zahl als quadratische Matrix erster Ordnung aufgefaßt werden kann.

### Die irreduzible Darstellung

Unter den unendlich vielen möglichen Darstellungen einer Gruppe gibt es nun einen »privilegierten« Satz von Matrizen, den man *irreduzible Darstellung* nennt. Was versteht man darunter?

In der Matrizenrechnung kennt man bestimmte Regeln für die Umformung von Matrizen, mit denen man eine Darstellung in eine andere, einen Satz Matrizen in einen anderen umwandeln kann. Man wählt nun bevorzugt solche Umformungen aus, die die ursprünglichen Matrizen vereinfachen, z. B. sie in Matrizen niederer Ordnung überführen.

Wenn wir die Matrizen einer gegebenen Darstellung durch geeignete algebraische Transformationen vereinfachen können, dann nennt man diese Darstellung *reduzibel*. Ist das jedoch nicht möglich, so sagt man, die Darstellung, zu der diese Matrizen gehören, ist *irreduzibel*.

Indem man nacheinander irgendeine Darstellung, deren Matrizen eine höhere Ordnung haben (z. B. 6, 7 usw.), reduziert, kann man zu Matrizen dritter, zweiter und sogar erster Ordnung (d. h. zu Zahlen) gelangen, mit denen zu arbeiten natürlich viel einfacher ist als mit »Mammut«-Matrizen. Aber die Matrizen-Reduktion ist nicht nur eine Frage der Bequemlichkeit. Die irreduziblen Darstellungen der Symmetriegruppen (abgekürzt  $D_{1r}$ ) haben darüber hinaus eine Reihe von Eigenschaften, die von großem Interesse für ihre Anwendung in Physik und Chemie sind.

Zum Verständnis der irreduziblen Darstellung kann man

auch auf anderem Wege gelangen. Wir erinnern uns, daß Matrizen, die eine Gruppe darstellen, mit Hilfe eines bestimmten Satzes von Funktionen bestimmt wurden. Wir haben auch bereits erwähnt, daß bei Symmetrieeoperationen die Funktionen dieses Satzes linear durch sich selbst umgeformt werden. Dabei kann es vorkommen, daß bei Symmetrieeumwandlungen die  $m$  Funktionen des Ausgangssatzes in einzelne »Familien« mit  $m_1, m_2 \dots$  Funktionen aufgeteilt werden. Die Menge der Funktionen verändert sich dabei nicht, d. h.  $m_1 + m_2 + \dots = m$ . Die Aufteilung der Funktionen auf verschiedene Familien geschieht dabei so, daß unter dem Einfluß der Symmetrieelemente einer Gruppe nur die Funktionen jeder einzelnen Familie durch sich selbst, d. h. ohne Einbeziehung von Funktionen der Nachbarfamilien, ineinander umformen. In diesem Fall ist die Darstellung reduzibel. Wenn es aber nicht gelingt, die Zahl der jeweils durcheinander ausdrückbaren Funktionen des Ausgangssatzes zu verringern, d. h. die Gesamtmenge der ursprünglichen Funktionen nicht weiter aufgegliedert werden kann, dann liegt eine irreduzible Darstellung vor.

## 2.2. Symmetrie und Molekülorbitale

Jetzt, da wir uns mit einigen Grundbegriffen der Symmetrielehre vertraut gemacht haben, wollen wir versuchen, die Frage zu beantworten, welche Beziehungen zur Quantenchemie bestehen.

### Der Orbital-Begriff

In der Quantenmechanik werden die Elektronenzustände eines Mikroobjektes (eines Atoms oder Moleküls) durch Wellenfunktionen beschrieben, die von den Koordinaten aller zum System gehörenden Elektronen abhängen:

$$\Psi(x_1, x_2 \dots x_N),$$

worin die  $x_i$  die Gesamtheit der drei Raumkoordinaten des  $i$ -ten Teilchen bezeichnen.<sup>1)</sup> Die Wellenfunktion enthält alle einer experimentellen Prüfung zugänglichen Informationen über den Zustand eines quantenmechanischen Systems. So bestimmt z. B. das Quadrat des Absolutwertes der Wellenfunktion

$$|\Psi(x_1, x_2 \dots x_N)|^2$$

die Wahrscheinlichkeit, daß sich gleichzeitig das erste Teilchen am Punkt  $x_1$ , das zweite Teilchen bei  $x_2$  befindet usw.

Häufig wird diese Wahrscheinlichkeitsverteilung in anschaulicher Weise als eine charakteristisch geformte Elektronenwolke abgebildet.

Im Falle eines Vielelektronensystems kann die Wellenfunktion – genaugenommen – nur den Zustand des Systems als Ganzes (d. h. den Zustand eines Atoms oder Moleküls), nicht aber den Zustand einzelner Elektronen beschreiben. Das ist deshalb nicht möglich, weil sich die Elektronen »nicht gleichgültig« zueinander verhalten, zwischen ihnen wirken starke COULOMBsche Abstoßungskräfte. Wir verzichten bereits auf eine strenge Beschreibung, wenn wir die Elektronenkonfiguration irgendeines Atoms, z. B. des Stickstoffs, aufschreiben:  $1s^2, 2s^2, 2p^3$ , d. h., wenn wir jedes einzelne Elektron durch »seine« Wellenfunktion charakterisieren (und ihm seinen Satz von Quantenzahlen zuschreiben). Die Vereinfachung, die wir dabei anwenden, nennt man Einelektronennäherung.

Die Methoden zur Beschreibung von Atomen, Molekülen und Festkörpern, die sich auf die Verwendung von Einelektronenwellenfunktionen gründen (solche Funktionen nennt man Orbitale), sind in der modernen Quantenchemie sehr verbreitet. Eine der gebräuchlichsten ist die Methode der Molekülorbitale (MO-Methode). Ihr Grundkonzept besteht darin, daß die Elektronen in einem Molekül Elektronenniveaus besetzen, die dem gesamten Molekül eigen sind (sogenannte Molekülorbitale), genauso, wie sie in einem Atom die Atomorbitale auffüllen, unter

---

<sup>1)</sup> Die Wellenfunktion kann außerdem von den Spin-Charakteristika der Teilchen abhängen, die wir hier aber nicht berücksichtigen.



gleiche Symmetrie haben. Somit ermöglicht es die Gruppentheorie dank ihres abstrakten Charakters, eine Reihe allgemeiner, aber wesentlicher Informationen über Struktur und Eigenschaften der verschiedenartigsten molekularen Systeme zu gewinnen.

Wasser, Wasser . . .

Zur Illustration des Gesagten betrachten wir einmal mehr das Wassermolekül. Seine Punktgruppe  $C_{2v}$  hat vier  $D_{1r}$  erster Ordnung. Daraus kann man schlußfolgern, daß es im Wassermolekül keine entarteten Niveaus gibt. Ohne die Geometrie des Moleküls genau zu kennen – denn die Länge der O–H-Bindung und der genaue Bindungswinkel  $\sphericalangle$  H–O–H haben hierauf keinen Einfluß –, können wir auf die Struktur der Energieniveaus schließen. Diese Aussage gilt für jedes beliebige Molekül der Symmetrie  $C_{2v}$  ( $H_2S$ ,  $SO_2$  usw.), unabhängig von der Methode der Berechnung.

Im folgenden Abschnitt werden wir ausführlicher auf jene Ergebnisse eingehen, die man erhält, wenn man sich die Symmetrieeigenschaften zunutze macht.

Ein Blick auf die Tabelle

Auch wenn man sich mit allgemeinen Resultaten begnügen würde, müßte man doch wissen, wieviele und welche  $D_{1r}$  zu jeder Punktgruppe gehören. Die Mathematiker haben diese Frage längst beantwortet. Sie haben spezielle Tabellen, sogenannte Charaktertabellen, aufgestellt, aus denen man verschiedenartige Informationen über die  $D_{1r}$  einer gegebenen Punktgruppe entnehmen kann, darunter auch, welche und wieviele  $D_{1r}$  sie enthält. Da wir aber nicht das Ziel verfolgen, den Leser mit konkreten Berechnungen unter Zuhilfenahme der Gruppentheorie vertraut zu machen, verzichten wir hier darauf, diese Tabellen in der Form wiederzugeben, wie wir sie in der wissenschaftlichen Literatur vorfinden. Wir beschränken uns darauf

anzugeben, welche und wieviele  $D_{ir}$  die am häufigsten anzutreffenden Punktgruppen haben (s. Tabelle 4). Zunächst wollen wir uns aber mit den Symbolen der  $D_{ir}$  bekanntmachen. Es gibt verschiedene Verfahren zu ihrer Kennzeichnung. Am häufigsten verwendet wird die von R. S. MULLIKEN<sup>1)</sup> zu Anfang der dreißiger Jahre vorgeschlagene Bezeichnungsweise.

Tabelle 4. Die irreduziblen Darstellungen (Symmetrieklassen) einiger Punktgruppen

Punktgruppe	Irreduzible Darstellungen
$C_2$	$A, B$
$C_{2v}$	$A_1, A_2, B_1, B_2$
$C_{3v}$	$A_1, A_2, E$
$C_{2h}$	$A_g, B_g, A_u, B_u$
$D_{2h}$	$A_g, B_{1g}, B_{2g}, B_{3g}, A_u, B_{1u}, B_{2u}, B_{3u}$
$D_{4h}$	$A_{1g}, A_{2g}, B_{1g}, B_{2g}, E_g, A_{1u}, A_{2u}, B_{1u}, B_{2u}, E_u$
$T_d$	$A_1, A_2, E, T_1, T_2$
$O_h$	$A_{1g}, A_{2g}, E_g, T_{1g}, T_{2g}, A_{1u}, A_{2u}, E_u, T_{1u}, T_{2u}$

## Die MULLIKENSche Nomenklatur

1. Die Dimension einer  $D_{ir}$  wird durch Großbuchstaben gekennzeichnet. Dabei werden alle eindimensionalen Darstellungen ( $f = 1$ ) mit dem Symbol  $A$  oder  $B$  bezeichnet, die zweidimensionalen ( $f = 2$ ) mit dem Symbol  $E$  (nicht zu verwechseln mit der Identitätsoperation!), die dreidimensionalen ( $f = 3$ ) mit  $T$  usw.
2. Wenn die Wellenfunktion in bezug auf die Operation  $C_n^{(z)}$  symmetrisch ist, d. h., wenn sich bei einer  $\frac{360^\circ}{n}$ -Drehung um

<sup>1)</sup> ROBERT SANDERSON MULLIKEN (geb. 1896) – amerikanischer Physiker und Chemiker, einer der Begründer der Theorie der Molekülorbitale. Ebenfalls bekannt durch Arbeiten auf dem Gebiet der Molekülspektroskopie. Nobelpreis 1966.

die  $z$ -Achse das Vorzeichen der transformierten Funktion nicht ändert, dann erhält diese Darstellung den Buchstaben  $A$ . Ist die Wellenfunktion bezüglich  $C_n^{(z)}$  antisymmetrisch, d. h. ändert sich dabei das Vorzeichen

$$\hat{C}_n \Psi = -\Psi,$$

dann erhält die  $D_{ir}$  den Buchstaben  $B$ .

3. Wenn es außerdem im Molekül zur Hauptachse  $C_n$  senkrecht stehende  $C_2$ -Achsen oder  $\sigma_v$  ( $\sigma_d$ )-Ebenen gibt, dann kann die Funktion  $\Psi$  bei entsprechenden Drehungen und Spiegelungen das Vorzeichen beibehalten oder ändern, sich symmetrisch oder antisymmetrisch verhalten. Im ersten Fall erhalten die Symbole  $A$  oder  $B$  den Index 1 ( $A_1$  bzw.  $B_1$ ), im zweiten den Index 2 ( $A_2$  bzw.  $B_2$ ).

Analoge Indizes können auch den Symbolen  $E$  und  $T$  zugeordnet werden, aber in diesen Fällen sind die Indizierungsregeln komplizierter. Es genügt, wenn wir die Indizes als Etiketten auffassen, mit denen eine  $D_{ir}$  von der anderen unterschieden werden kann.

4. Die Buchstaben  $g$  und  $u$  am Symbol der  $D_{ir}$  geben Auskunft über das Verhalten der Funktion gegenüber einem Inversionszentrum. Verändert sich bei der Inversionsoperation das Vorzeichen, dann steht der Index  $u$  (von ungerade), im anderen Falle der Index  $g$  (von gerade).

Als Beispiel betrachten wir die Gruppen des Tetraeders  $T_d$ . Einige der zu dieser Gruppe gehörenden Moleküle haben wir bereits kennengelernt. Diese Gruppe besitzt fünf  $D_{ir}$ , darunter zwei eindimensionale, eine zweidimensionale und zwei dreidimensionale. Betrachten wir zunächst die eindimensionalen  $D_{ir}$ . Im Tetraeder gibt es vier  $C_3$ -Achsen als Hauptachsen. Wenn auf die Wellenfunktion, die sich beliebig aus den eindimensionalen  $D_{ir}$  umformen läßt, die Operation  $C_3$  (Operator  $\hat{C}_3$ ) einwirkt, dann verändert sie sich nicht, sie wird »in sich selbst« transformiert:

$$\hat{C}_3 \Psi = \Psi.$$

Daher müssen beide eindimensionale  $D_{ir}$  mit dem Symbol  $A$  bezeichnet werden. Andererseits zeigen sie unterschiedliches

Verhalten gegenüber der Operation  $\sigma_d$ . Diejenigen Funktionen, die durch die eindimensionalen  $D_{1r}$  transformiert werden und dabei das Vorzeichen beibehalten:  $\hat{\sigma}_d \Psi = \Psi$ , gehören zur irreduziblen Darstellung  $A_1$ , die anderen Funktionen, die sich antisymmetrisch gegen  $\sigma_d$  verhalten:  $\hat{\sigma}_d \Psi = -\Psi$ , zu  $A_2$ .

5. Was die Gruppen  $C_s$  sowie  $D_{nh}$  und  $C_{nh}$  mit ungeradem  $n$  anbelangt, so kennzeichnet man die  $D_{1r}$  gleicher Dimension in Abhängigkeit davon, ob sich die Funktion bei der Operation  $\sigma_h$  symmetrisch oder antisymmetrisch verhält, dadurch, daß man ein oder zwei Striche am Hauptsymbol anbringt. So zum Beispiel kennzeichnet man die vier  $D_{1r}$  der Gruppe  $C_{3h}$  durch die Symbole  $A'$ ,  $E'$  – d. h., die Funktion ändert das Vorzeichen bei der Spiegelung  $\sigma_h$  nicht, sowie durch  $A''$  und  $E''$ , da die Funktion hier das Vorzeichen wechselt.
6. Für die unendlichen Punktgruppen  $D_{\infty h}$  und  $C_{\infty h}$  werden in der Regel andere Bezeichnungen verwendet. Eindimensionale  $D_{1r}$  werden mit dem Buchstaben  $\Pi$ , zweidimensionale mit den Buchstaben  $\Pi$ ,  $\Delta$ ,  $\Phi$  usw. des griechischen Alphabets bezeichnet. Außerdem wird ihnen ein hochgestellter Index<sup>+</sup> oder - beigefügt, der das Verhalten der Funktion bei der Spiegelung in den (unendlich vielen)  $\sigma_v$ -Ebenen anzeigt. Die Bezeichnungen für die  $D_{1r}$  der Gruppe  $D_{\infty h}$  führen noch einen tiefgestellten Index der Geradzähligkeit (g oder u). Manchmal werden in der wissenschaftlichen Literatur für diese Gruppen die gleichen Hauptsymbole wie für die endlichen Gruppen verwendet. Auch wir wollen diese Bezeichnungsweise im folgenden beibehalten, obwohl sie eigentlich nicht sehr glücklich ist. Nachfolgend ist die Verknüpfung zwischen beiden Bezeichnungssystemen, dem »exakten« und dem »nicht strengen«, für die Gruppe  $D_{\infty h}$  angeführt:

$$\begin{array}{ll}
 \Sigma_g^+ \triangleq A_{1g} & \Pi_g \triangleq E_{1g} \\
 \Sigma_u^+ \triangleq A_{1u} & \Pi_u \triangleq E_{1u} \\
 \Sigma_g^- \triangleq A_{2g} & \Delta_g \triangleq E_{2g} \\
 \Sigma_u^- \triangleq A_{2u} & \Delta_u \triangleq E_{2u} \quad \text{usw.}
 \end{array}$$

In der Tabelle 5 sind noch einmal die Bezeichnungsregeln 1 bis 5 nach MULLIKEN zusammengefaßt.

Tabelle 5. Bezeichnung der irreduziblen Darstellungen (Symmetrieklassen) nach MULLIKEN

Ordnung der $D_{ir}$	1	2	3	4	5
Hauptsymbole	$A$ (symmetrisch $B$ (antisymmetrisch gegen $C_n$ )	$E$	$T$	$G$	$H$
Indizierung	Verhalten zur Symmetrieoperation				
Symmetrieoperation	symmetrisch		antisymmetrisch		
$\sigma_v$ oder $C_2$ ( $\perp C_n$ )	1		2		
$i$	g		u		
$\sigma_h$	'		"		

### Die Symmetrie der Atomorbitale

Wir haben bereits erwähnt, daß die unendliche Gruppe  $K_h$  die Symmetriegruppe des freien Atoms ist. Sie enthält alle möglichen Drehungen um beliebige Achsen, die durch den punktförmig angenommenen Atomkern gehen, und die Spiegelungen in den unendlich vielen Symmetrieebenen, die den Atomkern enthalten. Wie jede Gruppe hat auch  $K_h$  irreduzible Darstellungen, nur unendlich viele. Die  $D_{ir}$  der Gruppe  $K_h$  werden gewöhnlich mit dem Symbol  $D^{(l)}$  bezeichnet, worin  $l = 0, 1, 2 \dots$  die Nebenquantenzahl (auch Azimutal- oder Orbitaldrehimpulsquantenzahl genannt) darstellt. Wir erinnern daran, daß die Quantenzahlen  $n$  und  $l$  die Energie und Symmetrie eines Elektronenzustandes beschreiben. Vom Standpunkt der Gruppentheorie numeriert die Nebenquantenzahl  $l$  die  $D_{ir}$  der Gruppe  $K_h$ .

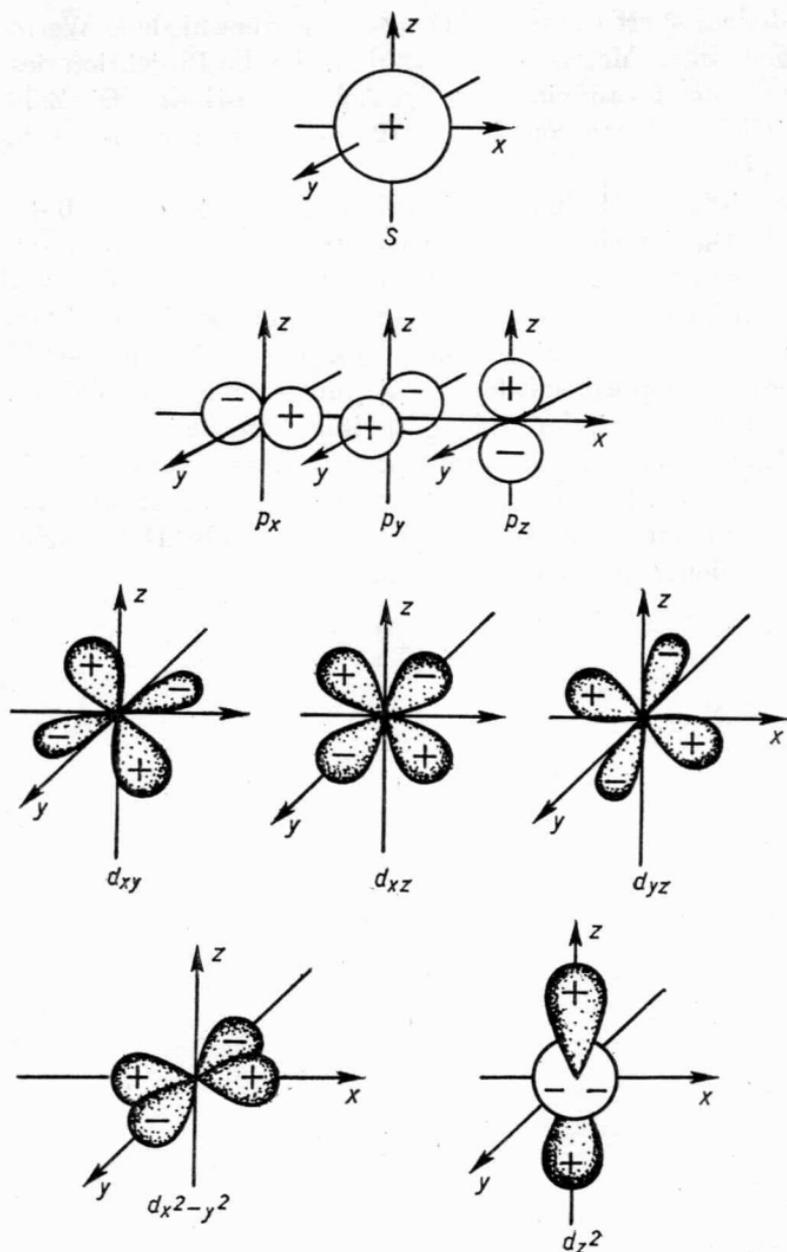


Bild 15. Geometrie der Atomorbitale vom s-, p- und d-Typ

Jedem Wert  $l$  entsprechen  $(2l + 1)$  verschiedene Werte der sogenannten Magnetquantenzahl  $m$ , die die Projektion des Orbitalmoments auf eine beliebige Achse  $z$  bestimmt. Die Zahl der möglichen Werte von  $m$ , d. h.  $(2l + 1)$ , ist gleich der Ordnung von  $D^{(l)}$ .

So ist  $D^{(0)}$  die eindimensionale (wegen  $2l + 1 = 2 \cdot 0 + 1 = 1$ )  $D_{ir}$  der Gruppe  $K_h$ . Nach ihr werden alle Atomorbitale vom  $s$ -Typ ( $1s, 2s, 3s$  usw.) transformiert. Die  $D_{ir} D^{(1)}$  ist dreidimensional ( $2l + 1 = 2 \cdot 1 + 1 = 3$ ) und bestimmt die Transformationen der drei  $p$ -Orbitale ( $p_x, p_y, p_z$ ). Die fünf  $d$ -Orbitale werden entsprechend der  $D_{ir} D^{(2)}$  umgeformt. Im Bild 15 sind einige Atomorbitalgruppen graphisch dargestellt.

Im Symbol einer  $D_{ir}$  muß ebenfalls die »Geradzahligkeit des Zustandes« (d. h. ihr Verhalten gegen  $i$ ) vermerkt werden. Alle Zustände mit geradem  $l$  ( $s, d, g \dots$ ) sind gerade ( $D_g^{(l)}$ ), solche mit ungeradem  $l$  ( $p, f \dots$ ) sind ungerade ( $D_u^{(l)}$ ).

---

## 3. Symmetrie und Stereochemie

---

»Eine genaue Beobachtung der Realität zeigt, daß es die räumlichen Verhältnisse – Erscheinungen der Symmetrie – sind, die allen von uns untersuchten physikalisch-chemischen Erscheinungen zugrunde liegen.«

V. I. VERNADSKIJ

Die Stereochemie (griechisch stereos – räumlich) ist jene Wissenschaftsdisziplin, die sich mit der räumlichen Lage der Atome im Molekül befaßt und daher zwangsläufig und unmittelbar mit

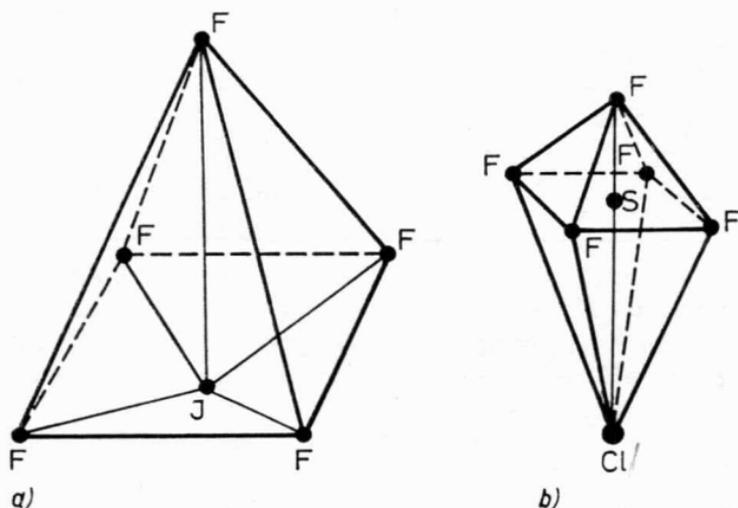


Bild 16. Moleküle gleicher Symmetrie (Punktgruppe  $C_{4v}$ ), aber verschiedener Geometrie

a)  $IF_5$  b)  $SCIF_5$

der Symmetrie eines Systems verknüpft ist. Diese Beziehung ist allerdings nicht umkehrbar, da eine Reihe von Molekülen trotz unterschiedlicher stereochemischer Charakteristika ein und dieselbe Symmetrie haben kann. So besitzen solch verschiedene Moleküle wie  $\text{IF}_5$  (Bild 16a) und  $\text{SClF}_5$  (Bild 16b) die gleiche Symmetrie  $C_{4v}$ .

Ein zentrales Problem der Stereochemie ist die Beziehung zwischen der Zusammensetzung (Stöchiometrie) der Moleküle und der räumlichen Konfiguration ihrer Kerne. Verweilen wir anfangs bei den einfachsten theoretischen Modellen, die entwickelt wurden, um beide Sachverhalte miteinander in Beziehung zu bringen.

### 3.1. Zwei Variationen zum Thema COULOMBSches Gesetz

#### Die BAKER-Vorlesung 1940

In der Königlichen Wissenschaftlichen Gesellschaft Englands gibt es die Tradition, einmal jährlich die sogenannten BAKER-Vorlesungen (BAKERian Lectures) zu veranstalten, die aktuellen Fragen der Wissenschaft gewidmet sind. Das war der im Testament ausgesprochene Wille des bekannten englischen Naturforschers Henry BAKER (1698 bis 1774). 1940 sollten zwei englische Wissenschaftler, N. V. SIDGWICK<sup>1)</sup> und H. M. POWELL<sup>2)</sup>,

---

<sup>1)</sup> NEVIL VINCENT SIDGWICK (1873 bis 1952) – bedeutender Spezialist auf dem Gebiet der Elektronentheorie der Valenz und besonders von Koordinationsverbindungen; beschäftigte sich ferner mit organischen Stickstoffverbindungen. War viele Jahre Präsident der FARADAY-Gesellschaft.

<sup>2)</sup> HERBERT MARCUS POWELL (geb. 1906) – Chemiker und Kristallograph, Professor an der Universität Oxford. Arbeiten zur Röntgenkristallstrukturanalyse besonders von Übergangsmetallkomplexen. Untersuchungen über Einschlußverbindungen (»Clathrate«), bei denen Atome oder Moleküle in den Hohlräumen (»Käfigen«) eines Kristallgitters anderer Moleküle eingeschlossen sind.

die BAKER-Vorlesungen halten. Ihr Thema galt den Problemen der anorganischen Stereochemie. Die Autoren hatten ein umfangreiches Material gesichtet und analysiert. Ihre Publikation umfaßte 17 Zeitschriftenseiten und enthielt 357 Literaturzitate von Originalarbeiten, die Fragen der Molekülgeometrie gewidmet waren. Sie schlugen ein einfaches Modell vor, um die Zusammensetzung eines Moleküls mit seiner Geometrie, d. h. die Stöchiometrie mit der Stereochemie zu verbinden. Allerdings vermochte das Modell nicht, alle stereochemischen Fragen zu beantworten; es beschränkte sich darauf, den Typ des Kernpolyeders, das Molekülskelett, zu bestimmen.

### Das VSEPR-Modell

Entsprechend diesem Modell der lokalisierten Elektronenpaare (abgekürzt VSEPR-Modell, vom englischen valence shell electron pair repulsion) hängt die Anordnung der chemischen Bindungen um das Atom von der Zahl der Valenzelektronenpaare ab. Da die Elektronen einander abstoßen, entspricht die vorteilhafteste Lage für die Elektronenpaare, in der die Abstoßung minimal ist, ihrer maximalen Entfernung voneinander.

Erinnern wir uns an dieser Stelle, wie die zwischen zwei Punktladungen wirkende Kraft  $F$  von deren Abstand  $r$  abhängt. Nach dem COULOMBSchen Gesetz ist sie umgekehrt proportional dem Quadrat des Abstandes:

$$F \approx \frac{1}{r^2}.$$

Auf die Valenzelektronen eines Atoms kann diese Formel jedoch nicht immer angewendet werden. R. GILLESPIE hat daher für die Abhängigkeit der Wechselwirkung vom Abstand  $r$  einen Exponenten  $n \neq 2$  vorgeschlagen:

$$F \approx \frac{1}{r^n}.$$

Nimmt man für die Atomhülle sphärische Symmetrie an, dann ist folgende Aufgabe zu lösen:

- gegeben ist die Zahl der Elektronenpaare  $q$ ,
- gesucht wird ihre Verteilung auf einer Kugeloberfläche, dergestalt, daß die Abstände zwischen ihnen maximal sind (und daher ihre gegenseitige Abstoßung minimal ist).

Bei der Lösung dieser Aufgabe zeigte sich, daß beide Gesetze, das reine COULOMBSche  $\frac{1}{r^2}$ -Gesetz als auch das  $\frac{1}{r^n}$ -Gesetz, zu den gleichen Ergebnissen führen. Eine Ausnahme stellen lediglich die Fälle mit  $q = 7$  und - wahrscheinlich -  $q = 10$  Elektronenpaaren dar.

Dieses einfache Modell läßt sich durch drei begründete Annahmen erweitern.

Eine Ergänzung von GILLESPIE und NYHOLM<sup>1)</sup>

Wir haben bis jetzt von den Elektronenpaaren gesprochen, ohne zu präzisieren, welche wir meinen: die Elektronenpaare, die am Zustandekommen der chemischen Bindungen beteiligt sind, oder die nichtbindenden («freien») Elektronenpaare.

GILLESPIE und NYHOLM konnten 1957 zeigen, daß das VSEPR-Modell wesentlich verbessert werden kann, wenn es durch folgende Annahmen ergänzt wird:

1. Bindende Elektronenpaare beanspruchen effektiv weniger Raum als freie Elektronenpaare.
2. Der Raumbedarf von bindenden Elektronenpaaren, die stark elektronenziehende («elektronegative») Liganden an das Zentralatom binden, ist verringert.
3. Die Elektronenpaare einer Mehrfachbindung nehmen mehr Raum in Anspruch als das Elektronenpaar einer Einfachbindung.

---

<sup>1)</sup> RONALD SIDNEY NYHOLM (1917 bis 1971) – Professor an der Universität London. Arbeiten zur Synthese und Stereochemie von Übergangsmetallkomplexen sowie ihren spektralen und magnetischen Eigenschaften.

## Das Modell in Aktion. Die Vorzüge . . .

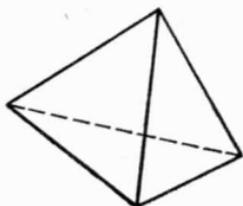
Betrachten wir nun, wie das VSEPR-Modell »arbeitet«. Tabelle 6 zeigt die erwartete Abhängigkeit zwischen der Anzahl

Tabelle 6. Abhängigkeit der Konfiguration molekularer Systeme von der Zahl der Elektronenpaare

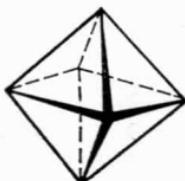
Zahl der lokalisierten Elektronenpaare	Konfiguration
2	linear
3	gleichseitiges Dreieck
4	Tetraeder
5	trigonale Bipyramide
6	Oktaeder
7	Oktaeder mit einer zusätzlichen Ecke oder pentagonale Bipyramide
8	quadratisches Antiprisma
9	trigonales Prisma mit drei zusätzlichen Ecken
10	quadratisches Antiprisma mit zwei zusätzlichen Ecken
11	Ikosaeder ohne eine Ecke
12	Ikosaeder

Anmerkung: Zum besseren Verständnis der in der Tabelle verwendeten Begriffe sind einige der geometrischen Figuren abgebildet.

Tetraeder



Oktaeder



Ikosaeder



quadratisches Antiprisma

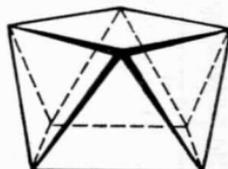


Tabelle 7. Konfiguration von Molekülen des Typs  $AX_n$  und  $AX_n - mE_m$ 

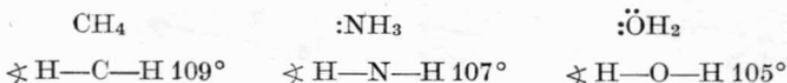
Molekültyp	Gesamtzahl der Elektronenpaare	Zahl der nichtbindenden Elektronenpaare	Molekülgestalt	Beispiele
$AX_2$	2	0	linear	$BeCl_2, ZnCl_2, HgCl_2; BeH_2, CO_2$
$AX_3$	3	0	Dreieck	$BX_3$ ( $X = F, Cl, Br$ ); $NO_3^-$
$AX_2E$		1	gewinkelt	$SnX_2, PbX_2$ ( $X = Cl, Br, I$ ); $NO_2, SO_2$
$AX_4$	4	0	Tetraeder	$BH_4^-, CH_4, NH_4^+, CCl_4, SO_4^{2-}$
$AX_3E$		1	trigonale Pyramide	$NH_3, NF_3, H_3O^+; SO_3^{2-}$
$AX_2E_2$		2	gewinkelt	$H_2O, H_2S, F_2O, NH_2^-$
$AX_5$	5	0	trigonale Bipyramide	$PF_5, PCl_5$ (Gas)
$AX_4E$		1	$SF_4$ -Typ	$SF_4, TeCl_4$
$AX_3E_2$		2	T-förmig	$XF_3$ ( $X = Cl, Br$ )
$AX_2E_3$		3	linear	$XeF_2, ICl_2^-, I_3^-$
$AX_6$	6	0	Oktaeder	$SF_6, PCl_6^-$
$AX_5E$		1	quadratische Pyramide	$XF_5$ ( $X = Br, I$ )
$AX_4E_2$		2	planar quadratisch	$XeF_4, ICl_4^-$

der Elektronenpaare und der allgemeinen Molekülgeometrie.

In der Tabelle 7 sind u. a. einige Beispiele für Moleküle angeführt, die ausschließlich bindende Valenzelektronenpaare enthalten (Molekültyp  $AX_n$  mit  $n = 2, 3, 4, 5, 6$ ). Wie man sieht, beschreibt das VESPR-Modell in diesen Fällen die Molekülgeometrie richtig.

Was aber, wenn ein Teil der Elektronenpaare nicht gebunden ist, wie z. B. beim Wassermolekül, das neben zwei bindenden Elektronenpaaren auch zwei nichtbindende besitzt? Offensichtlich kann man die Konfiguration des Wassers als einen Tetraeder mit zwei fehlenden Ecken, als »Torso« eines Tetraeders betrachten. Im Bild 17 sind die räumlichen Konfigurationen von Molekülen des Typs  $AX_{n-m}E_m$  abgebildet (A Zentralatom, X einbindiger Ligand, d. h. ein bindendes Elektronenpaar, E nichtbindendes Elektronenpaar), und in der Tabelle 7 finden sich Beispiele für solche Moleküle.

Das VSEPR-Modell gestattet also, ausgehend von einfachen Vorstellungen, die Lage der Atome im Molekül und damit ihre Symmetrie vorauszusagen. So wird z. B. verständlich, warum solche ihrer Zusammensetzung nach ähnlichen Moleküle wie  $BF_3$  ( $D_{3h}$ ) und  $NF_3$  ( $C_{3v}$ ) verschiedenen Punktgruppen angehören. Die Ursache liegt darin, daß im ersten Fall der Typ  $AX_3$ , im zweiten der Rumpf eines Tetraeders  $AX_3E$  vorliegt. Wenn man ferner das erste Postulat von GILLESPIE und NYHOLM berücksichtigt, kann man eine Verkleinerung der Valenzwinkel in der Reihe  $CH_4$ ,  $NH_3$ ,  $OH_2$  vorhersagen, wobei gleichzeitig die Zahl der freien Elektronenpaare von links nach rechts zunimmt (s. Tabelle 7). Jedes hinzukommende nichtbindende Elektronenpaar zwingt die Bindungselektronenpaare zusammenzurücken, was zur Verkleinerung des Valenzwinkels führt:



Die Ergänzungsthese 2 ermöglicht uns z. B. die Schlußfolgerung, daß der Winkel  $\sphericalangle H-C-H$  im Ethenmolekül größer ist als der Winkel  $\sphericalangle F-C-F$  im 1.1-Difluorethen (s. S. 63).

Das dritte Postulat besagt schließlich, daß in Molekülen mit Doppel- oder Dreifachbindungen zwischen den Zentralatomen

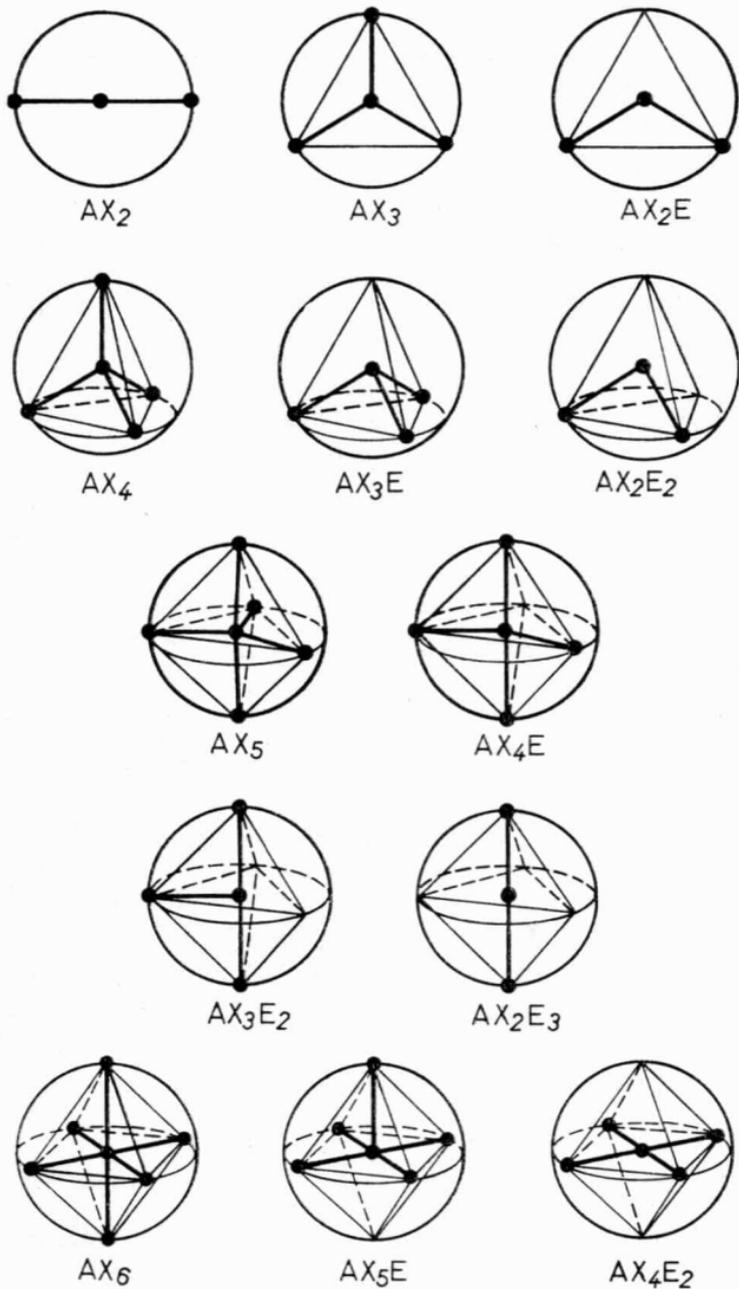
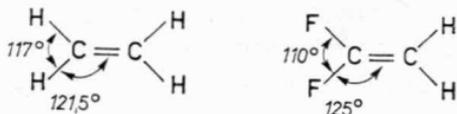


Bild 17. Die räumlichen Konfigurationen von Molekülen des Typs  $AX_{n-m}E_m$



und ihren Liganden die zwei oder drei Elektronenpaare der Mehrfachbindungen zusammen etwa den gleichen, nur geringfügig größeren Platz einnehmen, den ein Elektronenpaar eines einfach gebundenen Liganden beansprucht. In den oben angeführten Beispielen von Ethen bzw. 1,1-Difluorethen sind die Bindungswinkel  $\sphericalangle$  H—C—C und  $\sphericalangle$  F—C—C etwas größer als  $120^\circ$ .

... und Mängel des VSEPR-Modells

Für das VSEPR-Modell lassen sich natürlich auch eine Reihe von Mängeln und Einschränkungen aufzählen, von denen wir hier nur auf zwei verweisen. So berücksichtigt dieses Modell weder die Individualität der einzelnen Liganden noch ihre Wechselwirkungen untereinander. Mit zunehmender Größe der Liganden nimmt die Voraussagefähigkeit des Modells rasch ab. Zum anderen berücksichtigt das Modell überhaupt nicht, welche AO und MO die Elektronen besetzen. Daher muß vom Standpunkt des VSEPR-Modells unklar bleiben, warum z. B.  $\text{BeF}_2$  linear,  $\text{MgF}_2$  aber gewinkelt ist, obwohl für beide gilt  $n = 2$ .

Elektrostatische Modelle haben jedoch den Chemikern oft genützt, denken wir z. B. nur an das Ionenmodell. Man darf natürlich von einem so einfachen elektrostatischen Modell auch nicht zu viel erwarten. Die Chemie läßt sich nun einmal nicht in den engen Rahmen des COULOMBSchen Gesetzes zwingen.

#### Das Modell des EMANUELE PATERNO

In den 70er Jahren des vergangenen Jahrhunderts lag die Idee von der Tetraedergestalt der Kohlenstoffatome förmlich in der Luft. Zu dieser Zeit hatte sich bei den Chemikern die Überzeugung herausgebildet, daß die vier Valenzen des Kohlenstoffatoms einander gleichwertig sind. Die Entwicklung des

Tetraedermodells für das Kohlenstoffatom mit den vier äquivalenten Bindungen, die in die Ecken eines regulären Tetraeders gerichtet sind, in dessen Schwerpunkt sich der Kohlenstoff-Atomkern befindet, diese Vorstellung verbinden die Historiker gewöhnlich mit den Namen VAN'T HOFF<sup>1)</sup> und LE BEL<sup>2)</sup> und mit dem Jahre 1874. Der Gerechtigkeit halber muß man hier richtigstellen, daß erstmals ein Tetraedermodell des Kohlenstoffatoms fünf Jahre vorher, 1869, von dem italienischen Chemiker PATERNO<sup>3)</sup> vorgeschlagen worden war. Seit dieser Zeit gehört das Tetraedermodell des Methanmoleküls, in dem alle vier C—H-Bindungen gleichwertig sind und die Winkel zwischen ihnen 109° 28' betragen, zum klassischen Gedankengut der organischen Chemie.

### Die Idee LINUS PAULING

In der Folgezeit sollte das Methanmolekül den Theoretikern oft genug noch Anlaß zum Nachdenken geben. Die relative »Windstille«, die im »Kohlenwasserstoffgebiet« der theoretischen organischen Chemie eingetreten war, währte bis zur Mitte der 20er Jahre. Die Schwierigkeiten begannen, als die Elektronenstruktur des Kohlenstoffatoms aufgeklärt war.

Das Kohlenstoffatom hat bekanntlich die Elektronenkonfiguration:

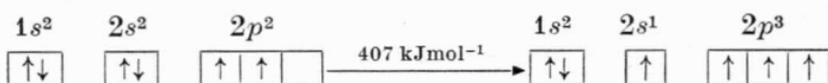


1) JACOBUS HENRICUS VAN'T HOFF (1852 bis 1911) – holländischer Chemiker, einer der Begründer der physikalischen Chemie und Stereochemie. Wirkte an vielen Universitäten und Laboratorien Europas. Erster Nobelpreisträger für Chemie (1901).

2) JOSEPH ACHILLE LE BEL (1847 bis 1930) – französischer Chemiker, Schüler von A. WURTZ. Einer der Begründer der Stereochemie. Entwickelte unabhängig von VAN'T HOFF eine Theorie der optischen Aktivität, indem er sie mit der molekularen Asymmetrie verknüpfte.

3) EMANUELE PATERNO (1847 bis 1936) – italienischer Chemiker, Professor an den Universitäten Palermo und Rom. Bekannt durch Beiträge zur physikalischen, organischen und anorganischen Chemie.

Damit stehen dem Kohlenstoffatom im Grundzustand nur zwei ungepaarte Elektronen ( $2p^2$ ) zur Verfügung, und um vier Bindungen ausbilden zu können, muß das Kohlenstoffatom angeregt (»promoviert«) werden:



Aber dabei blieb unverständlich, warum alle vier Bindungen im Methan gleichwertig und tetraedisch im Raum angeordnet sind; denn die  $2s$ - und  $2p$ -Elektronen unterscheiden sich wesentlich voneinander, z. B. durch die unterschiedlichen Formen ihrer Elektronenwolken. Außerdem stehen die »Hanteln« der  $2p$ -Elektronen senkrecht aufeinander, während der Tetraederwinkel im Methan etwa  $109^\circ$  beträgt. Um diese Schwierigkeiten zu überwinden, entwickelten L. PAULING<sup>1)</sup>, J. SLATER<sup>2)</sup> und unabhängig davon R. S. MULLIKEN und F. HUND 1931 das Konzept der Hybridorbitale. Danach befinden sich die vier Valenzelektronen des Kohlenstoffs nicht in zwei verschiedenen ( $2s$  und  $2p$ ), sondern in vier gleichartigen Zuständen, die durch Addition aus einem  $2s$ - und drei  $2p$ -Zuständen zustandekommen. Die auf diese Weise entstehenden sogenannten Hybridorbitale sind äquivalent und tetraedisch angeordnet (s. Bild 18).<sup>3)</sup>

Die gestreckte Form der Hybridelektronenwolke gewährleistet eine bessere Überlappung der bindenden Orbitale, d. h., sie fördert die Konzentration an negativer Ladung in Bindungs-

<sup>1)</sup> LINUS PAULING (geb. 1901) – hervorragender amerikanischer Physiker und Chemiker. Mit seinem Namen sind solche Errungenschaften der Quantenchemie verbunden wie die Theorie der Hybridisierung, das Konzept der Resonanz, der Elektronegativität u. a. Wesentliche Beiträge zur Entwicklung der Molekularbiologie (Arbeiten zur Struktur der Eiweiße u. a.). Nobelpreis für Chemie (1954) und Friedensnobelpreis (1962).

<sup>2)</sup> JOHN CLARK SLATER (geb. 1900) – amerikanischer Physiker und Chemiker. Einer der Begründer der Quantenchemie. Spezialist auf dem Gebiet der Festkörperphysik und Elektronik.

<sup>3)</sup> mehr darüber in der Broschüre von K. V. OVČINNIKOV, J. N. SEMENOV, R. V. BOGDANOV: Vom Atom zum Molekül. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1978.

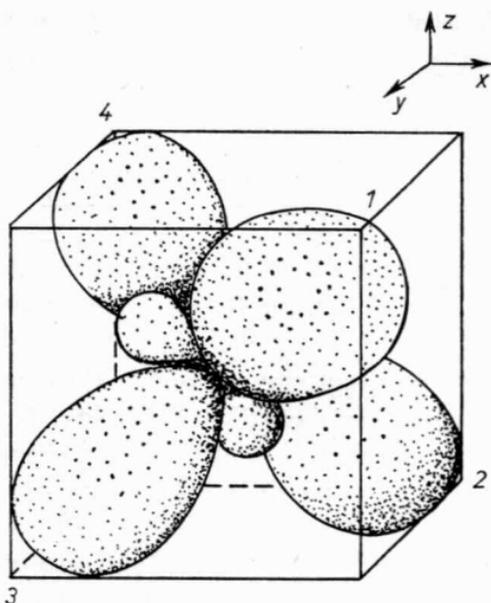


Bild 18  
Die vier  $sp^3$ -Hybridorbitale des Kohlenstoffatoms

richtung, die eine Anziehung auf die verbundenen Atomkerne ausübt und somit die Festigkeit der chemischen Bindung erhöht.

Jedes Hybridorbital wird durch eine Wellenfunktion beschrieben, die selbst eine Linearkombination von einer  $2s$ - und drei  $2p$ -Funktionen ist:

$$\Psi_{\text{hybr.}} = c_{2s} \Psi_{2s} + c_{2p_x} \Psi_{2p_x} + c_{2p_y} \Psi_{2p_y} + c_{2p_z} \Psi_{2p_z}.$$

Die Koeffizienten  $c_{2s}$ ,  $c_{2p_x}$ ,  $c_{2p_y}$  und  $c_{2p_z}$  bestimmen den Beitrag, den die einzelnen Atomorbitale zur Bildung des Hybridorbitals leisten. Das Konzept der Hybridisierung erfuhr eine breite Anwendung in der Chemie, besonders in der organischen Chemie. Bei allen Verdiensten, die sich dieses Modell erwarb, darf nicht übersehen werden, daß man damit auch auf einige Schwierigkeiten stieß. So ist die Auswahl des Hybridtyps für Moleküle ein und derselben Symmetrie nicht eindeutig. Im Methan ist z. B. nicht nur eine  $sp^3$ -Hybridisierung möglich (wenn bei der Linearkombination eine  $s$ - und drei  $p$ -Funktionen beteiligt sind), sondern auch eine  $sd^3$ -Hybridisierung. Beide Hybridtypen haben die gleiche Symmetrie  $T_a$ . Um den Hy-

bridtyp zu bestimmen, muß man die Koeffizienten berechnen. Da im Kohlenstoffatom die  $3d$ -Elektronen viel energiereicher sind als die  $2s$ - und  $2p$ -Elektronen, werden die Koeffizienten der  $d$ -AO sehr klein sein, d. h., die  $3d$ -Elektronen nehmen praktisch nicht an der Ausbildung chemischer Bindungen im Methan teil. Daher beschreibt man die Bindungen im  $\text{CH}_4$ -Molekül durch  $sp^3$ -Hybridorbitale.

### PAULINGS Kriterium

PAULING schlug folgendes Kriterium für die Hybridisierung vor: Die Energie der chemischen Bindung ist direkt proportional der Überlappung der atomaren Wellenfunktionen (Elektronenwolken), wobei letztere sowohl reine AO als auch Hybridorbitale sein können.

### Symmetrie ohne Hybridisierung

Wir haben bereits darauf hingewiesen, daß der Hybridisierungstyp eines Moleküls eng verbunden ist mit seiner Zugehörigkeit zu einer bestimmten Punktgruppe. Betrachten wir diesen Aspekt etwas genauer. Im Unterschied zum bisher Dargelegten werden wir von Molekülorbitalen ausgehen, die wir als LCAO darstellen. Dabei dürfen in die Linearkombination nur solche AO oder Kombinationen von ihnen einbezogen werden, die entsprechend den irreduziblen Darstellungen der Symmetriegruppe des Moleküls transformiert werden.

Die Gruppe  $T_d$ , zu der das Methanmolekül gehört, hat fünf  $D_{1r}$ :  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $E$ ,  $T_1$ ,  $T_2$ . Eine genaue Betrachtung zeigt, daß nach  $A_1$  z. B. das  $2s$ -AO des Kohlenstoffatoms und die Summe der  $1s$ -AO der Wasserstoffatome transformiert werden. In der Tabelle 8 sind die nach  $A_1$  und  $T_2$  transformierbaren Kohlenstoff-AO und Wasserstoff-LCAO aufgeführt. Die übrigen  $D_{1r}$  entsprechen weder irgendwelchen Kombinationen von Wasser-

Tabelle 8. An der Ausbildung der Hybridorbitale des Methans beteiligte AO, geordnet nach Symmetrieklassen ( $D_{ir}$ )

$D_{ir}$	AO des Kohlenstoffs	LCAO der Wasserstoff-1s-Orbitale
$A_1$	$2s$	$\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4$
	$2p_x$	$\sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4$
$T_2$	$2p_y$	$\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4$
	$2p_z$	$\sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 + \sigma_4$

Anmerkung: Die Numerierung der Wasserstoffatome ist im Bild 18 angegeben.

stoff-AO noch irgendwelchen Kohlenstoff-AO, die zu  $\sigma$ -Bindungen führen.<sup>1)</sup>

Aus der Tabelle 8 folgt, daß die MO des Methans wie folgt aussehen müssen ( $a$ ,  $b$ ,  $c$  und  $d$  sind Zahlenkoeffizienten):

$$\Psi_1^{(A_1)} = a \Psi_{2s} + b (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4),$$

$$\Psi_2^{(T_2)} = c \Psi_{2p_x} + d (\sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4),$$

$$\Psi_3^{(T_2)} = c \Psi_{2p_y} + d (\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4),$$

$$\Psi_4^{(T_2)} = c \Psi_{2p_z} + d (\sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 + \sigma_4).$$

### Nachdenken über das Resultat

Zunächst muß festgestellt werden, daß sich die erhaltenen MO auf das gesamte Molekül als ein Ganzes beziehen und keinesfalls zwischen zwei Atomen lokalisiert sind. Außerdem unterscheidet sich die der LCAO  $\Psi_1^{(A_1)}$  entsprechende Energie, wie die Berechnung zeigt, von der Energie des dreifach entarteten Niveaus, das von den Wellenfunktionen  $\Psi_2^{(T_2)}$ ,  $\Psi_3^{(T_2)}$  und

<sup>1)</sup> Das 1s-AO des C-Atoms wird nach  $A_1$  transformiert, die 3d-AO nach  $E$  und  $T_2$ , aber weder das eine noch die anderen sind effektiv an der Bindung beteiligt.

$\Psi_4^{(T2)}$  beschrieben wird. Wir können also für das  $\text{CH}_4$ -Molekül zwei verschiedene Ionisationspotentiale erwarten, eine Schlußfolgerung, die tatsächlich experimentell bestätigt werden konnte. Für den Prozeß  $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_4^+ + e$  wurden zwei Werte, 13,2 und 22,1 eV, gefunden.

Es lohnt sich, über dieses Ergebnis einmal gründlich nachzudenken. Wenn man davon ausgeht, daß die Elektronenstruktur des Methanmoleküls aus acht äquivalenten Valenzelektronen besteht, die sich in vier völlig gleichwertigen lokalisierten Orbitalen befinden, so kommt es doch sehr überraschend.

Auf den ersten Blick scheint es, als ob die Näherungsverfahren, die wir zur Beschreibung der Elektronenstruktur des Methanmoleküls herangezogen haben, zu völlig verschiedenen Ergebnissen führen. Bei Anwendung der VB-Methode oder einer Variante der MO-Methode, wonach die MO zwischen jeweils zwei Atomen lokalisiert sind (Methode der lokalisierten Orbitale – LMO), resultiert, daß alle Bindungen im Methan gleichwertig sind und die Energie aller acht Valenzelektronen gleich ist. Anders bei der MO-Methode: Hier beanspruchen die Valenzelektronen das gesamte Molekül, und es existieren zwei verschiedene Energieniveaus. Aber das ist nur scheinbar ein Widerspruch.

Die Mathematik erlaubt uns, sowohl lokalisierte MO zu verwenden, was der Bewegung der Elektronen in einem gewissen begrenzten Gebiet des molekularen Raumes (z. B. zwischen zwei Kernen) entspricht, als auch die delokalisierten MO, sofern die Elektronen in ihrer Bewegung alle Atome des Moleküls umfassen. Physikalisch, ihrem Informationsgehalt nach sind diese Verfahren tatsächlich etwas verschieden voneinander. Man darf einem LMO keinen bestimmten Energiewert, sondern nur einen mittleren Betrag zuschreiben, so daß im Mittel alle LMO des Methans tatsächlich gleich sind. Wenn wir die delokalisierten MO verwenden, so entspricht – wie wir soeben gesehen haben – jedem MO eine bestimmte Energie, aber dafür verschwindet das anschauliche Bild von der ausgeglichenen Elektronendichteverteilung in allen vier Bindungen des Moleküls.<sup>1)</sup> Ein weiterer

---

<sup>1)</sup> Der Leser kann sich über diese Fragen in der Broschüre von A. A. LEVIN: Quantenchemie der kovalenten Kristalle (russ.). Moskau:

Unterschied besteht darin, daß die delokalisierten MO entsprechend der  $D_{ir}$  der Punktgruppe des Moleküls transformiert werden, während die LMO bei Symmetrietransformationen ineinander übergehen.

Wir haben bisher zwei vergleichsweise einfache Modelle vorgestellt, die es gestatten, die Bruttoformel einer (relativ einfachen) chemischen Verbindung mit der räumlichen Anordnung der Atome und dadurch mit der Symmetrie des Kernpolyeders in Beziehung zu bringen.

Jetzt wollen wir uns einem anderen Aspekt zuwenden, der Wechselbeziehung zwischen der räumlichen Konfiguration der Moleküle und ihrer Elektronenstruktur. Dabei werden wir ausführlicher die Elektronenstruktur von Komplexverbindungen der Übergangsmetalle behandeln, bei denen die Vorstellungen der Symmetrietheorie besonders breit angewendet wurden.

### 3.2. Die Ligandenfeldtheorie<sup>1)</sup>

#### Der Grundgedanke der Ligandenfeldtheorie

1929 veröffentlichte der deutsche Physiker BETHE eine Arbeit, in der die Grundzüge einer quantenmechanischen Theorie der Struktur von Komplexverbindungen formuliert waren. Bekanntlich haben die fünf  $d$ -Orbitale eines isolierten Atoms gleiche Energie, d. h., sie sind fünffach entartet. Kommt dieses Atom nun in die Umgebung einer kleinen Zahl von Liganden, so wird die Symmetrie der neuen Umgebung kleiner sein als die ur-

---

(Fortsetzung der Fußnote von S. 69)

Verlag Znanie 1970, S. 14, 25 bis 27 sowie in dem Buch von E. M. ŠUSTORVIČ: Chemische Bindung (russ.). Moskau: Verlag Nauka 1973, S. 98, genauer informieren.

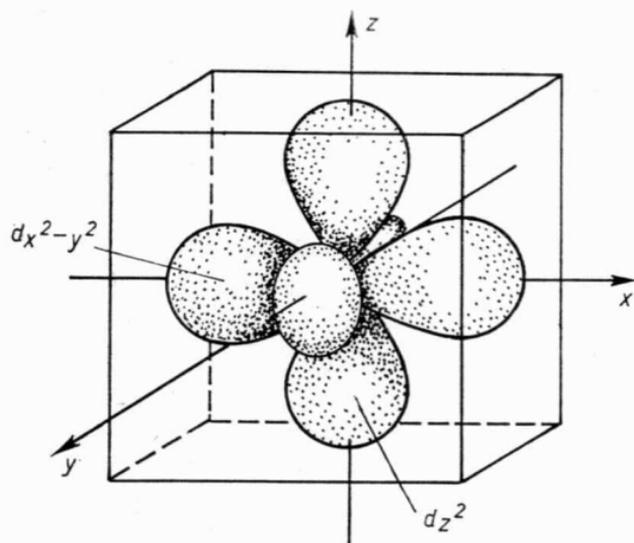
<sup>1)</sup> Ligandenfeldtheorie ist die übergeordnete Bezeichnung für eine Reihe von Theorien, beginnend von den rein elektrostatischen Ansätzen bis hin zum MO-Formalismus. Die für die einfache elektrostatische Konzeption zuweilen noch verwendete Bezeichnung Kristallfeldtheorie hat mehr historische Gründe.

sprünglich sphärische Symmetrie. Die neue Symmetrie wird durch die Anordnung der Liganden um das Zentralatom bestimmt. So sind z. B. in den Komplexen  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ,  $[\text{MnF}_6]^{4-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  die Liganden in den Ecken eines Oktaeders angeordnet, während  $\text{TiCl}_4$ ,  $[\text{FeO}_4]^{2-}$ ,  $[\text{VCl}_4]^-$ ,  $[\text{MnO}_4]^-$  tetraedrische Konfigurationen besitzen.

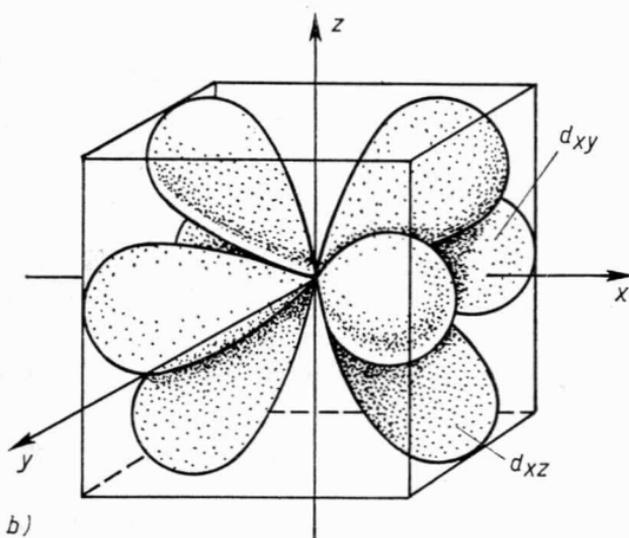
Wenn aber die Symmetrie der Umgebung erniedrigt wird, dann erfolgt eine Aufspaltung der vorher entarteten Energieniveaus – das ist eine allgemeine Gesetzmäßigkeit der Quantenmechanik. Das bedeutet allerdings nicht, daß mit der Erniedrigung der Symmetrie die Entartung gänzlich aufgehoben wird und alle entarteten Niveaus sich aufspalten müssen. Ein Teil der Niveaus kann entartet bleiben.

Betrachten wir das relativ einfache Beispiel des Hexaquaokomplexes von Ti(III) –  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ . Das  $\text{Ti}^{3+}$ -Ion enthält ein  $d$ -Elektron oberhalb der Elektronenschale von Argon –  $[\text{Ar}]3d^1$ . Sein Grundzustand ist der Zustand  ${}^2D \left( L = 2, S = \frac{1}{2} \right)$ . Der Hexaquaokomplex hat oktaedrische Gestalt, und die Orbitale  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  und  $d_{yz}$ , die sich längs der Raumdiagonalen erstrecken (s. Bild 19), sind bezüglich aller sechs Liganden völlig symmetrisch angeordnet. Ihre Energie ist gleich, sie stellen ein dreifach entartetes Energieniveau dar. In den Orbitalen  $d_{x^2-y^2}$  und  $d_{z^2}$  erfährt ein Elektron eine stärkere Abstoßung von den Liganden, weil sich ihre Elektronenwolken entlang der Koordinatenachsen  $x$ ,  $y$  und  $z$  erstrecken, d. h. direkt auf die Liganden gerichtet sind. Wenn sich das Elektron in diesen beiden Zuständen befindet, hat es eine höhere Energie als in den Orbitalen  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  und  $d_{yz}$ , die aufgrund der Symmetrie des Komplexes keine frontalen Wechselwirkungen mit den Wassermolekülen (allgemein: Liganden) eingehen müssen.

Auf diese Weise werden die ursprünglich entarteten fünf  $d$ -Zustände des Atoms (oder Ions) im oktaedrischen Feld der Liganden in zwei Gruppen aufgeteilt. Die Orbitale der einen ( $d_{x^2-y^2}$  und  $d_{z^2}$ ) besitzen höhere Energie als im Ausgangsatom und sind zweifach entartet, während die Orbitale der anderen Gruppe ( $d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$ ) niedrigere Energie besitzen und dreifach entartet sind.



a)



b)

Bild 19. Die Lage der  $d$ -Orbitale im oktaedrischen Komplex

a)  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$

b)  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$

(Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Abbildung von  $d_{yz}$  verzichtet.)

Die ersten bezeichnet man mit dem Symbol  $e_g$ , die zweiten mit  $t_{2g}$ . Diese Bezeichnungen sind der Gruppentheorie entnommen und geben die Symmetrieeigenschaften der Orbitale wieder, d. h. jene  $D_{ir}$  der Punktgruppe  $O_h$ , nach denen sie transformiert werden. Kleine Buchstaben ( $a, b, e, t$ ) beschreiben Ein-elektronensysteme (Orbitale, Wellenfunktionen), die Großbuchstaben dienen, wie bereits oben erwähnt, der Charakterisierung von Mehrelektronensystemen entsprechender Symmetrie. Im Bild 20 entspricht der Term  ${}^2D(5)$  dem Zustand des freien Atoms (oder Ions),  ${}^2D'(5)$  dem Zustand des Atoms (oder Kations) im Feld der Liganden (infolge der Abstoßung der äußeren Elektronen erhöht sich die Energie aller Zustände des Terms um die Größe  $E_0$ ).  $E_g(2)$  und  $T_{2g}(3)$  sind Terme, die bei der Aufspaltung des  ${}^2D(5)$ -Terms des freien Ions im oktaedrischen Ligandenfeld entstehen:

$${}^2D'(5) \rightarrow T_{2g}(3) + E_g(2)$$

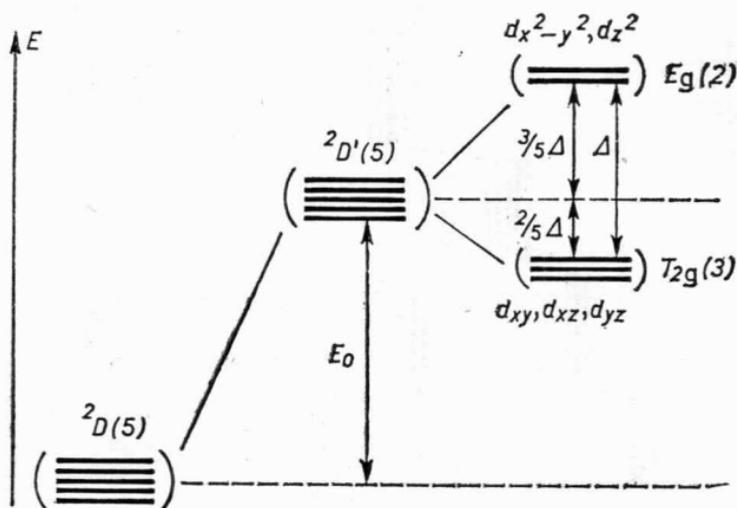


Bild 20. Aufspaltung der  $d$ -Orbitale im oktaedrischen Feld

<sup>1)</sup> Die Zahlen in den runden Klammern bezeichnen (auch im folgenden Text) den Grad der Entartung.

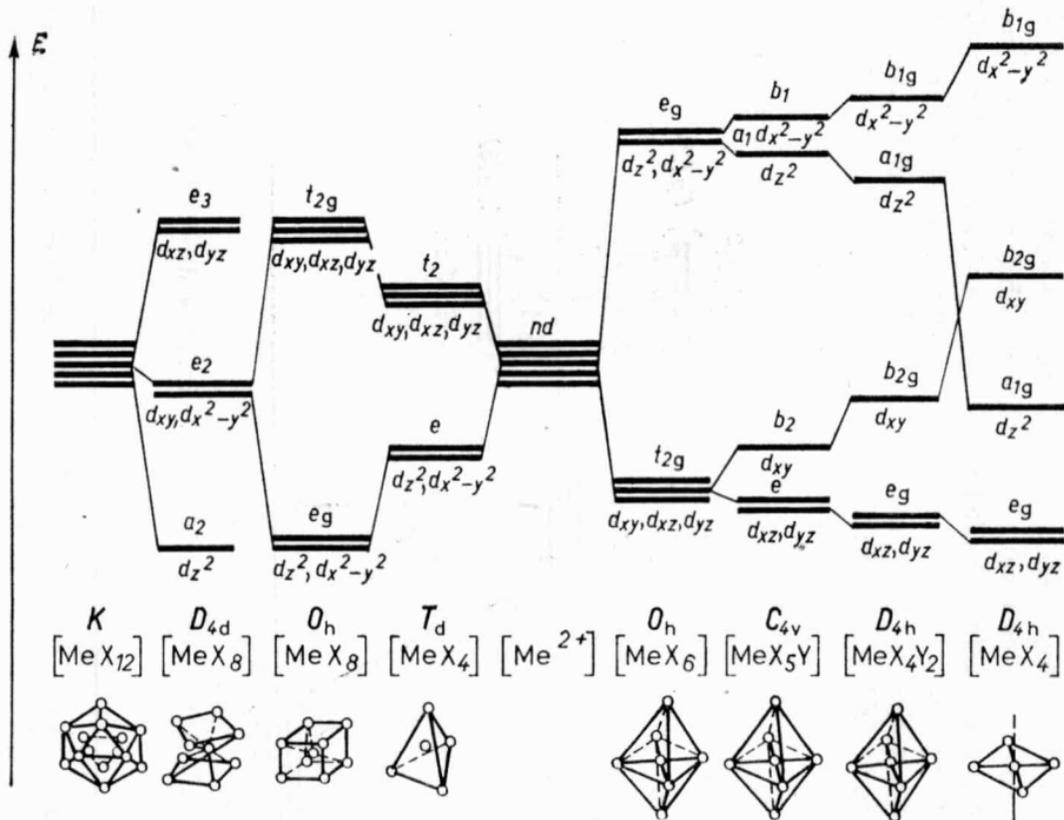


Bild 21. Aufspaltung der  $d$ -Orbitale in Ligandenfeldern verschiedener Symmetrie

## Andere Symmetrien

Die Aufspaltung der Energieniveaus ist abhängig von der Symmetrie, mit der die Liganden um das Zentralion angeordnet sind. Im Bild 21 ist die Aufspaltung der  $d$ -Orbitale des Zentralions in Ligandenfeldern verschiedener Symmetrie gezeigt. Aus dieser Darstellung ist ersichtlich, daß für eine tetraedrische Umgebung wie auch für die kubische die Aufspaltung der  $d$ -Orbitale gerade umgekehrt erfolgt, wie das für den Oktaeder charakteristisch ist. Die Abbildung zeigt ferner, wie sich bei Erniedrigung der Symmetrie des Komplexes der Grad der Entartung der Energieniveaus verringert. So spalten beim Übergang von der Symmetrie  $O_h$  zu  $C_{4v}$  die vorher entarteten Niveaus  $E_g$  und  $T_{2g}$  auf. Hohe Symmetrie ist immer ein Hinweis auf eine größere Anzahl entarteter Niveaus. Die ikosaedrischen Komplexe vom Typ  $[Me X_{12}]$ , zu denen einige Verbindungen des Zr, Th und der Lanthaniden gehören, besitzen eine besonders hohe Symmetrie. Die Gruppe  $I_h$  enthält 120 (!) Symmetrieoperationen, die diese Figur in sich selbst überführen, und die Entartung ist praktisch die gleiche wie für das freie Ion.

## Die Termaufspaltungsenergie

Während wir bisher nur die qualitative Seite dieser Erscheinung besprochen haben, wollen wir nun unsere Aufmerksamkeit mehr den quantitativen Aspekten widmen. Betrachten wir zu diesem Zweck wiederum den oktaedrischen  $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ -Komplex. Die Differenz zwischen den beiden Energieniveaus  $E_g$  und  $T_{2g}$  wird üblicherweise mit den Symbolen  $\Delta$  oder  $10 Dq$  bezeichnet (s. Bild 20). Die Größe  $\Delta$  heißt Termaufspaltungsenergie (Ligandenfeldstärkeparameter). Sie hängt sowohl von der Natur des Zentralatoms (Ions) als auch von der Art der Liganden ab. Außerdem ändert sich  $\Delta$  in Abhängigkeit von der Symmetrie des Komplexes. Die Aufspaltung der Niveaus ist z. B. für tetraedrische Komplexe kleiner als für oktaedrische, in der Mehrzahl der Fälle gilt die Beziehung:

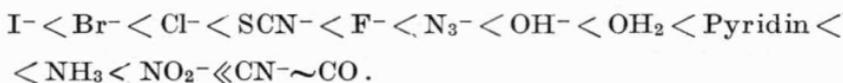
$$|\Delta_{\text{okt.}}| \approx \frac{9}{4} |\Delta_{\text{tetr.}}|.$$

In Komplexen der Symmetrie  $O_h$  ist die Energie jedes der zwei  $e_g$ -Orbitale um  $\frac{6}{10} \Delta$  ( $6 Dq$ ) größer als  $E_0$ , d. h., die damit verbundene Energiezunahme beträgt insgesamt  $2 \cdot \frac{6}{10} \Delta = \frac{12}{10} \Delta$  ( $12 Dq$ ). Um diesen Betrag ist die Gesamtenergie der drei  $t_{2g}$ -Orbitale niedriger als  $E_0$ , d. h., die Energie jedes  $t_{2g}$ -Orbitals liegt um  $\frac{4}{10} \Delta$  ( $4 Dq$ ) niedriger als das Ausgangsniveau.

Für Komplexe mit kubischer Symmetrie ( $O_h$ ,  $T_d$ ) ist die Termaufspaltungsenergie  $\Delta$  eine grundlegende quantitative Charakteristik.

### Die spektrochemische Reihe

Auf ein und dasselbe Zentralion bezogen kann  $\Delta$  auch zur Charakterisierung der Liganden dienen. Die Liganden lassen sich nach steigendem  $\Delta$  zu einer Reihe ordnen (das Verfahren ähnelt in gewisser Hinsicht der Aufstellung der Spannungsreihe). Die Liganden, die den stärksten Einfluß auf das Zentralion ausüben und die größte Aufspaltung bewirken, stehen am Ende dieser Reihe. Man nennt sie Liganden des starken Feldes. Die Liganden des schwachen Feldes bilden den Anfang unserer Reihe. Gewöhnlich hat die nach experimentellen Daten zusammengestellte Ligandenreihe – man nennt sie spektrochemische Reihe – folgendes Aussehen:



Man kann daraus aber nicht den Schluß ziehen, daß bei kleinem  $\Delta$  auch die Bindungsenergie zwischen Zentralion und Ligand niedrig ist. Das wäre nur der Fall, wenn die Liganden tatsächlich nur Punktladungen oder Punktdipole verkörpern und ausschließlich elektrostatische Einflüsse auf das Zentralatom ausüben würden. In Wirklichkeit aber haben die Liganden ihre eigene Elektronenstruktur und gehen mit dem Metall verschiedenartige chemische Bindungen (vom  $\sigma$ - als auch von  $\pi$ -Typ) ein. In Abhängigkeit von der Art der zwischenatomaren Wech-

selwirkungen im Komplex kann ein und derselbe Ligand sowohl ein starkes als auch ein schwaches Feld verursachen. Daher muß die spektrochemische Reihe mit Vorsicht angewandt werden. Man muß immer beachten, daß die LFT nur die Tendenz zur Änderung von  $\Delta$  innerhalb einer Reihe gleichartiger Verbindungen befriedigend wiedergibt.

Für die hydratisierten zweiwertigen Ionen der Übergangsmetalle der 4. Periode von Sc(II) bis Zn(II) variiert  $\Delta$  in den Grenzen  $7500 \text{ cm}^{-1} < \Delta < 12500 \text{ cm}^{-1}$  1), für die dreiwertigen Kationen in den Grenzen  $13500 \text{ cm}^{-1} < \Delta < 21000 \text{ cm}^{-1}$ .

Bei analogen Verbindungen der Übergangsmetalle der 5. und 6. Periode vergrößert sich  $\Delta$  um das 1,5- bis 2fache.

Bei Komplexen mit niedrigerer als der kubischen Symmetrie erfolgt, wie man aus Bild 21 ersieht, eine weitere Aufspaltung der Energieniveaus, und zu ihrer Charakterisierung sind neue Parameter vom  $\Delta$ -Typ erforderlich.

## Der Loch-Formalismus

Wir haben nicht zufällig den Ti(III)-Komplex, der am zentralen Metallion nur ein  $d$ -Elektron besitzt, als Beispiel gewählt. Sind nämlich mehrere  $d$ -Elektronen vorhanden, so komplizieren sich die Verhältnisse, und die Anschaulichkeit geht verloren, obwohl die Ursache für die Aufspaltung der  $d$ -Niveaus am Zentralatom eines oktaedrischen Komplexes die gleiche ist. Erst wenn sich in den  $d$ -Orbitalen des Zentralions neun Elektronen befinden, wird das Bild wieder einfacher und vertraut. In diesem Falle finden wir die gleiche Term aufspaltung wie für die  $d^1$ -Konfiguration, nur die energetische Reihenfolge der Terme hat sich umgekehrt.

---

1) Die Term aufspaltungsenergie  $\Delta$  wird als Differenz zweier Wellenzahlen ( $\bar{\nu}$ ) aus den Absorptionsspektren bestimmt und in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben, die auf Grund der Beziehung  $\frac{E}{hc} = \frac{1}{\lambda} = \bar{\nu}$  eine energieproportionale Maßeinheit ist:  $1 \text{ eV} = 8066 \text{ cm}^{-1}$ .

Wir müssen uns fragen, ob es sich hierbei um eine zufällige oder gesetzmäßige Erscheinung handelt. Bei einem Vergleich der Termdiagramme von  $d^2$  und  $d^8$ ,  $d^3$  und  $d^7$ ,  $d^4$  und  $d^6$  in Feldern gleicher Symmetrie finden wir eine ähnliche Umkehr der Term-lagen bei gleicher Termaufspaltung. Am besten läßt sich dieses paarweise übereinstimmende Verhalten der  $d^n$ - und  $d^{10-n}$ -Systeme damit erklären, daß sich  $n$  einzelne  $d$ -Elektronen genau so verhalten, wie  $n$  positive Teilchen, sogenannte Positronen, im vollbesetzten  $d$ -Niveau. Man sagt auch, die Konfiguration  $d^{10}$  enthält  $n$  positive »Löcher«. Ein Positron unterscheidet sich von einem Elektron nur durch das Vorzeichen seiner Ladung. Die Positronen sind in gleicher Weise wie die Elektronen dem Einfluß des Ligandenfeldes ausgesetzt, weshalb die Aufspaltung der  $d$ -Niveaus prinzipiell erhalten bleibt. Im Unterschied zu einem  $d$ -Elektron wird ein solches positives Loch von den Atomkernen abgestoßen und von den Elektronen angezogen. Die Energieverhältnisse kehren sich also um; denn ein Positron ist elektrostatisch dort stabil, wo ein Elektron die niedrigste Stabilität aufweist und umgekehrt.

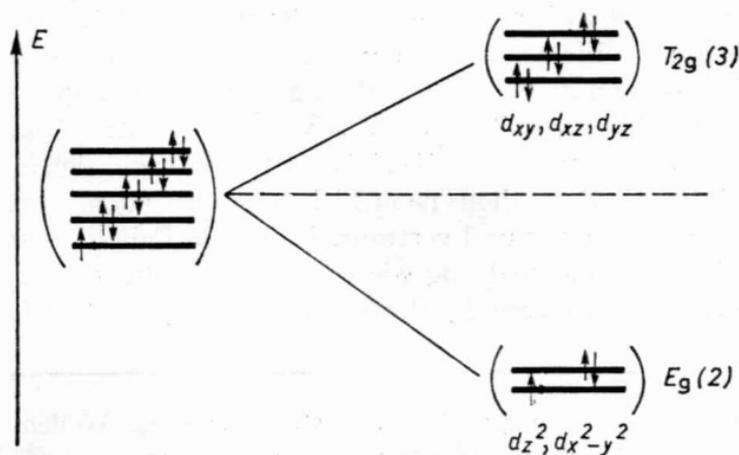


Bild 22. Umkehr der Term-lagen im oktaedrischen Feld mit  $d^9$ -Konfiguration

Wenn wir also die Reihenfolge der Energieniveaus in einem oktaedrischen  $d^9$ -Komplex, z. B. in  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ , aufstellen wollen, gehen wir so vor, daß wir zunächst die Energieniveaus in ihrer »üblichen« Reihenfolge mit Elektronen auffüllen und anschließend die Zeichnung auf den Kopf stellen (s. Bild 22). In diesem Zustand kann man das Loch sowohl dem  $d_z^2$ -Orbital als auch dem  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital zuschreiben.

In analoger Weise verfährt man auch in den anderen Fällen mit  $d^8$ -,  $d^7$ - und  $d^6$ -Konfiguration.

### 3.3. Elektronenübergänge

#### Symmetrie und Farbe

Kehren wir wieder zu unserem Beispiel, dem Hexaquo-titan-(III)-Komplex, zurück, dessen eines  $d$ -Elektron im Grundzustand ein  $t_{2g}$ -Orbital besetzt. Wenn diesem Komplex ein Lichtquant der Energie  $E = h\nu = \Delta$  ( $h$  PLANCKSches Wirkungsquantum,  $\nu$  Frequenz der Lichtwellenlänge) zugeführt wird, dann wird der Lichtquant vom Molekül absorbiert, und das Elektron wird auf ein  $e_g$ -Orbital angehoben. Zur Charakterisierung der Übergänge beschränkt man sich nicht auf die Angabe der Energie, sondern gibt auch die Symmetrie von Anfangs- und Endniveau an, in unserem Falle  $T_{2g} \xrightarrow{h\nu} E_g$ . Außerdem ist es üblich, die Spinmultiplizität der Elektronenterme, d. h. die Größe  $2S + 1$  ( $S$  – Gesamtspin der Elektronen) zur Charakterisierung der Terme heranzuziehen. In unserem Beispiel ändert sich beim Übergang  $T_{2g} \rightarrow E_g$  die Multiplizität nicht, da sich in beiden Niveaus jeweils nur ein Elektron mit gleichem Spin befindet. Der Gesamtspin  $S$  ist somit  $1/2$  und die Multiplizität  $2S + 1 = 2$ . Folglich können wir den Elektronenübergang durch  ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g$  kennzeichnen.

Im Bild 23 ist das Absorptionsspektrum des Komplexes  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O}_6)]^{3+}$  abgebildet. Die Absorptionskurve hat bei etwa 500 nm ein Maximum, d. h., Licht dieser Wellenlänge wird be-

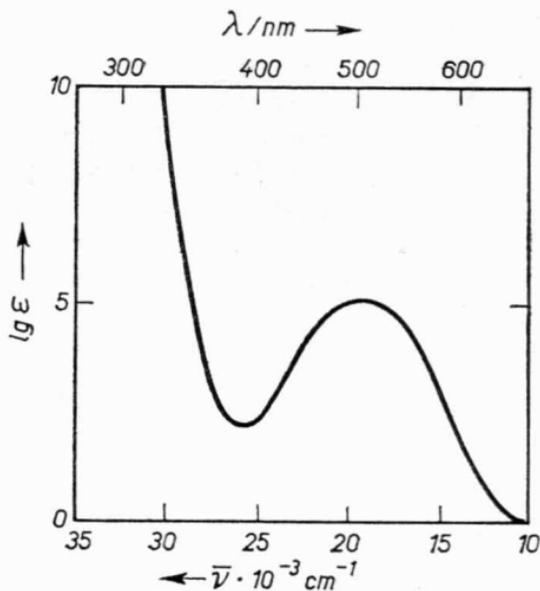


Bild 23  
Absorptionsspektrum  
von  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

vorzugt, stärker als das benachbarter Wellenlängen absorbiert.

Dieses Maximum entspricht dem oben abgeleiteten Übergang  ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ . Nun ist es leicht, den Wert für  $\Delta$  abzuschätzen, denn

$$\Delta = E_{E_g} - E_{T_{2g}} = h\nu = \frac{hc}{\lambda},$$

$$\Delta \approx 4 \cdot 10^{-12} \text{ erg} \approx 2.5 \text{ eV}.$$

Die Absorption vom Licht der Wellenlänge 500 nm entspricht der grünen Komponente des sichtbaren Lichtes. Wir erinnern uns, daß die Farbe einer Verbindung komplementär ist zum absorbierten Licht. So wie die Mischung von rotem, grünem und blauem Licht Weiß ergibt, so sind Rot und Blau die Komplementärfarben zu Grün, und die Lösung des Ti(III)-Komplexes hat daher eine purpurne Farbe.

### Die ORGEL-Diagramme

Die relative Lage der Energierterme eines Komplexes wird am besten durch eine graphische Darstellung veranschaulicht. Im

Energiediagramm nach ORGEL<sup>1)</sup> stellt man die Termenergie als Funktion der Termaufspaltungsenergie  $\Delta$  dar. Im Bild 24 ist die Beziehung zwischen oktaedrischen und tetraedrischen Aufspaltungen für den Fall eines  $d$ -Elektrons dargestellt.

Der rechte Teil des ORGEL-Diagramms zeigt die Aufspaltung des Ionenterms in Abhängigkeit von  $\Delta$  für Komplexe der Symmetrie  $O_h$  mit den Elektronenkonfigurationen  $d^1$  und  $d^6$  sowie für tetraedrische Komplexe ( $T_d$ ) mit  $d^4$  und  $d^9$  am Zentralion. Der linke Teil des Diagramms gehört zum Oktaeder mit  $d^4$  und  $d^6$  bzw. zum Tetraeder mit  $d^1$  und  $d^9$ .

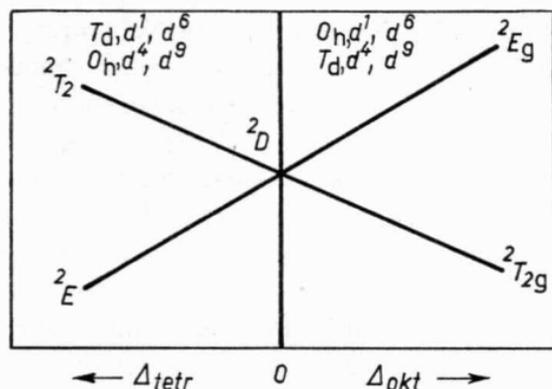


Bild 24. ORGEL-Diagramm für oktaedrisches und tetraedrisches Ligandenfeld mit den Termbeziehungen  $d^1-d^6$  und  $d^4-d^9$

In anderen Fällen sind die ORGEL-Diagramme wesentlich komplizierter, und wir verzichten deshalb auf eine nähere Besprechung.

<sup>1)</sup> LESLIE ORGEL (geb. 1927) – arbeitete an den Universitäten Oxford und Cambridge und ist seit 1964 Professor an der Universität Kalifornien. Spezialist auf dem Gebiet der Strukturtheorie von Übergangsmetallkomplexen. Außerdem bekannt durch seine Untersuchungen zur Entstehung des Lebens und der molekularen Evolution.

## Die Regel von LAPORTE<sup>1)</sup>

Im freien Atom oder Ion sind nicht alle Elektronenübergänge erlaubt. Es existieren spezielle Auswahlregeln, die bestimmte Übergänge verbieten. Im freien Atom oder Ion sind solche Übergänge verboten, bei denen

- a) sich der Gesamtspin (die Multiplizität) ändert (man nennt solche Übergänge spinverboten),
- b) keine Änderung der »Geradzahligkeit« erfolgt. Für Systeme mit Inversionszentrum heißt das, daß nur  $u \leftrightarrow g$  und  $g \leftrightarrow u$  Übergänge erlaubt sind (Regel von LAPORTE<sup>2)</sup>;  $g \leftrightarrow g$  und  $u \leftrightarrow u$  Übergänge sind paritätsverboten).

Da im freien Atom oder Ion Zustände mit gleicher Nebenquantenzahl  $l$  gleiche Geradzahligkeit haben (s. S. 54), sind eigentlich alle  $d-d$ -Übergänge nach der Regel von LAPORTE verboten.

Wir wissen jedoch bereits, daß die bei Übergangsmetallkomplexen beobachtete Absorption von sichtbarem oder ultraviolettem Licht mit dem Übergang zwischen zwei  $d$ -Orbitalen verschiedener, durch das Ligandenfeld aufgespaltener Energie verbunden ist. Offensichtlich können die Verbote aufgehoben werden, wenn ein Atom oder Ion zum Zentralatom eines Komplexes wird. Ob und wie weit ein Verbot gemildert oder aufgehoben wird, hängt von vielen Faktoren ab, u. a. von der Symmetrie des Komplexes.

Die Theorie sagt voraus, daß in oktaedrischen Komplexen mit einem Symmetriezentrum alle  $d-d$ -Übergänge schwach sein müssen, da sie paritätsverboten sind. In den tetraedrischen Komplexen, die bekanntlich kein Inversionszentrum haben, muß die Intensität der  $d-d$ -Übergänge demzufolge um vieles stärker sein.

Wir wollen das am Beispiel zweier Co(II)-Verbindungen illustrieren. Das Ion  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  zeigt eine schwache Absorp-

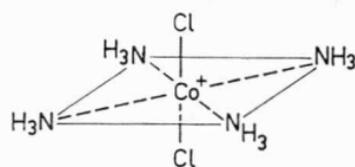
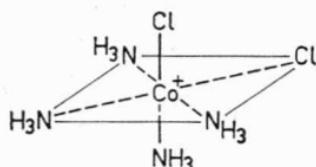
---

<sup>1)</sup> OTTO LAPORTE (1902 bis 1971) – deutscher Physiker, arbeitete seit 1921 in den USA. Grundlegende Arbeiten über Atom- und Molekülspektren.

<sup>2)</sup> Die Regel von LAPORTE gilt auch für molekulare Systeme mit Symmetriezentrum.

tion im violetten Teil des Spektrums und ist daher schwach hellrosa gefärbt. Gibt man etwas Salzsäure hinzu, so bildet sich der tetraedrische Komplex  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ , der eine intensivere Absorption im roten Spektralbereich zeigt und daher von dunkelblauer Farbe ist. Das gleiche gilt auch für viele andere tetraedrische  $\text{Co(II)}$ -Komplexe.

Als weiteres Beispiel seien hier die geometrisch isomeren  $\text{Co(III)}$ -Komplexe erwähnt, z. B. das cis- und trans-Isomere des oktaedrischen  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ .



cis-Isomeres  
 $C_{2v}$ -Symmetrie  
 violett gefärbt

trans-Isomeres  
 $D_{4h}$ -Symmetrie  
 grün gefärbt

Das cis-Isomere hat im Unterschied zum trans-Isomeren kein Symmetriezentrum, daher ist bei ihm eine wesentlich höhere Absorptionsintensität zu erwarten, die auch beobachtet wird.

Aus den angeführten Beispielen wird deutlich, daß die Auswahlregeln nicht streng gelten, die Verbote abgeschwächt sein können. So müßte das  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -Ion nach der LAPORTE-Regel farblos sein, es ist jedoch in Wirklichkeit purpurfarben. Das kann auch damit zusammenhängen, daß die Komplexion nicht immer eine ideale  $O_h$ -Symmetrie aufweist, es kann – z. B. durch die Schwingungen der Atome – verzerrt sein, wobei das Symmetriezentrum verschwindet.

### Einige Bemerkungen zu den Auswahlregeln

Die Auswahlregeln, besonders die von LAPORTE, haben keinen absoluten Charakter, und der Ausdruck »Verbot« ist nicht ganz wörtlich zu nehmen. Der Theorie nach verbotene Übergänge werden in Wirklichkeit beobachtet, aber sie haben eine sehr niedrige, oftmals um einige Größenordnungen geringere Ab-

sorption als die erlaubten Übergänge. Die Auswahlregeln spielen eine wichtige Rolle in der Spektroskopie. Mit ihrer Hilfe kann man z. B. die Art eines Molekülspektrums voraussagen. So »verbieht« die Auswahlregel dem Chlormolekül, im infraroten Spektralbereich ein Schwingungsspektrum zu haben.

Um die Wahrscheinlichkeit eines Elektronenübergangs zwischen zwei Zuständen 1 und 2 zu berechnen, müssen wir ein Integral mit den Wellenfunktionen  $\Psi_1$  und  $\Psi_2$  lösen, die diese beiden Zustände beschreiben. Die genauen Wellenfunktionen, d. h. die exakten Lösungen der SCHRÖDINGER-Gleichung für molekulare Systeme, sind jedoch nicht bekannt. Hier hilft nun die Theorie der Symmetrie weiter. Ohne Kenntnis der analytischen oder tabellierten Form der Funktionen  $\Psi_1$  und  $\Psi_2$  ermöglicht sie die Entscheidung, ob das uns interessierende Integral, das Übergangsmoment, null ist oder nicht, indem sie sich lediglich auf die Zugehörigkeit dieser Funktionen (und anderer im Integral enthaltener Größen) zu einer der  $D_{ir}$  der Punktgruppe des Systems stützt. In der Quantenmechanik existiert ein allgemeines Theorem, das die notwendigen Bedingungen formuliert, bei welchen das erwähnte Integral von Null verschieden ist. Mit Hilfe dieses Theorems kann man die Auswahlregeln für jeden konkreten Fall ableiten.

### Das Bessere ist der Feind des Guten

Die einfache elektrostatische Theorie – das wurde bereits gesagt – läßt die Elektronenstruktur der Liganden und daher auch alle Eigenschaften, die von der Natur der chemischen Bindung Ligand – Zentralatom bestimmt werden, unberücksichtigt. Die qualitativen Ergebnisse, die die einfache Ligandenfeldtheorie liefert, gründen sich auf die allgemeinen Eigenschaften der Symmetrie der Komplexe und sind deshalb zuverlässiger als die daraus abgeleiteten quantitativen Aussagen.

Eine Weiterentwicklung der einfachen Ligandenfeldtheorie beruht auf der Anwendung der MO-Methode.

### 3.4. Die Methode der Molekülorbitale und die Struktur von Komplexverbindungen

#### Der Komplex als einheitliches Ganzes

Die erweiterte Ligandenfeldtheorie übernimmt aus der Kristallfeldtheorie das Wichtigste: Sie berücksichtigt die Symmetrie und liefert ein verfeinertes Modell von der Elektronenstruktur der Komplexverbindungen.

In der einfachen Ligandenfeldtheorie behalten einzelne Atome und Atomgruppen eines Komplexes und – davon abgeleitet – die Atomorbitale ihre Individualität, sie erfahren lediglich gewisse Veränderungen bei der Wechselwirkung mit anderen Liganden.

Die MO-Methode behandelt dagegen einen Komplex als einheitliches Ganzes, individuelle Besonderheiten der Atome und Atomgruppen verschwinden im Meer der Elektronen-Kern-, Elektronen-Elektronen- und anderen Wechselwirkungen. Der Komplex  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  z. B. wird nach der MO-Methode als ein Verband aus 6 Atomkernen Sauerstoff, 12 Wasserstoffkernen (Protonen) und einem Titan-Kern betrachtet, in deren Feld sich 79 Elektronen bewegen.

Für die quantenmechanische Berechnung der uns interessierenden Eigenschaften eines Komplexes müssen nun geeignete Molekülorbitale gefunden werden, die ihrerseits in der LCAO-Näherung als Linearkombinationen von Atomorbitalen dargestellt werden (s. S. 46). Man geht gewöhnlich davon aus, daß am Zustandekommen eines Molekülorbitals nur die äußeren Valenzelektronen beteiligt sind. Sind alle MO bekannt, so kann man mit ihrer Hilfe die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Verbindung berechnen.

Die Theorie der Symmetrie erlaubt, die Bestimmung der MO wesentlich zu vereinfachen, und unterscheidet sich darin vorteilhaft von anderen Hilfsmitteln.

Von MICHELANGELO stammt der Ausspruch, daß eine Skulptur bereits in der Tiefe eines Steines existiere und die Aufgabe des Meisters darin bestünde, das Überflüssige zu entfernen. Eine

analoge Funktion hat in unserem Falle die Symmetrie: Sie eliminiert das Überflüssige, ohne die Beschreibung unzulässig zu vereinfachen. Sie entfernt jene Linearkombinationen von Atomorbitalen, die keiner  $D_{ir}$  der Punktgruppe des Komplexes entsprechen.

Beschäftigen wir uns etwas näher damit, ohne die mathematische Prozedur im Detail beschreiben zu wollen. Wir begnügen uns vielmehr mit der Darlegung des allgemeinen Vorgehens und der dabei gewonnenen Resultate.

Die Symmetriebetrachtungen ermöglichen uns zu bestimmen, nach welchen  $D_{ir}$  der Punktgruppe des Komplexes die Atomorbitale des Zentralions transformiert werden. In der Tabelle 9 sind die Atomorbitale nach ihrer Symmetrie für oktaedrische, tetraedrische und quadratische Komplexe klassifiziert.

Tabelle 9. Symmetrieklassen des Zentralatoms für oktaedrische, tetraedrische und planar-quadratische Komplexe

Atomorbitale des Zentralatoms	Punktgruppe		
	$O_h$	$T_d$	$D_{4h}$
$s$	$A_{1g}$	$A_1$	$A_{1g}$
$p_x$	$T_{1u}$	$T_2$	$E_u$
$p_y$			$E_u$
$p_z$			$A_{2u}$
$d_{z^2}$	$E_g$	$E$	$A_{1g}$
$d_{x^2-y^2}$			$B_{1g}$
$d_{xy}$	$T_{2g}$	$T_2$	$B_{2g}$
$d_{yz}$			$E_g$
$d_{xz}$			$E_g$

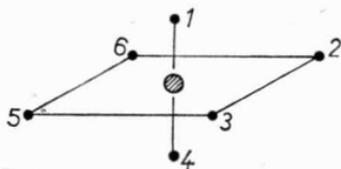
## Die Orbitale der Liganden

In analoger Weise müssen nun auch die Orbitale der Liganden nach ihrer Symmetrie sortiert werden. Betrachten wir zunächst den Fall, daß zwischen dem Zentralatom und den Liganden nur  $\sigma$ -Bindungen ausgebildet werden. Hat man erst die benötigten Linearkombinationen der Liganden zusammengestellt und den  $D_{1r}$  der Symmetriegruppe des Komplexes zugeordnet, dann ist es auch möglich,  $\pi$ -Bindungen in die Betrachtung mit einzubeziehen.

In einem oktaedrischen Komplex sei das Zentralatom von sechs einbindigen Liganden umgeben. Diese sechs Liganden bilden mit dem Zentralatom sechs chemische Bindungen vom  $\sigma$ -Typ aus:  $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4, \sigma_5$  und  $\sigma_6$ . Jeder Ligand kann durch sein Orbital dargestellt werden, das wir mit dem griechischen Buchstaben  $\sigma$  und einem Index bezeichnen, der die Nummer des Liganden anzeigt. Es läßt sich zeigen, daß die Summe der Ligandenorbitale ( $\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6$ ) bei den Symmetrioperationen der Punktgruppe  $O_h$  nach der  $D_{1r} A_{1g}$  transformiert wird, d. h. nach der gleichen  $D_{1r}$  wie auch das  $s$ -Orbital des Zentralatoms. Mit Hilfe der Gruppentheorie lassen sich auch andere Linearkombinationen aus den  $\sigma$ -Funktionen aufstellen, die nach anderen  $D_{1r}$  der Gruppe  $O_h$  transformiert werden.

Im Bild 25 sind die sechs  $\sigma$ -Orbitale gezeigt, die aus den Atomorbitalen des Zentralatoms und den Ligandenorbitalen geeigneter Symmetrie durch Linearkombination entstehen.

In der Tabelle 10 sind u. a. die Linearkombinationen der  $\sigma$ -Ligandenorbitale angegeben, die nach den  $D_{1r}$  der Gruppe  $O_h$  transformiert werden ( $A_{1g}, T_{1u}, E_g$ ). Solche Kombinationen nennt man Gruppenorbitale der Liganden. Die Numerierung der Liganden zeigt folgende Figur:



Existieren außer den  $\sigma$ -Bindungen auch noch Bindungen vom  $\pi$ -Typ zwischen Zentralatom und Liganden, lassen sich auch

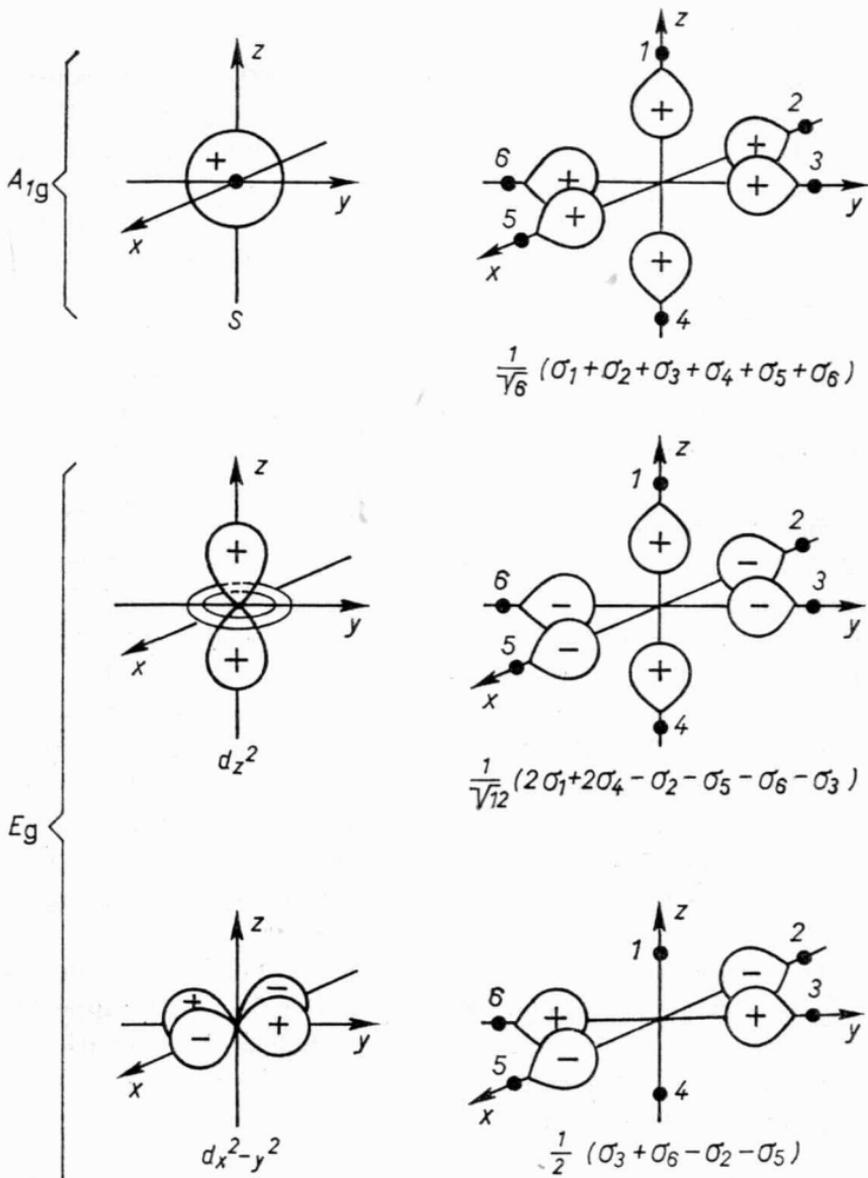
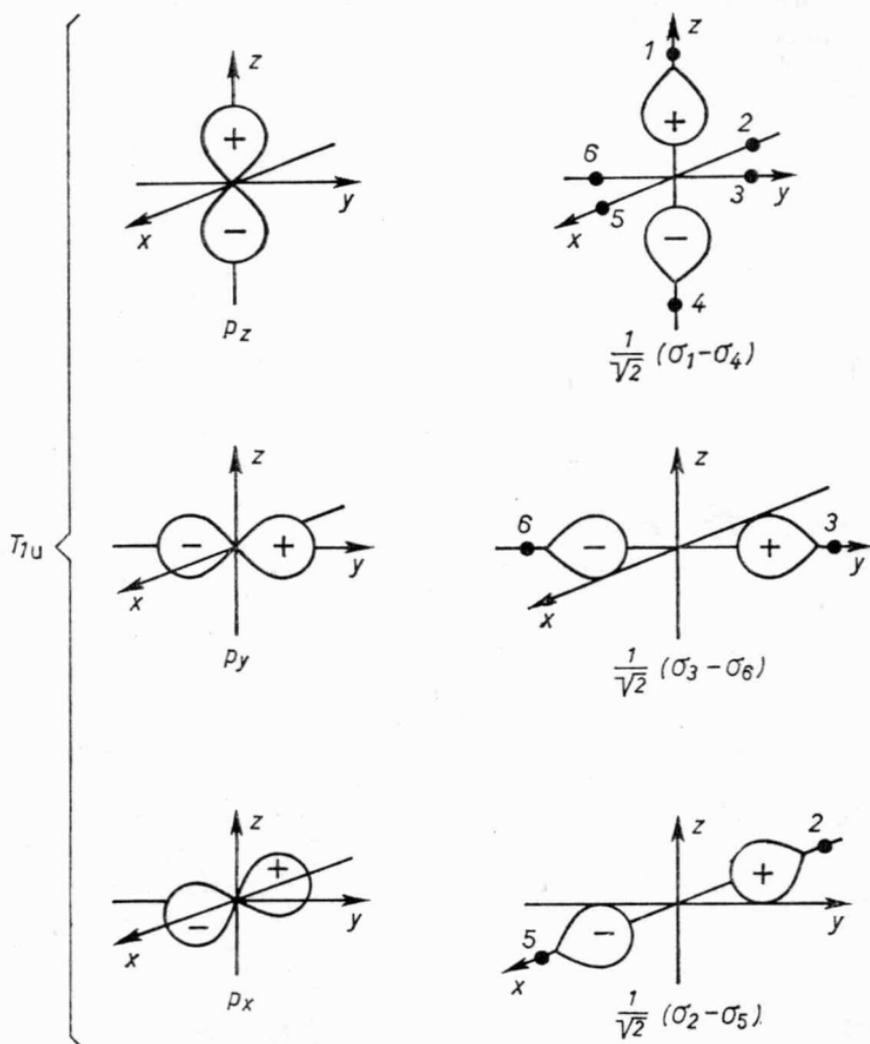


Bild 25. Symmetriegleiche Orbitale des Zentralatoms und

in diesem Falle mit Hilfe der Gruppentheorie geeignete Linearkombinationen ausfindig machen, die nach den  $D_{ir}$  der Symmetriegruppe transformiert werden (s. Tabelle 10).



### Gruppenorbitale der Liganden im oktaedrischen Komplex

Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, nimmt in einem oktaedrischen Komplex das  $s$ -AO des Zentralatoms nur an der Bildung von  $\sigma$ -Bindungen teil. Die  $p$ -AOs des Metalls bilden so-

Tabelle 10. Gruppensorbitale der Liganden eines oktaedrischen Komplexes

D <sub>ir</sub> der Gruppe O <sub>h</sub>	AO des Zentralatoms	Gruppensorbitale	
		σ-Typ	π-Typ
A <sub>1g</sub>	s	$\frac{1}{\sqrt{6}} (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6)$	
T <sub>1u</sub>	p <sub>x</sub>	$\frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_2 - \sigma_5)$	$\frac{1}{2} (\pi_1 - \pi_4 + \pi_3 - \pi_6)$
	p <sub>y</sub>	$\frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_3 - \sigma_6)$	$\frac{1}{2} (\pi_1 - \pi_4 + \pi_2 - \pi_5)$
	p <sub>z</sub>	$\frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_1 - \sigma_4)$	$\frac{1}{2} (\pi_2 - \pi_5 + \pi_3 - \pi_6)$
E <sub>g</sub>	d <sub>x<sup>2</sup> - y<sup>2</sup></sub>	$\frac{1}{2} (\sigma_2 + \sigma_5 - \sigma_3 - \sigma_6)$	—
	d <sub>z<sup>2</sup></sub>	$\frac{1}{\sqrt{12}} (2\sigma_1 + 2\sigma_4 - \sigma_2 - \sigma_5 - \sigma_6 - \sigma_3)$	—
T <sub>2g</sub>	d <sub>xy</sub>	—	$\frac{1}{2} (\pi_2 + \pi_5 + \pi_3 + \pi_6)$
	d <sub>xz</sub>	—	$\frac{1}{2} (\pi_1 + \pi_4 + \pi_2 + \pi_5)$
	d <sub>yz</sub>	—	$\frac{1}{2} (\pi_1 + \pi_4 + \pi_3 + \pi_6)$
T <sub>1g</sub>	—	—	$\frac{1}{2} (\pi_1 + \pi_4 - \pi_3 - \pi_6)$
	—	—	$\frac{1}{2} (\pi_2 + \pi_5 - \pi_1 - \pi_4)$
	—	—	$\frac{1}{2} (\pi_3 + \pi_6 - \pi_2 - \pi_5)$
T <sub>2u</sub>	—	—	$\frac{1}{2} (\pi_1 - \pi_4 - \pi_2 + \pi_5)$
	—	—	$\frac{1}{2} (\pi_3 - \pi_6 - \pi_1 + \pi_4)$
	—	—	$\frac{1}{2} (\pi_2 - \pi_5 - \pi_3 + \pi_6)$

wohl  $\sigma$ - als auch  $\pi$ -Bindungen der Symmetrie  $T_{1u}$  aus, und das ihnen entsprechende Energieniveau ist dreifach entartet. Die  $p$ -AO sind demzufolge befähigt, auch kompliziertere MO vom gemischten  $\sigma$ - $\pi$ -Typ auszubilden. Daran kann man ermessen, wie formal eine Konvention ist, derzufolge die chemischen Bindungen nur in  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindungen eingeteilt werden. Was die  $d$ -AO anbelangt, so bildet ein Teil von ihnen  $\sigma$ -MO mit zweifacher Entartung (Symmetrie  $E_g$ ).

Wenn im Komplex keine  $\pi$ -Bindungen vorliegen, dann beteiligen sich die  $d_{xy}$ -,  $d_{xz}$ - und  $d_{yz}$ -AO des Metalls nicht an der Ausbildung irgendwelcher Bindung, weil es für sie im Komplex keine Partner gibt, die ihrer Symmetrie nach dazu geeignet wären. Somit bleibt das Niveau  $T_{2g}$  ein atomares Niveau.

Die Linearkombinationen der  $\pi$ -Ligandenorbitale mit der Symmetrie  $T_{1g}$  und  $T_{2u}$  beteiligen sich ebenfalls nicht an der Ausbildung von Bindungen zum Zentralatom, sofern letzterem keine  $f$ -Orbitale dafür zur Verfügung stehen.

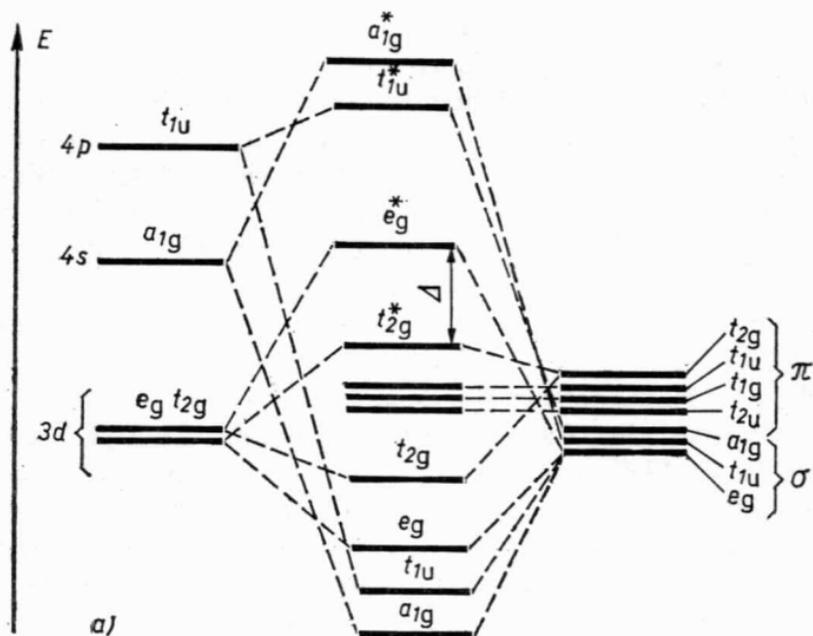
### Was die Symmetrie nicht kann

Die bisherigen Erörterungen über die Komplexverbindungen lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

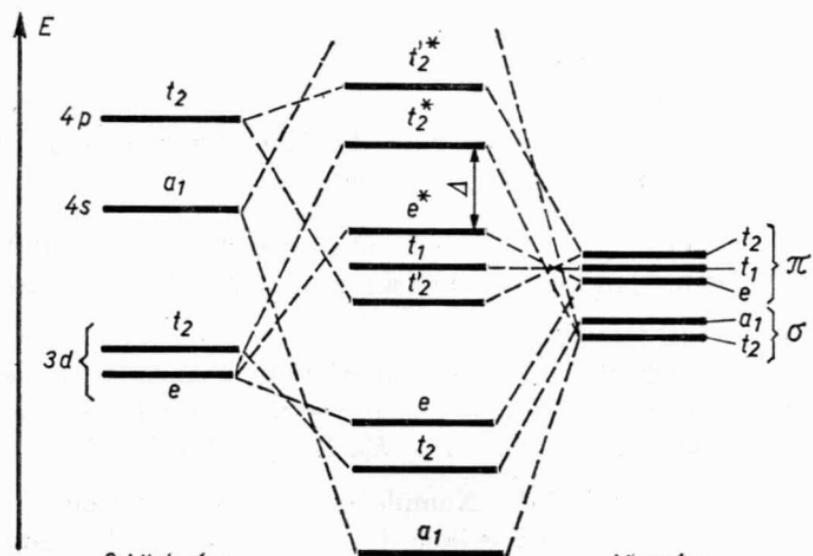
- Jeder Komplex hat eine bestimmte Symmetrie und gehört einer bestimmten Punktgruppe an (in unserem Beispiel meist  $O_h$ ).
- Diese Punktgruppe besitzt eine bestimmte, charakteristische Menge irreduzibler Darstellungen verschiedener Dimension (im Falle  $O_h$ :  $A_{1g}$ ,  $A_{2g}$ ,  $A_{1u}$ ,  $A_{2u}$ ,  $E_g$ ,  $E_u$ ,  $T_{1g}$ ,  $T_{2g}$ ,  $T_{1u}$ ,  $T_{2u}$ ).
- Jedes Molekülorbital des Komplexes ( $\Psi_{MO}$ ) wird als Linearkombination der Atomorbitale des Zentralatoms ( $\Psi_{ZA}$ ) und einem Molekülorbital (Gruppenorbital)  $\Phi_L$  des Ligandensystems (vom  $\sigma$ - oder  $\pi$ -Typ) dargestellt:

$$\Psi_{MO} = a_{ZA} \Psi_{ZA} + b_L \Phi_L,$$

worin  $a_{ZA}$  und  $b_L$  Zahlenkoeffizienten sind.



a)



b)

Orbitale des Zentralatoms

Liganden-orbitale

Bild 26. MO-Energiediagramme für Komplexe  
 a) mit oktaedrischer Symmetrie  
 b) mit tetraedrischer Symmetrie

- Das Molekülorbital  $\Phi_L$ , das die Liganden beschreibt, kann ebenfalls den  $D_{ir}$  der Punktgruppe des Komplexes zugeordnet werden.
- Zu einem Molekülorbital lassen sich nur diejenigen  $\Psi_{ZA}$  und  $\Phi_L$  vereinigen (kombinieren), die gleiche Symmetrieeigenschaften haben, d. h. nach ein und derselben  $D_{ir}$  transformiert werden.

Wir sehen, daß die Theorie der Symmetrie die Aufgabe der Sortierung der MO sehr gut bewältigt, indem sie jene eliminiert, die den Forderungen der Symmetrie nicht genügen.

Aber nicht nur die Molekülorbitale selbst und der Grad ihrer Entartung ist für die Chemiker von Interesse, sondern auch die Energie, die diesen Molekülorbitalen entspricht. Hier offenbart sich die Grenze von Symmetriebetrachtungen: Sie vermögen nicht, die relative Lage der Molekülorbitale in einer Energieskala anzugeben. Hierzu sind aufwendige Berechnungen mit Elektronenrechnern erforderlich. Bild 26 gibt die berechneten MO-Schemata für Komplexe der Symmetrie  $O_h$  und  $T_d$  wieder.

### 3.5. Der JAHN-TELLER-Effekt

#### » Verzernte « Komplexe

Ein Komplex hat bei weitem nicht immer die geometrische Konfiguration eines regulären Polyeders.

Betrachten wir als Beispiel Kupfer(II)-Komplexe, in denen das Zentralion die Elektronenkonfiguration  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9$  hat. Wenn das  $Cu^{2+}$ -Ion von oktaedrisch angeordneten Liganden umgeben ist, dann besetzen neun  $3d$ -Elektronen die Niveaus  $T_{2g}$  und  $E_g$ , wobei auf einem der beiden letzten Atomorbitale ein Loch verbleibt (s. S. 79). Dieses Positron kann verschiedene Lagen einnehmen. Einmal kann es sich auf dem  $d_{z^2}$ -Orbital ansiedeln. Das hat zur Folge, daß die Liganden  $L_1$  und  $L_2$ , die sich

auf der  $z$ -Achse befinden, vom  $\text{Cu}^{2+}$ -Ion stärker angezogen werden als die übrigen Liganden (s. Bild 27). Die Liganden  $L_3, L_4, L_5, L_6$  werden vom Zentralion durch das doppelt besetzte  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital stärker abgeschirmt, so daß  $L_1$  und  $L_2$  näher als die anderen Liganden an das Zentralion heranrücken. Der Komplex

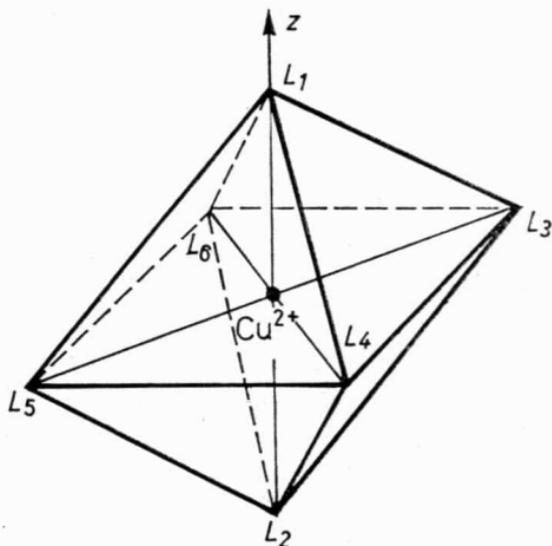


Bild 27. Tetragonale Verzerrung eines pseudo-oktaedrischen Kupfer(II)-Komplexes (Symmetrie  $D_{4h}$ )

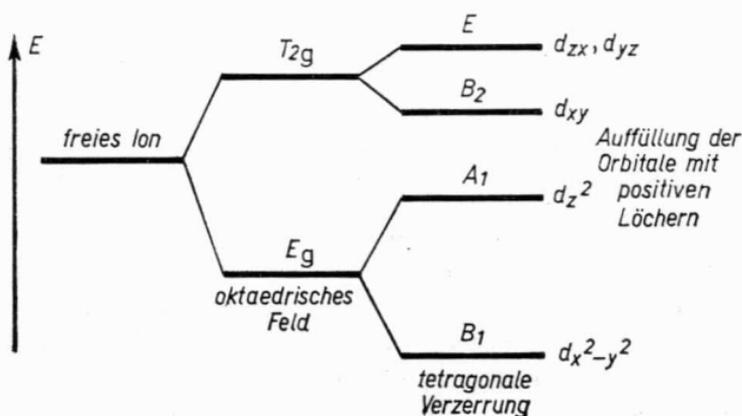


Bild 28. Aufhebung der Entartung durch tetragonale Verzerrung des oktaedrischen Ligandenfeldes

zieht sich entlang der  $z$ -Achse zusammen, als ob er gestaucht worden wäre.

Besetzt das Positron dagegen ein  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital, so befinden sich die »äquatorialen« Liganden ( $L_3, L_4, L_5, L_6$ ) näher am Zentrum, als ob sich der Komplex entlang der  $z$ -Achse gedehnt hätte.

Beide Arten der Verzerrung führen zur Erniedrigung der Symmetrie des Komplexes, von  $O_h$  zu  $D_{4h}$ , und zur Aufhebung der Entartung. Den im Bild 28 gezeigten Typ der Verzerrung des Oktaeders (Dehnung oder Stauchung entlang einer vierzähligen Drehachse) nennt man tetragonale Verzerrung.

### Das JAHN-TELLER-Theorem

Die tetragonale Verzerrung oktaedrischer Komplexe des Kupfers ist ein Sonderfall des JAHN<sup>1)</sup>-TELLER<sup>2)</sup>-Theorems, das seine Bezeichnung zu Ehren jener Wissenschaftler erhielt, die es 1937 formulierten. Das Theorem besagt, daß nichtlineare molekulare Systeme mit entarteten elektronischen Zuständen instabil sind und durch Veränderung der Kernlagen eine Symmetrierniedrigung anstreben. Diese führt zu einer Aufspaltung der entarteten Zustände, nachweisbar durch neue spektrale Übergänge und durch Änderung der magnetischen Eigenschaften.

Derartige Effekte sind vor allem für die Elektronenkonfigurationen  $t_{2g}^6 e_g^3$  ( $Cu^{2+}$ ) und  $t_{2g}^3 e_g^1$  ( $Cr^{2+}, Mn^{3+}$ ) zu erwarten.

Im Kristall von  $CuCl_2$  ist jedes Kupferion von sechs Chlorid-

---

1) HERMANN ARTHUR JAHN (geb. 1907) – englischer Physiker und Mathematiker. Grundlegende Arbeiten zur Anwendung der Gruppentheorie in der Quantenmechanik und Kernphysik sowie zu verschiedenen Fragen der angewandten Mathematik.

2) EDWARD TELLER (geb. 1908) – bekannter amerikanischer Physiker. Arbeitete 1929 bis 1934 in Kopenhagen bei NIELS BOHR und seit 1935 in den USA. Wesentliche Beiträge auf dem Gebiet der Quantenmechanik, Quantenchemie und der Theorie der thermischen Kernreaktionen. TELLER war einer der Väter der Wasserstoffbombe.

ionen umgeben, die sich in den Ecken eines nichtregulären Oktaeders befinden. Der Bindungsabstand zwischen dem Cu-Ion und den auf der  $z$ -Achse liegenden Chloridionen beträgt 0,295 nm, während die äquatorial angeordneten Chloridionen 0,230 nm vom Zentrum entfernt sind. Analoge Verhältnisse liegen auch bei  $\text{CuBr}_2$ ,  $\text{CuF}_2$  u. a. vor.

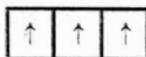
Im  $\text{MnF}_3$  ist das  $\text{Mn}^{3+}$ -Ion von einem » Oktaeder« aus F-Ionen umgeben, wobei zwei Mn-F-Bindungen eine Länge von 0,179 nm, zwei andere 0,191 nm und die beiden letzten 0,209 nm haben. Wir haben also das Wort Oktaeder bewußt in Anführungsstriche gesetzt, denn das Vorhandensein von drei paarweise verschiedenen Bindungslängen zeugt von einer wesentlichen Verzerrung der regulären oktaedrischen Geometrie des Komplexes und führt zur Aufspaltung der Energieniveaus.

### Die Tücken des Theorems

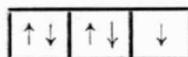
Das Theorem ist jedoch mit Vorsicht anzuwenden, denn es sagt nichts darüber, welcher Art die Verzerrung und wie groß sie ist. So kann ein Oktaeder auf verschiedene Weise verzerrt werden: Es kann z. B. entlang der  $z$ -Achse gestreckt oder gestaucht werden (tetragonale Deformation), das von den vier Ecken des Oktaeders aufgespannte Quadrat kann sich in einen Rhombus verwandeln (rhomboedrische Deformation) usw.

Man weiß heute, daß beim Zustandekommen des JAHN-TELLER-Effektes das höchste besetzte MO (HOMO, vom englischen »highest occupied molecular orbital«) eine Rolle spielt, und zwar sowohl hinsichtlich seiner Besetzung als auch seiner Symmetrie.

Das JAHN-TELLER-Theorem ist nicht auf solche Fälle anwendbar, bei denen das höchste entartete Niveau jeweils einfach oder doppelt (mehr ist nach dem PAULI-Prinzip nicht erlaubt) mit Elektronen besetzt ist:



die Zahl der Elektronen entspricht dem Grad der Entartung



die Zahl der Elektronen ist doppelt so groß wie die Entartung

Der JAHN-TELLER-Effekt tritt in oktaedrischen Komplexen stärker auf, wenn das HOMO die Symmetrie  $E_g$  hat, und schwächer bei  $T_{2g}$ -Symmetrie.

Andererseits kann die Aufspaltung der Energieniveaus wesentlich von der Spin-Orbital-Wechselwirkung abhängen. Viele moderne Lehrbücher der anorganischen Chemie lassen daher offen, ob ein experimenteller Befund durch den JAHN-TELLER-Effekt oder auf andere Weise erklärt werden kann.

Die Schwierigkeiten beginnen mit der Interpretation des Theorems selbst. Nach I. B. BERSUKER bedarf die bisherige Deutung einer Revision. Die Existenz entarteter Elektronenniveaus allein sagt noch nichts aus über irgendwelche spontane Veränderungen seiner Geometrie. Wie wir noch sehen werden, verwendet man zu theoretischen Untersuchungen molekularer Systeme quantenmechanische Gleichungen, die zwar die Bewegungen der Elektronen, nicht aber die der Kerne beschreiben. Um die Frage zu beantworten, ob im Fall einer Entartung die Kernkonfigurationen automatisch verändert werden oder nicht, müssen zusätzlich die Gleichungen gelöst werden, die die Bewegung der Atomkerne erfassen.

### 3.6. Die PEARSON-Regel

In den letzten Jahren fand eine von R. G. PEARSON<sup>1)</sup> formulierte Regel bei den Quantenchemikern große Beachtung, mit deren Hilfe in einer Reihe von Fällen die Molekülgestalt bestimmt werden konnte. Doch zuvor wollen wir uns noch mit einigen Begriffen vertraut machen, die anscheinend nichts miteinander gemein haben.

---

<sup>1)</sup> RALPH GOTTFRIED PEARSON (geb. 1919) – amerikanischer Chemiker, Spezialist auf dem Gebiet der Strukturtheorie von Komplexverbindungen und der anorganischen Reaktionsmechanismen. Er formulierte das Konzept der harten und weichen Säuren und Basen (HSAB-Prinzip).

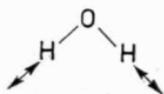
## Die Wahl der MO

Bekanntlich spielen in den Atomen die äußeren Valenzelektronen die wichtigste Rolle. Sie sind weniger fest an den Atomrumpf gebunden und gehen daher bei chemischen Reaktionen leichter von einem Atom zum anderen über. Ähnlich verhält es sich bei den Molekülorbitalen. In vielen Fällen kann man sich auf die Betrachtung der Frontorbitale beschränken, d. h. des energetisch höchsten mit Elektronen besetzten MO (HOMO) und des ihm folgenden, niedrigsten unbesetzten MO (LUMO, vom englischen »lowest unoccupied molecular orbital«).

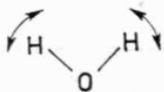
## Die Symmetrie der Normalschwingungen

Die Atome verharren nicht bewegungslos auf den ihnen zugewiesenen Plätzen im Molekül, sondern sie vollziehen Schwingungsbewegungen um ihre Gleichgewichtslage.<sup>1)</sup> Es gibt nun verschiedene Arten von Schwingungsbewegungen. Für zweiatomige Moleküle ist nur eine Schwingungsbewegung entlang der Bindungsachse möglich. In komplizierter gebauten Molekülen nimmt die Zahl der möglichen Schwingungen zu.

Wenn sich während einer Schwingung die Bindungslängen ändern, der Bindungswinkel jedoch konstant bleibt, dann nennt man diese Schwingung Valenzschwingung:



Schwingungen, die mit Veränderungen der Bindungswinkel einhergehen, bei denen aber die Bindungslängen nahezu konstant bleiben, heißen Deformationsschwingungen:



---

<sup>1)</sup> In der Broschüre »Vom Atom zum Molekül« (s. Fußnote <sup>3)</sup> S. 65) kann man mehr über Atomschwingungen in den Molekülen erfahren.

In der Mehrzahl der Fälle lassen sich komplizierte Molekülschwingungen auf eine verhältnismäßig geringe Zahl sogenannter Normalschwingungen reduzieren, denen jeweils eine bestimmte, eigene Frequenz entspricht. Dieses Verfahren ähnelt der Zerlegung eines Vektors in seine Komponenten. Einen Vektor kann man bekanntlich auf verschiedene Weise zerlegen. Für jede konkrete Aufgabe wählt man die bequemste natürliche Zerlegung. So pflegt man den Geschwindigkeitsvektor eines Teilchens oft in eine horizontale und in eine senkrechte Komponente zu zerlegen – man erinnere sich nur an die Schulaufgaben über die Bewegung eines schräg nach oben geworfenen Körpers. Ebenso läßt sich eine komplizierte Schwingung auf verschiedene Weise zerlegen oder darstellen. Die Zerlegung in die Normalschwingungen ist für uns die bequemste, weil in diesem Falle die Formel für die Energie einer komplizierten Schwingung einen relativ einfachen Ausdruck annimmt.

Die Schwingungsenergie eines Moleküls  $E_{\text{vibr}}$  wird in diesem Fall durch folgende Beziehung wiedergegeben:

$$E_{\text{vibr}} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_\alpha \dot{Q}_{\alpha i}^2 + \frac{1}{2} \sum_\alpha \omega_\alpha^2 \sum_i Q_{\alpha i}^2.$$

Hierin bedeuten  $Q_{\alpha i}$  die Normalkoordinaten (das sind auf spezielle Weise ausgewählte Koordinaten, die die Abweichung der Teilchen von ihrer Gleichgewichtslage bestimmen), wobei die Indizes  $i$  die Koordinaten numerieren, die zu ein und derselben Frequenz gehören, der Index  $\alpha$  entspricht der Nummer der Frequenz, die  $\omega_\alpha$  sind die Frequenzen der Normalschwingungen, und der Punkt über dem  $Q_{\alpha i}$  kennzeichnet die erste Ableitung nach der Zeit.

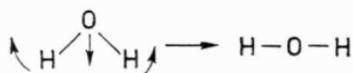
Manchmal haben einige Normalschwingungen die gleiche Frequenz. Dann sagt man von dieser Frequenz, sie sei mehrfach entartet.

Die Zahl der unabhängigen Normalschwingungen wird durch die Zahl der Atome im Molekül und dessen Symmetrie bestimmt. Die Energien der Normalschwingungen (und die ihnen entsprechenden Frequenzen) kann man nach den zur Punktgruppe des Moleküls gehörenden irreduziblen Darstellungen klassifizieren. Der Grad der Entartung der Frequenz bestimmt dabei die Dimension von  $D_{\text{ir}}$ . Für ein Molekül, um ein Beispiel

anzuführen, das die Form eines regulären Oktaeders hat und aus sieben Atomen besteht (ein Zentralatom und sechs Liganden), sind  $3 \cdot 7 - 6 = 15$  Normalschwingungen möglich.<sup>1)</sup> Durch die gruppentheoretische Behandlung lassen sie sich zu Gruppen vereinen, wobei jede Gruppe einer bestimmten Symmetrieklasse ( $D_{3h}$ ) entspricht. Dabei erhält man folgendes Resultat: Im Molekül gibt es eine Normalschwingung vom Typ  $A_{1g}$ , zwei vom Typ  $E_g$ , drei  $T_{2g}$ , drei  $T''_{1u}$ , drei  $T_{2u}$  und drei  $T''_{1u}$ .

Die Normalschwingungen eines Moleküls, die zu ein und derselben Symmetrieklasse gehören, haben gleiche Frequenzen und folglich auch gleiche Energie. Somit zeigen die 15 Normalschwingungen eines oktaedrischen Komplexes sechs verschiedene Frequenzen, die man auch experimentell beobachten kann.

Oft lassen sich (wenigstens) zwei geometrische Konfigurationen eines Moleküls finden, die ineinander übergehen können, wenn sich die zu einem bestimmten Typ von Normalschwingungen gehörende Schwingungsbewegung einfach fortsetzt («Hinausschwingen»):



Und nun zur PEARSON-Regel

Die Symmetrieregeln von PEARSON verknüpft die möglichen Typen von Normalschwingungen mit der Symmetrie des Elektronenübergangs zwischen HOMO und LUMO. Die Stabilität einer bestimmten geometrischen Molekülkonfiguration hängt vor allem von der Energie des Elektronenübergangs zwischen besetzten und unbesetzten Niveaus und von ihrer Symmetrie ab. Wenn der Energieunterschied  $\Delta E$  zwischen HOMO und LUMO größer ist als 4 eV, dann ist nach Ansicht der Theoretiker

<sup>1)</sup> Die Zahl der Normalschwingungen und der ihnen entsprechenden Frequenzen beträgt  $3N-6$ , für lineare Moleküle  $3N-5$ , worin  $N$  die Zahl der Atome im Molekül bedeutet.

die vorliegende Kernkonfiguration stabil, und wenn  $\Delta E \lesssim 4 \text{ eV}$  ist, muß sie sich in geeigneter Weise verändern, damit sie stabil wird. Mit der Symmetrieregeln von PEARSON besitzen wir ein Verfahren zur Prüfung der Konfigurationsbeständigkeit:

1. Wir bestimmen die Symmetrie ( $D_{\text{ir}}$ ) des HOMO und LUMO.
2. Wir bestimmen die Symmetrie der Normalschwingungen, welche die Punktgruppe des Moleküls verändern (die z. B. ein quadratisches Molekül in ein tetraedrisches umwandeln).
3. Stimmen die in den ersten beiden Schritten gefundenen Symmetrieklassen überein, so ist die vorliegende Kernkonfiguration nicht stabil.

Bei gegebener Molekülsymmetrie, Energie und Besetzung der MO können solche Schwingungen auftreten, die in der Lage sind, das Molekül zu deformieren oder zu zerstören. Sind solche Schwingungen vorhanden, kann man leicht die Art der möglichen Moleküldeformation oder das Zerstörungsschema herausfinden. Das ist ein wesentliches Ergebnis: Wir können nicht nur feststellen, ob ein bestimmter Kernpolyedertyp stabil ist, sondern auch, wie er sich verändern wird, falls er sich als instabil erweist.

### Einige Beispiele

Auf den ersten Blick scheint die praktische Anwendung der Symmetrieregeln von PEARSON keine Schwierigkeiten zu bereiten. In der Praxis sind die Verhältnisse insofern komplizierter, als der erste Schritt der von uns beschriebenen Prozedur, mit der man die Konfigurationsstabilität eines Moleküls bestimmt, nicht nur auf die Bestimmung der Symmetrie der Frontorbitale hinausläuft, sondern auch einige mathematische Operationen einschließt. Die PEARSON-Regel muß daher in einer genaueren Formulierung noch einige Präzisierungen erfahren, deren Wesen wir kurz erklären wollen.

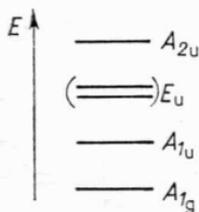
Angenommen, ein Molekülorbital  $\Psi_i$  transformiere nach einer bestimmten irreduziblen Darstellung der Punktgruppe des Moleküls, und ein zweites MO  $\Psi_k$ , das einem anderen Energieniveau entspricht, nach einer anderen Darstellung. Vor den

Theoretikern steht dann häufig die Frage, nach welchen Darstellungen die gewöhnlichen Produkte  $\Psi_i\Psi_k$  transformieren. Obwohl in der Quantenmechanik diese Frage hinreichend genau beantwortet ist, ginge eine Darlegung über den Rahmen dieser Broschüre hinaus. Wir greifen hier einfach einige konkrete Beispiele heraus und berichten über die Ergebnisse.

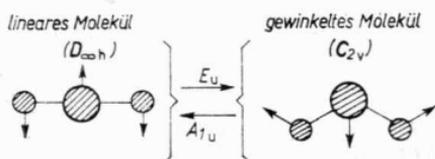
Betrachten wir ein Molekül mit der Symmetrie  $D_{\infty h}$ . Wir erinnern uns, daß zur Punktgruppe  $D_{\infty h}$  lineare Moleküle gehören, die eine senkrecht zur  $C_{\infty}$ -Achse stehende Symmetrieebene haben ( $N_2$ ,  $CO_2$  usw.). Wir gehen davon aus, daß eines der MO nach einer eindimensionalen Darstellung vom Typ  $A_{1g}$ , ein anderes nach einer zweidimensionalen  $D_{1r}$  vom Typ  $E_u$  transformiert, ein Fall, der – wie wir später sehen werden – völlig real ist. Die PEARSON-Regel fordert, daß wir zunächst jene Darstellung finden, nach der das Produkt der MO,  $\Psi_i^{(A_{1g})}\Psi_k^{(E_u)}$ , transformiert. Dazu muß man die beiden Ausgangsmatrizen, d. h.  $A_{1g}$  mit  $E_u$ , multiplizieren. Wir erinnern uns an dieser Stelle daran, daß das Produkt zweier irreduzibler Darstellungen wieder eine Darstellung ergibt. Für den obengenannten Fall ist  $(A_{1u})(E_u) = E_g$ .

Damit haben wir den ersten Schritt zur Bestimmung der Konfigurationsstabilität präzisiert: Man bestimmt die Symmetrieklasse ( $D_{1r}$ ) der HOMO und LUMO und multipliziert diese irreduziblen Darstellungen.

Kehren wir jetzt zu unserem Beispiel zurück. Ordnet man die auf Grund von experimentellen Daten berechneten MO-Energien der Dihydride von Elementen der zweiten Periode des PSE ( $BeH_2$ ,  $BH_2^+$ ,  $CH_2$ ,  $NH_2^+$ ,  $OH_2$ ) nach steigender Energie, so erhält man für die Symmetrie  $D_{\infty h}$  die nachstehende Reihenfolge (aufgeführt sind nur die MO, die von den äußeren Valenzelektronen besetzt sind):

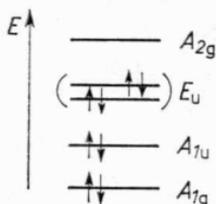


Die Symmetrie der Normalschwingungen, die das lineare Molekül in ein gewinkeltes überführen, ist  $E_u$ :



Im Berylliumdihydrid,  $\text{BeH}_2$ , besetzen vier Valenzelektronen (zwei vom Be-Atom und je eines von den H-Atomen) die MO mit der Symmetrie  $A_{1g}$  und  $A_{1u}$ . Dann hat das HOMO die Symmetrie  $A_{1u}$ , das LUMO  $E_u$ . Nach der PEARSON-Regel ist das Produkt  $(A_{1u})(E_u) \doteq E_g$ , während die Normalschwingungen, die das Molekül verbiegen, zur Symmetrieklasse  $E_u$  gehören. Folglich ist die lineare Konfiguration des  $\text{BeH}_2$ -Moleküls mit der Symmetrie  $D_{\infty h}$  stabil.

Kommen wir zu einem anderen Beispiel, dem Wassermolekül. Wenn es linear gebaut wäre, dann besetzten seine acht Valenzelektronen die Energieniveaus wie folgt:



Das höchste besetzte MO ist das Orbital mit der Symmetrie  $E_u$ , das niedrigste unbesetzte MO hat die Symmetrie  $A_{2g}$ . Nun ist  $(E_u)(A_{2g}) = E_u$ , was der Symmetrie einer Normalschwingung entspricht, die das Wassermolekül aus der Gruppe  $D_{\infty h}$  in die Gruppe  $C_{2v}$  überführt. Die PEARSON-Regel erklärt so, warum das Wassermolekül gewinkelt ist.

Man könnte noch viele weitere Beispiele anführen. Es soll an dieser Stelle aber noch einmal hervorgehoben werden, daß, um die Symmetrieregeln von PEARSON anzuwenden, die Energien der Molekülorbitale bekannt sein müssen. Leider liefern theoretische Berechnungen nicht immer zuverlässige Ergebnisse, und das begrenzt oftmals die Anwendung der PEARSON-Regel.

Immerhin verringert die Theorie der Symmetrie nicht nur die Rechenarbeit, sondern sie führt auch zu wichtigen allgemeinen qualitativen Schlußfolgerungen.

### 3.7. Symmetrie erscheint und verschwindet

#### Das adiabatische Potential

Die quantenmechanische Beschreibung von Vielelektronensystemen stößt, wie wir bereits erwähnten, auf ernste mathematische Schwierigkeiten, was die Wissenschaftler zwang, nach geeigneten Näherungsmethoden zu suchen. Neben dem Überfluß an Elektronen kommen bei den Molekülen noch Schwierigkeiten hinzu, die durch die Anwesenheit von zwei Sorten Teilchen, der Elektronen und Kerne, bedingt sind. Ein Verfahren, diese Schwierigkeiten zu überwinden, wurde 1927 von M. BORN<sup>1)</sup> und R. OPPENHEIMER<sup>2)</sup> aufgezeigt. Man nennt es die adiabatische Näherung oder auch BORN-OPPENHEIMER-Näherung.

Aus der Spektroskopie ist bekannt, daß die Frequenz der Elektronenbewegungen in den Molekülen (sichtbarer und UV-Bereich) etwa 100mal größer ist als die Frequenz der Kern-

---

1) MAX BORN (1882 bis 1970) – hervorragender deutscher Physiker, einer der Begründer der Quantenmechanik. Wirkte an Universitäten in Deutschland, England und den USA. Nobelpreis (1954). Die Arbeiten BORNs hatten großen Einfluß auf die Entwicklung der Theorie der chemischen Bindung und der Theorie der Kristallgitter (BORN-HABERSCHER Kreisprozeß). Aktiver Friedenskämpfer, Mitunterzeichner des Göttinger Appells gegen die Atomrüstung.

2) ROBERT OPPENHEIMER (1904 bis 1967) – amerikanischer Physiker. Grundlegende Untersuchungen zur Quantenmechanik und zur Theorie des Atomkerns. Während des zweiten Weltkriegs leitete er die Arbeiten zur Entwicklung der Atombombe. 1953 wurde er wegen seines Auftretens gegen die Entwicklung der Wasserstoffbombe und für die Forderung, die Atomenergie ausschließlich für friedliche Zwecke zu nutzen, aller seiner Ämter enthoben.

schwingungen (IR-Bereich). Man kann daher annehmen, daß die Elektronen sich annähernd unabhängig von den relativ langsamen Kernen bewegen, während die Atomkerne im Vergleich zu den Elektronen Positionen einnehmen, die nur geringen Änderungen unterworfen sind. Die Energie der Elektronen hängt folglich von der räumlichen Anordnung der Kerne und damit auch von der Punktgruppe des Moleküls ab. Wir bezeichnen die potentielle Energie der Kerne mit  $V(R_1, R_2, \dots, R_M)$ , worin  $R_1, R_2, \dots$  die Kernkoordinaten sind. Worin besteht der physikalische Inhalt der eingeführten Größen? Die Funktion  $V(R_1, R_2, \dots, R_M)$  beschreibt sowohl die potentielle Energie der Wechselwirkung zwischen den Kernen als auch die mittlere Energie der Elektronen bei einer fixierten Kernanordnung. Gewöhnlich nennt man diese Funktion adiabatisches Potential.

Aber wie gut auch immer die BORN-OPPENHEIMER-Näherung sein mag, sie ist dennoch nur eine Näherung. Das muß besonders dann beachtet werden, wenn die Energie der Kernschwingungen (die Energie eines Schwingungsquants  $h\nu_{\text{vibr}}$ ) der Energiedifferenz der Elektronenniveaus im Molekül,  $E_k - E_i$ , vergleichbar wird. In diesem Falle kann man die Annahme von der Unabhängigkeit der Elektronen- und Kernbewegungen nicht mehr aufrecht erhalten, und die adiabatische Näherung gilt nicht mehr. Die Bedingung für ihre Anwendbarkeit können wir in Gestalt der Ungleichung  $h\nu_{\text{vibr}} \ll E_k - E_i$  formulieren.

Je geringer die Energieunterschiede der Niveaus  $E_k$  und  $E_i$  sind, um so schlechter wird die adiabatische Näherung erfüllt. Wenn es in einem Molekül entartete Energieniveaus gibt ( $E_k = E_i$ ), ist die BORN-OPPENHEIMER-Näherung nicht mehr anwendbar, und das adiabatische Potential wird eine formale Größe. Es repräsentiert dann mehr die potentielle Energie der Kerne im Feld der Elektronen.

### Die »Mystik« des Experiments

Gibt es in einem Molekül keine entarteten Energieniveaus und sind die Bedingungen für die Gültigkeit der adiabatischen Näherung erfüllt, so hat das adiabatische Potential in der Regel

ein Minimum, das einer bestimmten stabilen räumlichen Kernkonfiguration entspricht. In diesem Falle kann man sich das Molekül tatsächlich als eine geometrische Figur bestimmter Symmetrie vorstellen.

Was aber, wenn eine Elektronenentartung vorliegt oder im Molekül einfach zwei sehr nahe beieinanderliegende (« pseudoentartete») Energieniveaus existieren?

In diesem Falle kann das adiabatische Potential mehrere äquivalente Minima haben, von denen jedes einer bestimmten verzerrten Kernkonfiguration entspricht. Dann können wir das Molekül nicht mehr durch eine unveränderliche Lage der Kerne im Raum, durch eine reguläre, zeitlich konstante Form des Kernpolyeders charakterisieren. Es ist, als ob das Molekül gleichsam » atme«. Die komplizierte Dynamik der Kernbewegungen macht ihre Koordinaten unbestimmt, und wir können nicht mehr davon sprechen, daß die Kerne nur kleine Schwingungen um bestimmte Gleichgewichtslagen ausführen.

Angenommen, das Molekül habe eine ziemlich hohe Energiebarriere zu überwinden, um von einer verzerrten Konfiguration zu einer anderen überzugehen. Dann ist anzunehmen, daß sich das Molekül in jeder Konfiguration eine gewisse mittlere Zeit  $\tau$  aufhält, bevor es in eine neue übergeht. Wenn es uns gelingt, die Symmetrie des Moleküls innerhalb dieser Verweilzeit  $\tau$  experimentell zu bestimmen, dann werden wir eine verzerrte Konfiguration finden. Wenn wir für die Durchführung des Experiments eine längere Zeit als  $\tau$  benötigen, dann wird das Molekül im Verlaufe des Versuches in mehreren Konfigurationen verweilen, und man erhält ein Ergebnis, das ein unscharfes Bild vom Molekül liefert. Das Molekül kann hinreichend symmetrisch erscheinen, weil sich die Verzerrungen gegenseitig kompensieren. Ein analoges Bild erhalten wir, wenn die Energieschwelle zwischen den Minima des adiabatischen Potentials klein ist und das System schnell alle möglichen Konfigurationsverzerrungen durchläuft.

Daraus geht hervor, daß die Molekülsymmetrie ein ziemlich komplizierter Begriff ist. Die Antwort auf die Frage nach der Symmetrie eines Moleküls hängt von der Bestimmungsmethode und von den Bedingungen, unter denen das Experiment durch-

geführt wird, ab. Ähnliche Fragestellungen sind allgemein für die Quantenmechanik charakteristisch; und da ein Molekül ein quantenmechanisches System ist, verhält es sich nicht unbeteiligt bei beliebigen an ihm durchgeführten Messungen, also auch gegenüber Experimenten zur Bestimmung seiner Geometrie und Symmetrie. Das werden wir künftig zu beachten haben, wenn von geometrischen Begriffen in der Strukturtheorie die Rede ist.

---

## 4. Symmetrie und chemische Reaktion

---

*»Die Tiefe der Vorstellungskraft und Intuition eines Forschers hängt letztlich davon ab, in welchen Begriffen und Konzeptionen er denkt.«*

E. M. ŠUSTORVIČ

Bisher haben wir nur über die Molekülsymmetrie gesprochen und die Frage vernachlässigt, welche Rolle die Symmetrie bei chemischen Reaktionen spielt. Das war völlig gerechtfertigt; denn am Anfang muß man das Objekt selbst studieren, bevor man die Prozesse untersucht, die mit ihm ablaufen. Auch in der Entwicklung der Chemie widerspiegelt sich diese Gesetzmäßigkeit. Während die Methoden der Gruppentheorie zwar langsam, so doch von Anfang an in die Quantenchemie der Moleküle Eingang fanden, begann in der chemischen Kinetik ihre Anwendung erst in den letzten 15 bis 20 Jahren. In diesem Abschnitt werden wir kurz über einige interessante Ergebnisse auf diesem Gebiet berichten.

### 4.1. Einige Bemerkungen über chemische Prozesse

Das Energieprofil einer Reaktion

Damit zwischen Molekülen eine chemische Reaktion ablaufen kann, müssen sie sich begegnen, d. h. aufeinander stoßen. Wenn jedoch jeder Zusammenstoß eine chemische Umwandlung zur

Folge hätte, dann wären die Reaktionsgeschwindigkeiten ungeheuer groß. Alle Reaktionen verliefen praktisch augenblicklich und würden nur begrenzt durch die Geschwindigkeit, mit der die reagierenden Teilchen zueinander diffundieren. Das würde die uns umgebende Welt und uns selbst zur Unkenntlichkeit verändern. Glücklicherweise verlaufen nur wenige Reaktionen »diffusionskontrolliert«, wie der Fachausdruck dafür lautet. Was aber hält die Moleküle davon ab, so riesig schnell zu reagieren? Dafür gibt es viele Gründe, und der wichtigste ist die Aktivierungsenergie. Damit ein Zusammenstoß auch erfolgreich ist (im Sinne einer Umwandlung), d. h., damit die Moleküle auch miteinander reagieren, müssen sie genügend Energie aufbringen. Genügend Energie, damit bestimmte attackierte chemische Bindungen auseinanderbrechen und neue sich bilden können. Die zusammenstoßenden Moleküle müssen über einen Energieüberschuß im Vergleich zu ihrer mittleren Energie verfügen. Sie müssen nämlich im Reaktionsverlauf eine bestimmte Energiebarriere überwinden (s. Bild 29). Die Energie  $E_a$ , die Höhe dieser Energieschwelle, nennt man *Aktivierungsenergie*.

Die Abszisse, die im Bild 29 als *Reaktionskoordinate* bezeichnet ist, gibt an, in welcher Lage relativ zueinander die reagierenden Teilchen sich befinden, d. h., sie kennzeichnet die Änderung der zwischenatomaren Abstände im Reaktionsverlauf.

Der Begriff der Aktivierungsenergie wurde 1889 von SVANTE ARRHENIUS<sup>1)</sup> eingeführt. Nach der Theorie von ARRHENIUS stellt  $E_a$  den mittleren Energieunterschied zwischen den aktiven und nichtaktiven Molekülen dar. Nach der Herausbildung der Quantenmechanik ergründete F. LONDON<sup>2)</sup> Wesen und Ursache der Aktivierungsenergie.

---

<sup>1)</sup> SVANTE ARRHENIUS (1859 bis 1927) – hervorragender schwedischer Physikochemiker, Schöpfer der Theorie der elektrolytischen Dissoziation. ARRHENIUS veröffentlichte eine Reihe von Arbeiten zur chemischen Kinetik, Astronomie, Astrophysik und Biochemie. Nobelpreis für Chemie (1903).

<sup>2)</sup> FRITZ LONDON (1900 bis 1954) – deutscher Physiker. Einer der Schöpfer der modernen Theorie der chemischen Bindung, Autor des Konzepts der Spinvalenz. Von LONDON stammen grundlegende

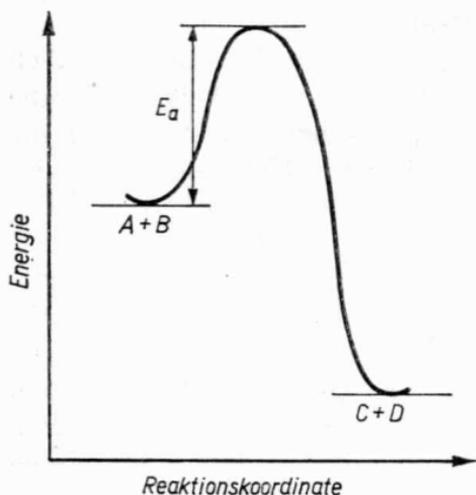


Bild 29. Energieprofil-  
diagramm einer  
chemischen Reaktion  
 $A + B \rightarrow C + D$

Dank dieser quantenmechanischen »Einmischung« in die Angelegenheiten der chemischen Kinetik, die mit den Arbeiten anderer Wissenschaftler fortgeführt wurde, gelang es, viele Details im Ablauf chemischer Prozesse zu klären.

### Die Überwindung der Barriere

In der klassischen Chemie wurde ein einheitlicher Mechanismus für den Reaktionsverlauf zwischen Molekülen angenommen: Zunächst sollten die Ausgangsmoleküle vollständig unter Lösung aller chemischen Bindungen in ihre atomaren Bestandteile (oder in Ionen) zerlegt werden und danach würden aus den so erhaltenen Teilchen die neuen Moleküle aufgebaut, z. B.



Wir wissen heute, daß die Aktivierungsenergien der meisten chemischen Reaktionen viel kleiner sind als die nach den klassischen Vorstellungen aufzubringenden Atomisierungsenergien.

Eine der wichtigsten Errungenschaften der quantenchemi-

Untersuchungen zur Theorie zwischenmolekularer Wechselwirkungen und zur Supraleitfähigkeit. Wirkte an Universitäten und Instituten Deutschlands, Frankreichs, der UdSSR und USA.

schen Kinetik war die Einführung des *Übergangszustandes* oder, wie man auch sagt, des *aktivierten Komplexes*. Dieser Begriff beschreibt den Zustand der reagierenden Moleküle auf dem Gipfel der Energiebarriere, den Zustand maximaler Energie. Im Übergangszustand haben sich die Bindungen in den Ausgangsmolekülen schon weitgehend gelöst und die neuen Bindungen bereits schwach ausgebildet. Der aktivierte Komplex hat somit eine gewisse Ähnlichkeit mit einem Molekül, in dem die einbezogenen Atome der Ausgangsverbindungen sehr locker gebunden sind. Die Aktivierungsenergie wird nun dazu benötigt, um die Bindungen A—B und C—D zu schwächen; denn die bereits entstehenden neuen Bindungen A...C und B...D vermögen diesen Betrag noch nicht aufzubringen. Der Übergangszustand erweist sich als ein höchst instabiles, kurzlebiges Gebilde mit einer Lebensdauer von ca.  $10^{-13}$  s, das entweder unter endgültiger Umverteilung der Bindungen in die Produkte oder wieder in die Ausgangsverbindungen zerfällt.

Bei der folgenden Betrachtung einiger konkreter Reaktionsbeispiele wollen wir unser Hauptaugenmerk auf die Symmetriebeziehungen zwischen den MO der miteinander reagierenden Moleküle lenken.

## 4.2. Die Symmetrie erlaubt und verbietet

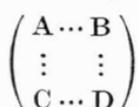
### Allgemeine Überlegungen

Bei chemischen Reaktionen werden also einige chemische Bindungen gelöst und neue gebildet, gehen Elektronen von den einen Atomen oder Molekülen auf andere, von den einen Atom- oder Molekülorbitalen auf andere über. Es liegt auf der Hand, daß dabei die Energie des höchsten besetzten MO (HOMO) des Moleküls, das Elektronen abgibt (Donormolekül), und des niedrigsten freien MO (LUMO) des Moleküls, das Elektronen aufnimmt (Akzeptormolekül), eine wichtige Rolle spielen. Die Energie des HOMO des Donors muß höher sein als die LUMO-Energie des Akzeptors. Daher muß vor allem bestimmt werden, woher und wohin die Elektronen übergehen.

Tabelle 11. Überlappung der MO zweier zweiatomiger Moleküle im Übergangszustand verschiedener Geometrie

MO	Parallele Orientierung				Lineare Orientierung			
	$\sigma_g$	$\sigma_u$	$\pi_u$	$\pi_g$	$\sigma_g$	$\sigma_u$	$\pi_u$	$\pi_g$
$\sigma_g$	<b>+</b>	—	+	—	<b>+</b>	+	—	—
$\sigma_u$	—	<b>+</b>	—	+	+	<b>+</b>	—	—
$\pi_u$	+	—	<b>+</b>	—	—	—	<b>+</b>	+
$\pi_g$	—	+	—	<b>+</b>	—	—	+	<b>+</b>

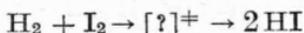
Aber der Reaktionsverlauf ist nicht nur eine Frage der Energie. Eine wichtige Rolle spielt auch die Symmetrie. So kann bei der Wechselwirkung zweier zweiatomiger Moleküle der Übergangszustand verschiedene Geometrie und Symmetrie haben. Es kann sich entweder eine lineare Struktur (A...B...C...D) ausbilden, oder die Reaktion verläuft über eine parallele Anordnung der Moleküle<sup>1)</sup>:



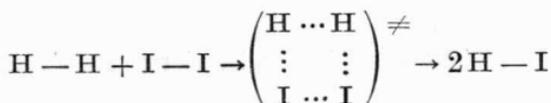
Es ist verständlich, daß in diesen beiden Fällen die MO der reagierenden Moleküle auf verschiedene Weise miteinander in Wechselwirkung treten («überlappen»). In Tabelle 11 sind die möglichen Fälle der Überlappung sowohl für die parallele als auch für die lineare Orientierung der Moleküle angegeben. Ein + bedeutet, daß die Überlappung der Symmetrie entsprechend möglich und folglich auch die entsprechende Reaktion symmetrieehlerlaubt ist. Die großen + -Zeichen wurden verwendet, um auf das Fehlen jeglicher Symmetrieverbote aufmerksam zu

<sup>1)</sup> Zur Vereinfachung führen wir hier nur zwei Grenzfälle der gegenseitigen Orientierung der Moleküle im Übergangszustand an.

machen, wenn sich MO gleicher Symmetrie überlappen:

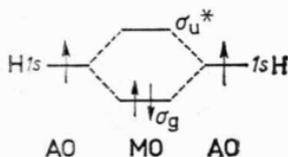


Lange Zeit glaubte man, daß die Reaktion zwischen den Molekülen  $\text{I}_2$  und  $\text{H}_2$  über einen quadratisch angeordneten aktivierten Komplex (Symbol  $\neq$ ) verläuft:



Verhält sich das wirklich so? Um Einblick in den Mechanismus dieser Reaktion zu gewinnen, muß man zunächst bestimmen, welches der beiden Moleküle als Elektronendonator und welches als Akzeptor fungiert. Da die Elektronenaffinität des Iodmoleküls größer ist als die des Wasserstoffs ( $A_{\text{I}_2} = 2,4 \text{ eV}$ ,  $A_{\text{H}_2} = -0,72 \text{ eV}$ ), so müssen im Verlauf der Reaktion Elektronen vom Wasserstoffmolekül zum Iod übergehen. Somit ist  $\text{H}_2$  der Elektronendonator und  $\text{I}_2$  der Akzeptor.

Beim Wasserstoffmolekül hat das HOMO  $\sigma_g$ -Symmetrie:



Beim Iod-Molekül wie auch bei den anderen Halogenen hat das LUMO die Symmetrie  $\sigma_u^*$ .

Betrachten wir Tabelle 11, ob eine Überlappung von  $\sigma_g$ - und  $\sigma_u^*$ -Orbitalen erlaubt ist. Im Falle paralleler Orientierung der Moleküle (der aktivierte Komplex ist quadratisch) erweist sich die Reaktion als symmetrieverboten, aber im Falle linearer Anordnung ( $\text{H} - \text{H} \cdots \text{I} - \text{I}$ ) ist die Reaktion möglich. Das bedeutet jedoch nicht, daß sie tatsächlich über einen solchen Übergangszustand verläuft; denn bei einem solchen Reaktionsverlauf müßten zwei Bindungen gelöst ( $\text{H} - \text{H}$  und  $\text{I} - \text{I}$ ) werden, aber nur eine würde zunächst neu gebildet ( $\text{H} - \text{I}$ ). Wie neuere experimentelle Untersuchungen ergaben, erfolgt die Reaktion entweder zwischen einem Molekül  $\text{H}_2$  und einem I-Atom (bei höheren Temperaturen) oder zwischen  $\text{H}_2$  und zwei

Iod-Atomen (bei normalen Temperaturen), in beiden Fällen durch die Bildung eines linearen aktivierten Komplexes  $[H \cdots H \cdots I]$ , nach dem Schema:



Der Reaktionsschritt (2) ist, wie eine detaillierte Analyse zeigt, symmetrieerlaubt.

### 4.3. Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie bei konzertierten organischen Reaktionen

1965 formulierten die amerikanischen Chemiker R. B. WOODWARD<sup>1)</sup> und R. HOFFMANN<sup>2)</sup> das Prinzip der Erhaltung der Orbitalsymmetrie, eine Symmetrieregeln, mit deren Hilfe eine Vielzahl organisch-chemischer Reaktionen verstanden und neue, bis dahin noch unbekannte Reaktionen vorausgesagt werden konnten.

Die von dieser Regel erfaßten Reaktionen zeigen eine Reihe von Gemeinsamkeiten. Sie verlaufen einstufig, d. h. unter Umgruppierung der Elektronen in einem Zuge (und nicht über

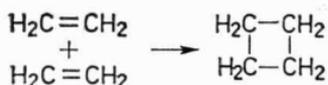
---

1) ROBERT BURNS WOODWARD (1917 bis 1979) – hervorragender amerikanischer Organiker. Nobelpreisträger (1965). Synthetisierte erstmalig eine Reihe komplizierter Naturstoffe, z. B. die Alkaloide Chinin, Strychnin, Lysergsäure, die Steroide Cholesterol, Cortison, die Antibiotika der Tetracyclin-Reihe und Cephalosporin, den Blattfarbstoff Chlorophyll u. a. Im Laboratorium von WOODWARD an der Harvard-Universität wurde die Struktur von Ferrocen und verschiedener Naturstoffe aufgeklärt. Seine reaktionsmechanistischen Untersuchungen führten zur Entdeckung des Prinzips der Erhaltung der Orbitalsymmetrie.

2) ROALD HOFFMANN (geb. 1937) – amerikanischer Quantenchemiker, Professor an der Cornell-Universität. Entwickelte u. a. eine originelle, nach ihm benannte Methode zur Berechnung der Elektronenstruktur von Molekülen.

radikalische oder ionische Zwischenstufen). Ihr Energieprofil-diagramm weist daher auch nur ein Maximum auf, ein steiles (bei *Synchron-Reaktionen*) oder abgeflachtes (bei *konzertierten Reaktionen*). Ihre Übergangszustände sind cyclisch, und der Reaktionsverlauf ist *stereospezifisch*. Dabei hängt die Stereochemie von der Gesamtzahl der beteiligten Elektronen (und nicht von der Zahl der beteiligten Atome) ab.

Als Beispiel für die Anwendung der WOODWARD-HOFFMANN-Regeln wollen wir eine einfache Reaktion, die Cycloaddition von zwei Molekülen Ethen zu Cyclobutan, näher betrachten:



### Die Molekülorbitale des Ethens

Die Elektronenstruktur des Ethens läßt sich durch vier  $\sigma$ -C-H-Bindungen sowie einer  $\sigma$ - und einer  $\pi$ -C-C-Bindung beschreiben (s. Bild 30).

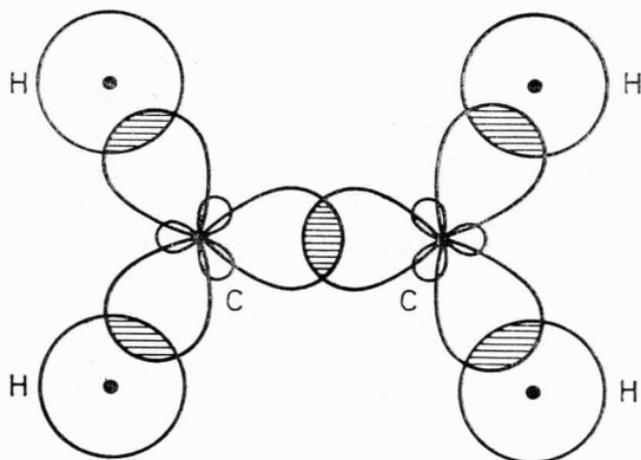


Bild 30.  $\sigma$ -Bindungsgerüst des Ethens

$\sigma$ -Bindungen sind bezüglich der Kernverbindungsline rotationssymmetrisch. Jeder  $\sigma$ -Bindung entsprechen die Energieniveaus  $\sigma$  und  $\sigma^*$ , d. h. ein bindendes und ein antibindendes MO

vom  $\sigma$ -Typ. Die Elektronen befinden sich nur in den bindenden  $\sigma$ -MO. Da an jeder  $\sigma$ -Bindung jeweils zwei Elektronen beteiligt sind, beträgt die Zahl der Elektronenpaare, die sich in den lokalisierten  $\sigma$ -MO des Ethens befinden, fünf.

Die  $\pi$ -Bindung im Ethenmolekül kommt durch Überlappung zweier  $2p_z$ -Wolken zustande, d. h., zwei  $p_z$ -AO der benachbarten Kohlenstoffatome kombinieren unter seitlicher Überlappung zu einem MO vom  $\pi$ -Typ (s. Bild 31).

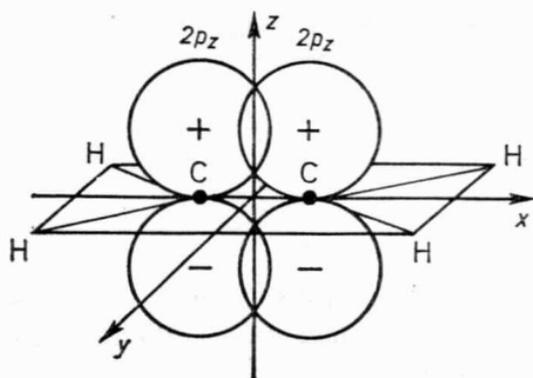


Bild 31.  $\pi$ -Bindung des Ethens

Das bindende  $\pi$ -MO unterscheidet sich vom antibindenden  $\pi^*$ -MO durch die Art der Überlappung der beiden  $p_z$ -Elektronenwolken. Wenn die sich überlappenden Teile der  $p_z$ -»Hanteln« (d. h. die Wellenfunktionen der  $p_z$ -AO) gleiches Vorzeichen haben (s. Bild 31), dann resultiert ein bindendes  $\pi$ -MO, andernfalls ein antibindendes  $\pi^*$ -MO. Im ersten Falle vergrößert sich die Dichte der Elektronenwolke zwischen den Kohlenstoffatomen, während sich im zweiten Fall die Wellenfunktionen in diesem Bereich gleichsam auslöschen, so daß zwischen den Kernen eine Ebene existiert, in der die  $\pi$ -Elektronendichte gleich null ist (»Knotenebene«).

Das Ethenmolekül besitzt zwei Symmetrieelemente, bezüglich deren wir die Orbitale klassifizieren können, und zwar eine Symmetrieebene  $\sigma$  und eine Symmetrieachse  $C_2$  (s. Bild 32).

Es läßt sich leicht feststellen, daß das  $\pi$ -MO bezüglich der Spiegelung in der  $\sigma$ -Ebene symmetrisch ist (wir bezeichnen das mit dem Buchstaben S), aber bei einer Drehung um die  $C_2$ -

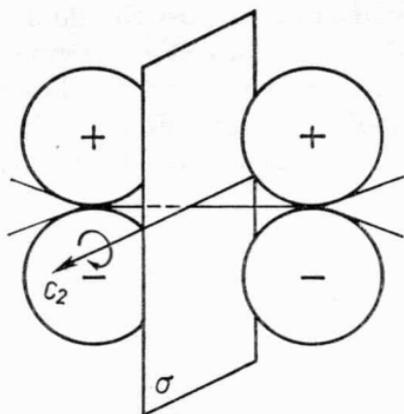


Bild 32. Symmetrieelemente zur Klassifizierung der  $\pi$ -MO des Ethens

Achse sich das Vorzeichen ändert, d. h., es ist antisymmetrisch gegen die  $C_2$ -Operation (dieses Verhalten wird mit A gekennzeichnet). Da die Überlappung zweier  $p_\pi$ -Orbitale wesentlich kleiner ist als die Überlappung bei einer  $\sigma$ -Bindung, ist eine  $\pi$ -Bindung schwächer als eine  $\sigma$ -Bindung. Die den  $\pi$ - und  $\pi^*$ -MO entsprechenden Energieniveaus befinden sich im Energiediagramm zwischen den Niveaus der  $\sigma$ - und  $\sigma^*$ -MO.

In der Tabelle 12 sind die  $\pi$ - und  $\pi^*$ -Orbitale des Ethens ihrer Symmetrie entsprechend klassifiziert.

Tabelle 12. Klassifizierung der  $\pi$ -MO des Ethens bezüglich der Symmetrieelemente  $\sigma$  und  $C_2$  (s. Bild 32.)

MO-Typ	Symmetrie bezüglich	
	$\sigma$	$C_2$
$\pi^*$	A	S
$\pi$	S	A

### Die Cycloadditionsreaktion

Betrachten wir jetzt die Cyclobutanbildung. Im Verlaufe dieser Cycloaddition werden die  $\pi$ -Orbitale des Ethens (es sind ins-

gesamt vier, je zwei von jedem Molekül) in die  $\sigma$ -Orbitale des Cyclobutans umgewandelt. Die  $\sigma$ -Bindungen des Ethens können wir außer Betracht lassen, da sich ihre Symmetrie bei dieser Reaktion nicht verändert. Die  $\sigma$ -MO des Cyclobutans sind energetisch stärker verschieden als die  $\pi$ -MO im Ethen (s. Bild 33).

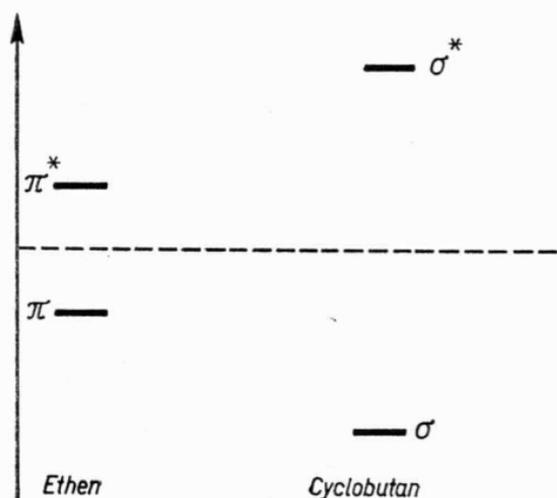


Bild 33. Die relative Lage der  $\pi$ -Niveaus des Ethens und der  $\sigma$ -Niveaus beim Cyclobutan

Bei der Bildungsreaktion von Cyclobutan nehmen wir an, daß sich die Ethenmoleküle bei der Annäherung parallel zueinander anordnen. Dabei sind verschiedene Varianten der Annäherung möglich.

Angenommen, die Ethenmoleküle näherten sich einander so, wie im Bild 34a gezeigt. Die Kombination der  $\pi$ -Orbitale ist dann symmetrisch bezüglich der Spiegelung in der  $\sigma_1$ -Ebene wie auch in der  $\sigma_2$ -Ebene. Diesen Fall bezeichnen wir vereinbarungsgemäß mit dem Symbol SS.

Der im Bild 34b dargestellte Fall ist zum erstgenannten entgegengesetzt und wird mit SA gekennzeichnet (symmetrisch zur Spiegelung in  $\sigma_1$ , antisymmetrisch zur Spiegelung in  $\sigma_2$ ).

Die Fälle SS und SA unterscheiden sich energetisch praktisch nicht, wenn die Ethenmoleküle genügend weit entfernt sind. Bei ihrer Annäherung aber erweist sich die symmetrische Überlap-

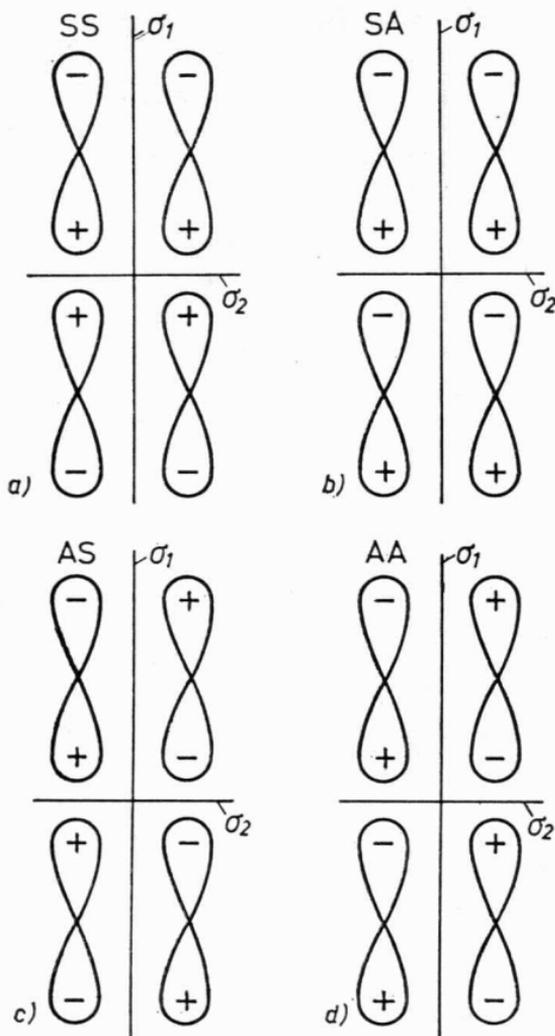


Bild 34. Verschiedene Linearkombinationen der  $\pi$ -Orbitale zweier Ethenmoleküle

pung SS energetisch als vorteilhafter, d. h., die MO der Symmetrie SS liegen im Energiediagramm niedriger als die MO der Symmetrie SA.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Im vorliegenden Fall werden die MO nach ihrem Verhalten hinsichtlich der Spiegelung in bestimmten Symmetrieebenen des Moleküls oder Übergangszustandes und nicht – wie bisher üblich – nach ihrer Zugehörigkeit zu einer der Symmetrieklassen ( $D_{ir}$ ) der dem Molekül entsprechenden Punktgruppe klassifiziert.

Die oben betrachteten Fälle betreffen die Überlappung der bindenden  $\pi$ -MO zweier Ethenmoleküle. Eine analoge Betrachtung kann man anstellen, wenn die antibindenden  $\pi^*$ -Orbitale zweier Ethenmoleküle bei ihrer Annäherung zur Überlappung kommen. Die beiden Möglichkeiten sind in Bild 34c und d dargestellt und bedürfen keiner weiteren Erläuterung.

Wenden wir uns jetzt dem Cyclobutanmolekül zu. Die Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen kommt durch die Überlappung von Hybridorbitalen zustande, die die Form einer unsymmetrischen 8 haben und deren Orbitalflügel jeweils verschiedene Vorzeichen tragen können. Für die Überlappung dieser Orbitale stehen folgende Möglichkeiten zur Verfügung: 1. die bindenden Orbitale überlappen sich (Bild 35a und b); 2. die antibindenden Orbitale überlappen einander (Bild 35c und d).

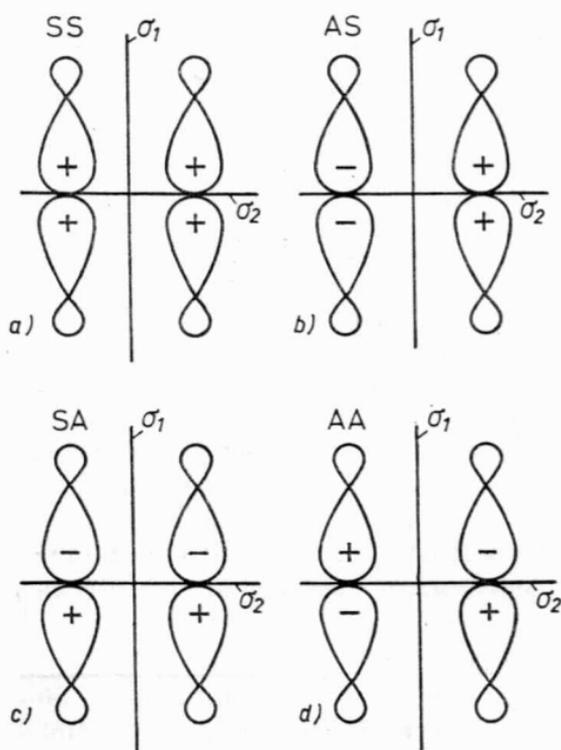


Bild 35. Verschiedene Linearkombinationen zweier  $\sigma$ -Orbitale im Cyclobutan

Vergleichen wir jetzt alle erhaltenen MO-Kombinationen hinsichtlich ihrer Energie. Das Niveau des SS-Systems aus zwei Ethenmolekülen, die sich fast auf Bindungsabstand genähert haben, erweist sich im Vergleich zu den Niveaus von SA, AS und AA als das niedrigste (s. Bild 36, linker Teil). Im Cyclobutanmolekül ist ebenfalls das Niveau mit SS-Symmetrie am niedrigsten (s. Bild 36, rechter Teil). Aus dieser Darstellung wird ersichtlich, daß in dem Maße, wie sich die Ethenmoleküle einander nähern, das SA-Niveau in der Energieskala ansteigt und zu einem antibindenden  $\sigma^*$ -Orbital im Cyclobutan wird, während sich umgekehrt das AS-Niveau dabei in ein bindendes  $\sigma$ -Niveau umwandelt.

Das im Bild 36 gezeigte Diagramm nennt man *Korrelationsdiagramm*. Die von WOODWARD und HOFFMANN vorgeschlagene Methode beinhaltet die Konstruktion von Korrelationsdiagrammen der MO-Energieniveaus von Ausgangsverbindungen und Reaktionsprodukten und ihre Analyse bezüglich der Symmetrie. Korreliert die Symmetrie der höchsten besetzten Orbitale des Reaktionsproduktes mit der Symmetrie der höchsten besetzten Orbitale der Ausgangsstoffe, dann ist eine thermische Reaktion symmetrieerlaubt, d. h., die Reaktion kann unter relativ milden Bedingungen erfolgen. Im Falle der Symmetriekorrelation des Grundzustandes des Reaktionsproduktes mit einem angeregten Zustand der Ausgangsverbindungen (dieser wird gewöhnlich photochemisch erzeugt) ist die Reaktion thermisch verboten, sie kann aber durch Bestrahlung der Reaktanten mit Licht geeigneter Wellenlänge ablaufen.

Kehren wir zu unserem Beispiel zurück. Das Korrelationsdiagramm im Bild 36 zeigt, daß das höchste besetzte Orbital des Cyclobutans der Symmetrie AS mit dem antibindenden  $\pi^*$ -Orbital AS des Systems Ethen-Ethen korreliert. Damit im Reaktionsverlauf die Orbitalsymmetrie erhalten bleibt, muß unbedingt ein  $\pi^*$ -Orbital der Ausgangsverbindung besetzt werden. Zu diesem Zweck muß man ein Ethenmolekül durch Energiezufuhr in den angeregten Zustand versetzen, was mit folgendem Elektronenübergang verbunden ist:



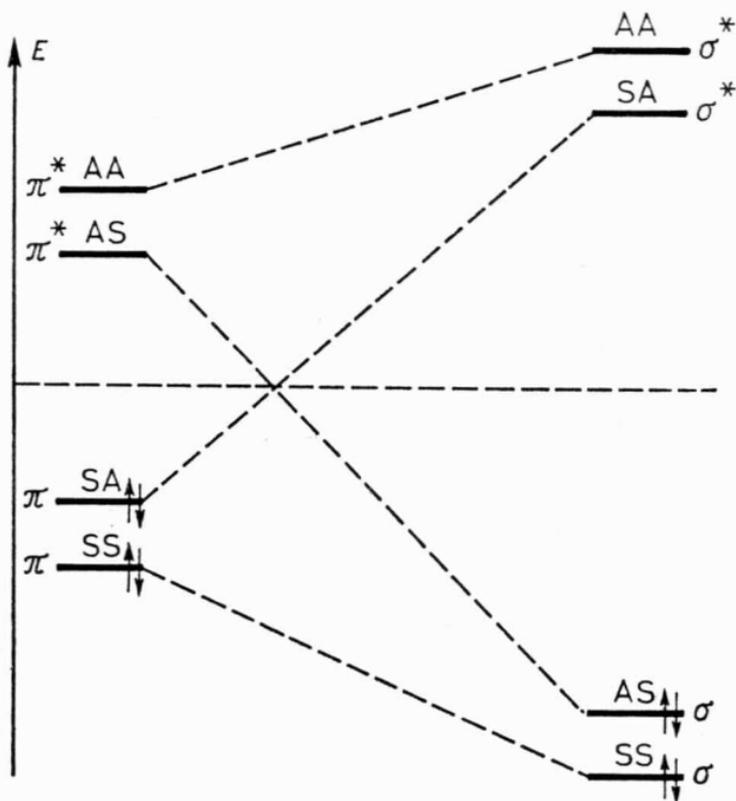


Bild 36. Korrelationsdiagramm für die Cyclodimerisierung von Ethen zu Cyclobutan

Dann können im weiteren Reaktionsverlauf die Orbitale gleicher Symmetrie (SS, AS) ineinander überführt werden. Wir kommen also zu der Schlußfolgerung, daß aus Gründen der Erhaltung der Orbitalsymmetrie die Dimerisation von Äthylen zu Cyclobutan nur photochemisch ablaufen kann.

Allgemein gelten für Cycloadditionsreaktionen, die mit der gleichen Stereochemie ablaufen wie in unserem Beispiel (die Anlagerung erfolgt bei beiden Komponenten jeweils von der gleichen Seite der  $\pi$ -Bindungsebene, d. h. »suprafacial«), die im folgenden Schema angegebenen Regeln:

erlaubt im Grundzustand (thermisch)	$4q + 2$
erlaubt im angeregten Zustand (photochemisch)	$4q$

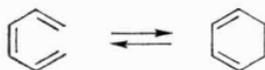
In dem von uns gewählten Beispiel der Cyclobutanbildung ist  $m = n = 2$  und  $m + n = 4 = 4q$  (mit  $q = 1$ ), was mit unserem Ergebnis, wonach die Reaktion photochemisch erlaubt, aber thermisch verboten sein muß, übereinstimmt.

Der Fall einer thermisch erlaubten Cycloaddition liegt in der großen Gruppe der bekannten *DIELS-ALDER-Reaktionen* vor ( $m = 4, n = 2; m + n = 6 = 4q + 2$  mit  $q = 1$ ).

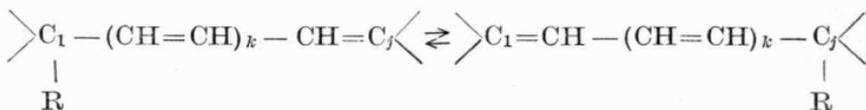
Die gleichen Gesetzmäßigkeiten gelten selbstverständlich auch für die Umkehrung der Cycloadditionsreaktionen (*Cycloreversionen*).

Zu den intra- und intermolekularen Reaktionen, die den Regeln der Orbitalsymmetrienerhaltung folgen, gehören außer den *Cycloadditionsreaktionen* die Gruppen der *elektrocyclischen*, *sigmatropen* und *cheletropen Reaktionen* und ihre jeweiligen Umkehrreaktionen.

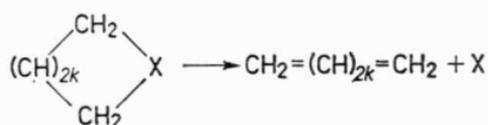
Eine elektrocyclische Reaktion ist die intramolekulare Cyclisierung eines konjugierten Polyens mit  $n$  Doppelbindungen zu einer Ringverbindung mit  $(n-1)$  Doppelbindungen, z. B.:



Sigmatrope Reaktionen nennt man die unkatalysierte intramolekulare Wanderung einer  $\sigma$ -Bindung, die einem oder mehreren  $\pi$ -Systemen benachbart ist, in eine neue Position:



Cheletrope Reaktionen schließlich sind Fragmentierungen vom Typ



bei denen die zwei  $\sigma$ -Bindungen, die von ein und demselben Atom der Gruppe X (z. B.  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{SO}$ ,  $\text{SO}_2$ ) ausgehen, gleichzeitig gelöst werden.

Die Fülle organischer Reaktionen, die von den WOODWARD-HOFFMANN-Regeln erfaßt werden, demonstriert augenfällig den Wert von Symmetriebetrachtungen auch im Reaktionsgeschehen.

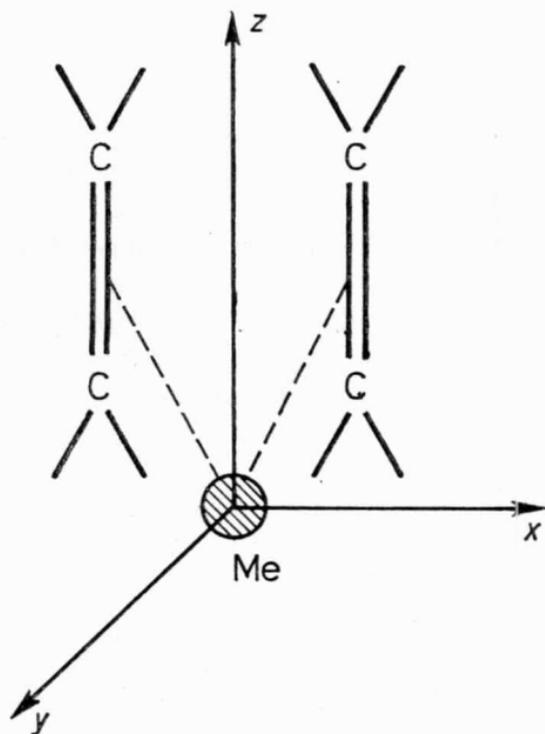


Bild 37. Geometrische Anordnung zweier Ethenmoleküle um ein Katalysator-Metallatom

## Die Katalyse kommt zur Hilfe

Viele symmetrieverbotene Reaktionen verlaufen leicht in Gegenwart von Katalysatoren, z. B. von Übergangsmetallkomplexen. Worauf gründet sich ihre Wirkung? In den letzten Jahren war vielfach die Ansicht geäußert worden, daß Katalysatoren die Symmetrie der HOMO der reagierenden Moleküle verändern. Wir wollen das am Beispiel der bereits besprochenen Bildung des Cyclobutanmoleküls aus zwei Molekülen Ethen illustrieren.

Damit diese Reaktion auch thermisch symmetrieerlaubt abläuft, muß das antibindende  $\pi^*$ -AS-Orbital des Ethensystems in geeigneter Weise mit (wenigstens) einem Elektron besetzt werden. Eine Möglichkeit, die Bestrahlung mit Licht, haben wir bereits erwähnt. Ein zweiter Weg beruht auf der Verwendung von Übergangsmetallkomplexen als Katalysatoren. Die Funktion des zentralen Metallatoms besteht darin, daß es vom  $\pi$ -SA-Orbital Elektronen abzieht und das  $\pi^*$ -AS-Orbital mit Elektronen besetzt. Dazu muß sich im Reaktionsverlauf ein intermediärer Komplex bilden, bestehend aus der Übergangsmetallverbindung und zwei Molekülen Ethen, in welchem ein Elektronenpaar vom HOMO des Ethens (d. h. vom  $\pi$ -SA-Orbital) auf ein  $d$ -AO des Metalls gleicher Symmetrie übergehen kann. In einem geeignet ausgewählten Koordinatensystem (s. Bild 37) haben folgende Orbitale gleiche Symmetrie:

Symmetrie der MO zweier Ethenmoleküle	Symmetrie der $d$ -AO des Metalls
SS	$d_z^2, d_x^2 - y^2$
SA	$d_{xy}$
AS	$d_{yz}$
AA	$d_{xz}$

Folglich werden die Elektronen vom  $\pi$ -SA-Orbital auf das  $d_{xy}$ -AO des Metalls übergehen.

Neben einem freien  $d_{xy}$ -AO muß das Metall noch ein besetztes  $d_{yz}$ -AO enthalten, damit das Metall seine Elektronen aus diesem AO in das  $\pi^*$ -AS-Orbital des Ethensystems »hinüberpumpen« kann (s. Bild 38).

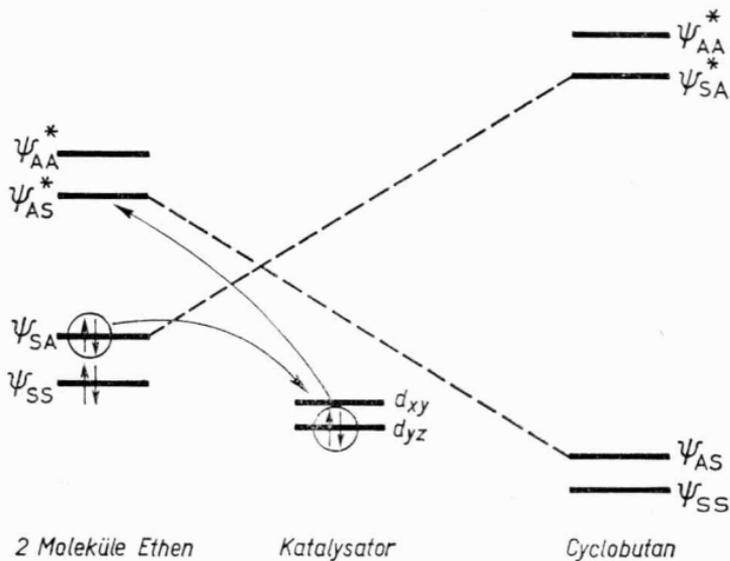


Bild 38. Korrelationsdiagramm (vereinfacht) zur Erläuterung der Wirkungsweise eines Übergangsmetallkatalysators bei der Ethen-cyclobutdimerisierung

Die obengenannten Beispiele können die ganze Vielfalt der Anwendungsmöglichkeiten der Symmetrietheorie in der chemischen Kinetik natürlich nur andeuten. Über die WOODWARD-HOFFMANN-Regeln ist die Diskussion weiter im Gange, jährlich mehren sich die Beispiele für ihre Gültigkeit. Sie gestatten nicht nur, neue Informationen über den Ablauf chemischer Reaktionen zu gewinnen, sondern sie bieten auch die Möglichkeit, seit langem bekannte Erscheinungen und Prozesse aus einer anderen Sicht zu betrachten und besser zu verstehen.

---

## 5. Ein Ausflug in die Geschichte

---

*»Die Symmetrie ist . . . . . diejenige Idee, mit deren Hilfe der Mensch im Laufe der Jahrhunderte versuchte, Ordnung, Schönheit und Vollkommenheit zu begreifen und zu schaffen.«*

H. WEYL

### 5.1. **ZIMMETPIA** und die Antike

Der bekannte sowjetische Gelehrte V. I. VERNADSKIJ hat einmal die Vermutung geäußert, daß der Begriff »Symmetrie« beim Studium lebender Materie entstanden ist. Die großen griechischen Bildhauer und Architekten verbanden mit diesem Begriff die Vorstellung von Schönheit und Harmonie. Schon zur Zeit des PYTHAGORAS (um 580 bis 500 v. u. Z.) war er geläufig, in der antiken Kunst, Philosophie und Wissenschaft lassen sich viele Beispiele dafür finden. Die Griechen verstanden die Symmetrie nicht nur als eine geometrische Eigenschaft, sondern auch als etwas Maßvolles, Proportionales und Harmonisches im Objekt, als Übereinstimmung der Teile und Gesetz ihrer Vereinigung zu einem einheitlichen Ganzen. Die Pythagoreer maßen einer Reihe von Gegensätzlichkeiten besondere Bedeutung bei, darunter auch den Gegensätzen links – rechts, Bild – Spiegelbild. Das Studium besonders dieser Gegensätze lenkte in der Folge immer wieder die Aufmerksamkeit der Wissenschaftler auf sich, und heute ist die Symmetrie ein zentrales Problem in der modernen Physik der Elementarteilchen.

Ein anderer griechischer Philosoph der Antike, PLATON

(427 bis 347 v. u. Z.), postulierte, daß die vier Elemente Erde, Wasser, Feuer und Luft, wenn sie sich in bestimmten Proportionen vereinigen, die ganze uns umgebende Welt bilden. Den vier Grundelementen schrieb PLATON eine bestimmte geometrische Form zu: Die Erde wird durch einen Kubus (Hexaeder) verkörpert, das Feuer stellt ein Tetraeder dar, Wasser ein Ikosaeder und Luft ein Oktaeder. Seitdem werden die regulären Polyeder auch als PLATONSche Körper bezeichnet.

Die griechischen Atomisten LEUKIPP (vermutlich 500 bis 440 v. u. Z.) und DEMOKRIT (um 430 bis 370 v. u. Z.) schrieben den Atomen, den kleinsten, nicht mehr teilbaren Teilchen, aus denen die Welt bestehe, neben Dimensionen, Gewicht und anderen Eigenschaften eine geometrische Form zu. Im Gegensatz zu PLATO glaubten sie jedoch, daß diese Bausteinchen des Universums unzählige Formen verschiedener Symmetrie besitzen, kugelförmig, pyramidal oder aber auch unregelmäßig geformt sein können.

Die Mathematiker der Antike haben die Polygone und Polyeder, besonders aber die fünf PLATONSchen Körper immer wieder gründlich studiert.

Und so entwickelte sich die Symmetriellehre seit den Anfängen der Wissenschaft zunächst unabhängig in drei Richtungen – in der Philosophie, Naturwissenschaft und Mathematik. Wir werden im weiteren nur die beiden letztgenannten Entwicklungslinien verfolgen.

## 5.2. Das Vermächtnis des EVARISTE GALOIS

Ein »Auserwählter der Götter«

Ungefähr 100 Jahre benötigte die Gruppentheorie, um in die mathematischen Traktate aufgenommen zu werden, von JOSEPH LOUIS LAGRANGE, der sie intuitiv zur Lösung algebraischer Gleichungen angewandt hatte (1771), über die Arbeiten des Italieners PAOLO RUFFINI (1799), des Norwegers NILS HENRIK

ABEL (1824) bis hin zu den Abhandlungen des großen französischen Mathematikers EVARISTE GALOIS, der auch den Begriff »Gruppe« eingeführt hat.

Das von Schwierigkeiten und Entbehrungen erfüllte Leben GALOIS' (1811 bis 1832) endete jäh und tragisch durch ein Duell im Alter von 21 Jahren. Am Vorabend des Duells schrieb GALOIS einem seiner Freunde über die Ergebnisse seiner mathematischen Untersuchungen. Der Brief schloß mit den Worten: »Du bittest öffentlich JACOBI oder GAUSS um ein Gutachten, nicht über die Gültigkeit, sondern über die Bedeutung dieser Theoreme. Danach, so hoffe ich, finden sich auch Leute, die diesen ganzen Galimathias dechiffrieren werden.«

Dieser »Galimathias« enthielt die Grundlage der modernen Algebra. Aber der Brief GALOIS' erreichte offensichtlich weder GAUSS noch JACOBI. Viele Jahre später entdeckte ihn der französische Mathematiker CAMILLE JORDAN im Archiv von AGUSTE CAUCHY, einem anderen hervorragenden Mathematiker des 19. Jahrhunderts. JORDAN erkannte sofort die Bedeutung des von ihm gefundenen Dokuments.

### Das Erlanger Programm

In den 70er Jahren des vergangenen Jahrhunderts war die Mathematik zu einem gewaltigen Gebäude herangewachsen, deren Teile jedoch isoliert, nicht durch allgemeine Ideen miteinander verbunden waren, so daß nur wenige Mathematiker gleichzeitig auf mehreren Gebieten ihrer Wissenschaft arbeiten konnten. (Das Problem der Spezialisierung ist – wie man sieht – kein Kind des 20. Jahrhunderts.) Diese Situation weckte andererseits das Bedürfnis und förderte Bestrebungen, nach solchen Prinzipien und Theorien zu suchen, die den Zustand der Isolierung beenden und die Zersplitterung der Teilbereiche der Mathematik aufheben konnten.

Eine dieser einigenden Theorien war die Gruppentheorie, deren Entwicklung in den letzten drei Jahrzehnten des 19. Jahrhunderts hauptsächlich mit dem Namen des großen deutschen Mathematikers FELIX KLEIN und des norwegischen Mathema-

tikers MARIUS SOPHUS LIE verbunden ist. Beide begegneten 1870 C. JORDAN, der sie auf die Arbeiten von GALOIS aufmerksam machte, und seit dieser Zeit rückte die Gruppentheorie in den Mittelpunkt ihres Schaffens. KLEIN beschäftigte sich im wesentlichen mit den endlichen, LIE mit den unendlichen Gruppen.

Etwas früher, 1854, hatte der englische Mathematiker ARTHUR CAYLEY einige wichtige Eigenschaften endlicher Gruppen gefunden. Er war außerdem einer der Väter der Matrizenrechnung, ohne die eine Weiterentwicklung der Gruppentheorie nicht möglich gewesen wäre.

1872 wurde F. KLEIN Professor an der Universität Erlangen. In seiner Antrittsvorlesung erläuterte er die Bedeutung des Gruppenbegriffes für die Mathematik und besonders für die Geometrie. Gewöhnlich verstand man unter der Symmetriegruppe irgendeiner geometrischen Figur die Menge aller ihrer Kongruenzoperationen. KLEIN gründete seine Symmetrieauffassungen nicht mehr auf die Klassifizierung geometrischer Objekte, sondern auf die Klassifizierung der Geometrien selbst, die im vergangenen Jahrhundert an die Stelle der einheitlichen (und – wie es lange Zeit schien – einzigen) klassischen Geometrie des EUKLID getreten waren. Diese Vorlesung von KLEIN, die in die Geschichte der Wissenschaft als »Erlanger Programm« eingegangen ist, übte einen großen Einfluß aus auf die Entwicklung der Mathematik und der theoretischen Physik in den darauffolgenden Jahrzehnten.

Doch wenden wir uns nun den chemischen Aspekten der Symmetrie zu.

### 5.3. Nichteuklidische Geometrien und die Chemie

#### Die ungewöhnliche Symmetrie des Wasserstoffatoms

In dieser Broschüre wie auch in der Mehrzahl der Monographien, in denen die Anwendung der Gruppentheorie in der Quantenchemie behandelt wird, wird die Symmetrietransformation als ein Sonderfall der geometrischen Transformationen im drei-

dimensionalen Raum dargestellt. Es gibt jedoch Systeme, für die die geometrischen Transformationen (Drehungen, Spiegelungen usw.) allein nicht ausreichen, um alle ihre Eigenschaften erklären zu können. Ein Beispiel für ein solches System ist das Wasserstoffatom.

Bekanntlich kann der Zustand des Elektrons im Wasserstoffatom durch vier Quantenzahlen beschrieben werden: die Hauptquantenzahl  $n$ , die Nebenquantenzahl  $l$ , die Magnetquantenzahl  $m$  und die Spinquantenzahl  $m_s$ . Die Energie des Elektrons hängt jedoch nur von der Hauptquantenzahl  $n$  ab:

$$E_n = - \frac{13,6}{n^2} (\text{eV}).$$

Folglich muß bezüglich der restlichen drei Quantenzahlen eine Entartung vorliegen. Aber wodurch wird diese verursacht? Im Abschnitt 2. hatten wir bereits erwähnt, daß der Grad der Entartung der Energieniveaus von der Symmetrie des jeweiligen Systems abhängt. Die Punktgruppe des Wasserstoffatoms ist die unendliche Gruppe  $\mathbf{K}_n$ , d. h., bei beliebigen Drehungen oder anderen Symmetrioperationen im dreidimensionalen Raum bleiben die SCHRÖDINGER-Gleichung und die durch sie bestimmte Struktur der Energieniveaus unverändert, sie sind »invariant«, wie es in der Fachsprache heißt. Die Kugelgestalt des Wasserstoffatoms bewirkt, daß die Energieniveaus nicht von der Magnetquantenzahl  $m$  abhängen. Das wurde schon 1925/26, also in den Gründerjahren der Quantenmechanik festgestellt. Warum aber die Energie nicht wenigstens von  $l$  abhängt, blieb vorerst ein Rätsel. Nach den allgemeinen Symmetrievorstellungen mußte man annehmen, daß diese Unabhängigkeit ebenfalls durch eine bestimmte Gruppe von Symmetrietransformationen erklärt werden kann, die Frage war nur, von welcher.

Die Antwort darauf fand 1935 der sowjetische Physiker V. A. Fock. Er konnte zeigen, daß die vollständige Symmetriegruppe des Wasserstoffatoms, die alle seine Eigenschaften einschließlich der Entartung in bezug auf  $l$  erklärt, identisch ist mit der Gruppe der Drehungen einer vierdimensionalen (!) Kugel ( $\mathbf{K}(4)$ ), die zusätzlich zu den rein geometrischen Transformationen noch Symmetrietransformationen eines allgemeinen, abstrakteren und deshalb weniger anschaulichen Typs enthält.

## Der Fock'sche Raum

Um die Theorie des Wasserstoffatoms mit der Symmetrie einer vierdimensionalen Kugel verbinden zu können, schrieb Fock die Schrödinger-Gleichung nicht mit den üblichen räumlichen Koordinaten  $x, y, z$ , sondern mit speziellen, von ihm eingeführten Koordinaten, die von den Komponenten des Elektronenimpulses  $p_x, p_y$  und  $p_z$  abhängen. Fock überschrieb seinen Artikel »Das Wasserstoffatom und die nichteuklidische Geometrie«. Der von Fock eingeführte abstrakte »Impulsraum« hat Riemannsche Geometrie, wenn das Elektron mit dem Kern verbunden und seine Energie gequantelt ist. Wird aber das Elektron vom Kern getrennt und kann seine Energie einen beliebigen Wert annehmen, dann unterliegt der Raum den Gesetzen der Lobachevskijschen Geometrie. Beide Geometrien sind von der klassischen euklidischen verschieden.<sup>1)</sup>

Die Gruppen, die es ermöglichen, die verborgene Symmetrie eines Systems wie z. B. des Wasserstoffatoms aufzudecken, sind mathematisch sehr kompliziert. Die Elemente dieser Symmetriegruppen sind nicht die üblichen Symmetrioperationen, die wir in den ersten beiden Abschnitten kennengelernt haben, sondern lineare Transformationen in einem  $n$ -dimensionalen Raum.

## Die Symmetrie des Periodensystems

In den letzten Jahren sind bei der Analyse des Periodensystems u. a. von sowjetischen Wissenschaftlern gruppentheoretische Methoden angewandt worden.

Die Atome der chemischen Elemente kann man als verschiedene »Zustände« eines atomaren Systems auffassen. Die Gruppentheorie erlaubt nun, die chemischen Elemente zu bestimm-

---

<sup>1)</sup> Über nichteuklidische Geometrien und ihre Begründer kann der Leser im Buch von A. Livanova: Drei Schicksale. Das Verstehen der Welt (russ.). Moskau: Verlag Znanie 1969, nachlesen. Weiterhin sei auf die »Biographien bedeutender Mathematiker« (Herausgeber: H. Wussing und W. Arnold, Volk und Wissen Volkseigener Verlag, Berlin 1975) hingewiesen.

ten Gesamteinheiten (sogenannten Multipletts) zusammenzustellen. Die Elemente, die zu ein und demselben Multiplett gehören, besitzen irgendwelche gemeinsame oder ähnliche Eigenschaften. Jedem Multiplett entspricht eine bestimmte  $D_{ir}$ . Das erinnert uns an die bekannte Klassifizierung der Energieniveaus nach der  $D_{ir}$  der Punktgruppe eines Moleküls: Die Gesamtheit der  $f$ -Elemente entspricht einem  $f$ -fach entarteten Energieniveau. So kann man die Elemente in die uns vertrauten Gruppen und Perioden des MENDELEEVschen Systems gliedern, man kann aber z. B. auch jene Elemente selektieren, bei denen die Summe der Haupt- und Nebenquantenzahl  $n + l$  der Valenzelektronen gerade (oder ungerade) ist.

Die unendlichen Gruppen, die seinerzeit M. S. LIE untersucht hat, finden heute in der modernen Physik und hier besonders bei der Klassifizierung der Elementarteilchen breite Anwendung und haben wesentlichen Anteil an den auf diesem Gebiet erzielten Fortschritten. Sowohl die Klassifizierung der Elementarteilchen als auch das Periodensystem stützen sich nach den modernen Vorstellungen auf ein und dasselbe mathematische Fundament; denn eine jegliche wissenschaftliche Klassifizierung führt letzten Endes zur Aufdeckung der Symmetrieeigenschaften der klassifizierten Objekte. Auch wenn ein Wissenschaftler zunächst die Methoden der Gruppentheorie nicht bewußt anwendet (wie z. B. MENDELEEV), früher oder später erhält die Klassifizierung eine gruppentheoretische Begründung. Jede Klassifizierung ist immer eine Gruppierung von Objekten nach allgemeinen Eigenschaften oder Strukturen und berücksichtigt die Erhaltung der Allgemeinheit bei irgendwelchen Veränderungen – seien es nun geometrische Transformationen oder der Übergang von einem chemischen Element zum anderen, wie z. B. von Li zu Na und weiter zu K, Rb, Cs und Fr.

## Ein Blick in die Zukunft

Gruppentheoretische Methoden wurden in der Strukturtheorie der Moleküle, bei der Klassifizierung und Aufspaltung von Energieniveaus, der Aufstellung von Auswahlregeln usw. ange-

wendet. Bisher wurden dazu – ausgehend von der Struktur des Kernpolyeders – vergleichsweise einfache Punktgruppen herangezogen. Aber 1966 gelang den sowjetischen Physikern S. P. ALLILUEV und A. V. MATVEENKO der Nachweis, daß das Molekülion des Wasserstoffs  $H_2^+$  ebenfalls eine höhere Symmetrie als die rein geometrische ( $D_{\infty h}$ ) aufweist. Vielleicht gestattet die Berücksichtigung höherer Symmetrien schon in naher Zukunft, neue wichtige Informationen über Struktur und Eigenschaften der Moleküle zu erhalten.

#### 5.4. Der Symmetriebegriff in der Naturwissenschaft

Zu den ersten symmetrischen Objekten, die die Aufmerksamkeit der Menschen erregten, gehören zweifellos die Kristalle, die – nach einem Ausspruch des russischen Kristallographen E. S. FEDOROV – »durch ihre Symmetrie glänzen«. Das Studium der Kristalle führte über die Entdeckung der Symmetrieachsen und -ebenen schließlich zum Verständnis dessen, welche Symmetrien in der unbelebten Natur möglich sind. Und obwohl die Beschreibung von kristallinen Körpern den Rahmen dieser Broschüre sprengen würde, wollen wir hier kurz über einige wichtige Ereignisse und Daten in der Geschichte der Kristallographie berichten.<sup>1)</sup>

##### Das Neujahrsgeschenk des Johannes KEPLER

1611 erschien in Deutschland ein Buch des deutschen Astronomen Johannes KEPLER mit dem Titel »Ein Neujahrsgeschenk oder Über den sechseckigen Schnee«, vermutlich die erste Abhandlung über Kristallographie. In origineller, halb scherzhafter Form erzählt KEPLER darin, wie er auf dem Wege zu einem königlichen Rat, dem er ein Geschenk überbringen mußte, ins Nachdenken verfiel und welche Überlegungen ihn bewegten.

---

<sup>1)</sup> Mehr zu diesem Thema findet man in der Broschüre »Vom Molekül zum Kristall« (s. Fußnote S. 22).

Das Büchlein enthält eine Vielzahl genialer Vermutungen über die Struktur der Kristalle. Vor allem interessierte es KEPLER, warum nicht fünf- oder siebeneckige Schneeflocken, sondern immer nur sechseckige fallen. In die heutige Fachsprache übersetzt, lautet seine Fragestellung: Warum fehlen in der unbelebten Natur Symmetrieachsen fünfter oder siebenter Ordnung? In allgemeingültiger Form wurde diese Frage erst reichlich 200 Jahre später durch den französischen Kristallographen AUGUSTE BRAVAIS gelöst. Außerdem enthält das KEPLERSCHE Buch erste Vorstellungen über die verschiedenen Möglichkeiten der dichten Anordnung (»Packung«) von Teilchen, aus denen ein Kristall zusammengesetzt ist. Der Gelehrte stellte erstmals die Konstanz des Winkels zwischen den einzelnen Strahlen der Schneeflocken fest (er beträgt  $60^\circ$ ).

Die Kristallographie wird zur Wissenschaft

1669 hatte der dänische Gelehrte NILS STENSEN (latinisiert NIKOLAUS STENO) das Gesetz von der Winkelkonstanz der Kristallflächen aufgestellt. Eigentlich hatte STENSEN dieses Gesetz nur am Bergkristall als einzigem Beispiel abgeleitet und seine Gültigkeit bewiesen. Die Formulierung des Gesetzes selbst erschien auch nicht im Hauptteil der Abhandlung, sondern lediglich im Anhang als Untertext zu den Abbildungen. Das hatte zur Folge, daß STENSENS Zeitgenossen diesem Gesetz zunächst keine Beachtung schenkten und es später mehrmals neu entdeckt wurde. Eine letzte klare Formulierung stammt von dem französischen Kristallographen JEAN BATISTE LOUIS ROME DE LILLE (1736 bis 1790).

Die nächste wesentliche Entdeckung, das Gesetz der konstanten Zahlen, ist mit dem Namen eines anderen französischen Gelehrten, RENE JUST HAÜY (1743 bis 1822), verbunden. Danach kann die räumliche Lage einer beliebigen Kristallfläche durch drei ganze Zahlen eindeutig beschrieben werden.

Diese Entdeckung hatte starken Einfluß auf die Arbeiten des englischen Forschers JOHN DALTON (1788 bis 1844), der in den Jahren 1802 bis 1808 das Gesetz der multiplen Proportionen in

der Chemie formulierte. DALTON weilte eine Zeitlang in Paris und hörte dort Vorlesungen bei HAÜY.

DALTON nahm an, daß die Atome in chemischen Verbindungen symmetrisch angeordnet sein müssen.

Unter den Chemikern und anderen Naturwissenschaftlern hielt sich lange die Meinung, daß in der Natur ein Gesetz der maximalen Symmetrie walten müsse. Oft genug half diese Überzeugung, die richtige Molekülgeometrie zu finden. Wir wissen heute, daß es ein solches Gesetz nicht gibt, wohl aber Gesetze, die die Struktursymmetrie einer Verbindung mit ihrer Elektronenstruktur, ihren Eigenschaften verknüpft, und daß zur Charakteristik jeder Erscheinung Elemente der Symmetrie gehören. Doch zu Beginn des vergangenen Jahrhunderts lag diese Erkenntnis noch in weiter Ferne. Die einfache geometrische Symmetrie wurde zur damaligen Zeit nur mit Hilfe von Symmetrieebenen als einzigem bekanntem Symmetrieelement beschrieben. Symmetrieachsen wurden erst 1809 von dem deutschen Gelehrten C. S. WEISS (1780 bis 1856) eingeführt.

WEISS hatte frühzeitig die Überlegenheit der exakten mathematischen Kristallographie von HAÜY über die traditionelle verbale Beschreibung von Kristallen erkannt. Seine Lehre stützte sich auf den Begriff der Symmetrieachse, und obwohl sie – genau genommen – keine Symmetrieachse im heutigen Sinne war, so lag die Erkenntnis von der Existenz der verschiedenen Kristallsymmetrieklassen doch greifbar nahe. 1815 führte WEISS den Begriff der Kristall-Systeme ein. Damit war ein erster Schritt getan zur Klassifizierung kristalliner Körper nach ihrer Symmetrie.

### Die magische Zahl der Kristallographie

1820 erschien im deutschen »Physikalischen Wörterbuch« ein Artikel von HESSEL (1796 bis 1872) unter der kurzen Überschrift »Kristall«. Das war eine vorzügliche und tiefeschürfende Untersuchung, in der erstmals eine Klassifizierung der geometrischen Figuren nach ihrer Zugehörigkeit zu einer der Punktgruppen gegeben wurde. HESSEL klassifizierte nicht nur die

Kristalle, sondern er behandelte darin auch die Polyeder, und daher war seine Arbeit auch für die Geometrie von Bedeutung. Er konnte zeigen, daß in kristallinen Polyedern 32 Symmetriearten möglich sind, d. h., daß sich die Mannigfaltigkeit in der Welt der Kristalle, ihr ungeheurer Formenreichtum auf 32 kristallographische Punktgruppen verteilt. Leider fand seine Arbeit nicht die verdiente Anerkennung seiner Zeitgenossen, und erst viele Jahre später, nach seinem Tode, erinnerte man sich an ihn.

1869 wurden die 32 Punktgruppen der Kristalle durch den russischen Gelehrten A. V. GADOLINI von neuem entdeckt. Ihm wurde dafür der LOMONOSSOV-Preis der Akademie der Wissenschaften verliehen.

Einen großen Triumph der geometrischen Kristallographie bedeutete 1890/91 die Entdeckung der 230 Symmetrieraumgruppen. Sie erfolgte unabhängig und fast gleichzeitig durch den russischen Kristallographen E. C. FEDOROV (auf geometrischem Wege) und durch den deutschen Mathematiker A. SCHÖNFLIES (auf der Grundlage der Gruppentheorie).

Damit hatte die Symmetrielehre in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts ihren festen Platz in der Kristallographie gefunden und begann nun in die Welt der Moleküle einzudringen. LOUIS PASTEUR (1822 bis 1895), der berühmte französische Chemiker und Naturforscher, erkannte als erster die Notwendigkeit, die Symmetrie zur Erklärung von Moleküleigenschaften heranzuziehen.

## Das Rätsel des Weinsteins

Die erste Arbeit PASTEURS, die den optischen Eigenschaften organischer Verbindungen gewidmet war, erschien 1848. Das Phänomen der optischen Aktivität wurde allerdings wesentlich früher (1815 bis 1817) durch den französischen Gelehrten BIOT entdeckt. Sie beruht darauf, daß sich die Ebene linear polarisierten Lichtes (d. h. die Richtung des Vektors des elektrischen Feldes, der senkrecht zur Fortpflanzungsrichtung schwingt) beim Durchgang durch bestimmte Stoffe ändern kann. So hatte

der deutsche Chemiker A. MITSCHERLICH gefunden, daß das Natriumammoniumsalz der Weinsäure die Polarisationssebene des Lichtes nach rechts (im Uhrzeigersinn, Symbol (+)) dreht, während analoge Salze der Traubensäure die Polarisationssebene nicht drehen. Als PASTEUR die MITSCHERLICH'Schen Ergebnisse überprüfte, entdeckte er, daß die Kristalle der Salze der Traubensäure in zwei spiegelbildlichen Formen auftreten, von denen eine in Lösung eine Rechtsdrehung (wie auch die natürliche Weinsäure), die andere eine Linksdrehung (entgegen dem Uhrzeigersinn, Symbol (-)) zeigt. MITSCHERLICH hatte – ohne es zu wissen – ein Gemisch aus gleichen Teilen rechts- und linksdrehender Form, ein racemisches Konglomerat, untersucht und daher die Traubensäure für optisch inaktiv gehalten.

Wie jede bedeutende Entdeckung in der Wissenschaft, so warf auch die Arbeit PASTEURS mehr Fragen auf, als sie Antworten gab. Die Kernfrage lautete: Was ist die Ursache dafür, daß die einen Moleküle optisch aktiv sind, die anderen nicht?

### Dissymmetrie schafft Erscheinung

Ungefähr 10 Jahre benötigte PASTEUR, um eine Antwort zu finden. Die optische Aktivität einer Verbindung, so schlußfolgerte er, hängt von der räumlichen »Dissymmetrie« ihrer Moleküle ab. Ein Molekül ist immer dann optisch aktiv, wenn seine Struktur nicht mit dem Spiegelbild zur Deckung gebracht werden kann. Die Dissymmetrie kann folgende Ursachen haben: Das Molekül besitzt entweder spiralförmige Struktur (und hat die Symmetrie eines Schneckengehäuses oder in der Formulierung PASTEURS: »... die Atome können so angeordnet sein, daß sie den Windungen der rechten Ohrmuschel folgen«...), oder die Atome besetzen die Ecken eines nicht regulären, d. h. verzerrten Tetraeders.

Dieses »Entweder – Oder« begründete zwei Richtungen der Theorie der optischen Aktivität. Das »Entweder« wurde zur Grundlage einer physikalischen Theorie, die von dem deutschen Physiker P. DRUDE aufgestellt wurde. Das »Oder« stimulierte die Entwicklung der Stereochemie, deren Grundstein schon

durch die Arbeiten des französischen Chemikers J. A. LE BEL und des Holländers J. H. VAN'T HOFF gelegt worden war.

PASTEUR schrieb: »Das Weltall ist ein dissymmetrisches Ensemble. Ich glaube, daß das Leben in der Form, wie wir es kennen, eine Funktion der Dissymmetrie der Welt . . . ist.«

### Asymmetrisch substituierte Atome

Die Grundgedanken der stereochemischen Theorie von VAN'T HOFF und LE BEL lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Das Kohlenstoffatom ist vierbindig. Seine vier Valenzen sind in die Ecken eines Tetraeders gerichtet, in dessen Zentrum sich das Kohlenstoffatom befindet.
2. Wenn die vier Valenzen des Kohlenstoffatoms mit vier verschiedenen einbindigen Gruppen abgesättigt sind, kann man zwei verschiedene Tetraeder erhalten, die sich zueinander wie Bild und Spiegelbild verhalten und nicht zur Deckung gebracht werden können.
3. Jede organische Verbindung, die in Lösung eine Drehung der Ebene polarisierten Lichtes hervorruft, besitzt wenigstens ein »asymmetrisches«<sup>1)</sup> Kohlenstoffatom.
4. Die aus optisch aktiven Verbindungen hergestellten Derivate verlieren die Eigenschaft der optischen Aktivität, wenn im Ergebnis chemischer Umwandlungen die Asymmetrie bei allen Kohlenstoffatomen aufgehoben wird.

VAN'T HOFF und LE BEL bezogen sich in allen Leitsätzen ihrer Theorie auf Kohlenstoffverbindungen. Aber schon 1875, ein Jahr nach ihrer Veröffentlichung, wandte sich einer der Professoren der Utrechter Universität an VAN'T HOFF mit einem offenen Brief, in dem er nachwies, daß die Schlußfolgerungen der stereochemischen Theorie ebenfalls für die entsprechenden Verbindungen anderer Elemente gelten müssen. Ähnlich äußerten sich auch andere Wissenschaftler.

---

<sup>1)</sup> VAN'T HOFF bezeichnete diejenigen Kohlenstoffatome als »asymmetrisch«, die mit vier verschiedenen Substituenten verbunden sind.

Die ersten von VAN'T HOFF entwickelten stereochemischen Modelle von Stickstoffverbindungen, z. B. von Ammoniumchlorid ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), haben sich in der Folgezeit nicht bewährt.

1890 erschien eine Untersuchung von A. HANTZSCH<sup>1)</sup> und A. WERNER<sup>2)</sup>, die der räumlichen Lage der Atome in stickstoffhaltigen Molekülen gewidmet war. Sie kamen darin zu dem Ergebnis, daß die drei Valenzen des Stickstoffatoms in Verbindungen, die sich vom Ammoniak ableiten, in die Ecken eines gestauchten Tetraeders gerichtet sind, dessen vierte Ecke das Stickstoffatom selbst einnimmt. Dieses Modell läßt sich aus dem Tetraedermodell des Kohlenstoffatoms ableiten, indem man einfach die vierte Valenz wegläßt. Später konnte gezeigt werden, daß Ammoniumsalze vom Typ  $[\text{N}^+\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4] \text{X}^-$  mit einem asymmetrisch substituierten Stickstoffatom tatsächlich optisch aktiv sind, womit umgekehrt die tetraedrische Konfiguration der Ammoniumionen bewiesen war.

Das Tetraedermodell wird heute auch für Amine verwendet, nur daß die Rolle des vierten Substituenten das freie Elektronenpaar übernimmt (s. Abschnitt 3.1.). Daß Amine mit drei verschiedenen Substituenten am Stickstoff trotz ihrer asymmetrischen Konfiguration keine optische Aktivität zeigen, beruht darauf, daß sich die beiden spiegelbildlichen Formen unter den experimentellen Bedingungen rasch ineinander umwandeln (pyramidale Inversion). Um optisch aktiv zu sein, müssen daher alle Verbindungen, besonders solche mit freien Elektronenpaaren am asymmetrisch substituierten Elementatom, über die nötige Konfigurationsstabilität verfügen.

Schon um die Jahrhundertwende wurden stereochemische Untersuchungen auch auf Schwefel-, Selen-, Blei-, Silicium- und Phosphorverbindungen ausgedehnt. 1893 schrieb A. WERNER: »Neben der Stereochemie der Kohlenstoff- und Stickstoffver-

---

<sup>1)</sup> ARTHUR RUDOLPH HANTZSCH (1857 bis 1935) – deutscher Chemiker. Bekannt durch seine Untersuchungen an Stickstoffverbindungen.

<sup>2)</sup> ALFRED WERNER (1866 bis 1919) – schweizer Chemiker. Begründer der Koordinationstheorie und der Stereochemie von Stickstoffverbindungen. Nobelpreisträger für Chemie (1913).

bindungen entwickelt sich jetzt die Stereochemie von Verbindungen des Kobalts und des Platins. « Das war der Anfang der von ihm begründeten Koordinationstheorie. WERNER verwandte die stereochemischen Vorstellungen zur Erklärung der Eigenschaften von Komplexverbindungen. Dabei erweiterte sich zwangsläufig der Kreis der Symmetrietypen, und man begann, oktaedrische – z. B.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  – und quadratische – z. B.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  – zu untersuchen. Eines der wichtigsten Ergebnisse der WERNERSchen Theorie war die richtige Vorhersage der geometrischen und der optischen Isomerie von Komplexverbindungen.

### Einige Präzisierungen

1905 erfuhr die Theorie der optischen Aktivität eine wesentliche Erweiterung durch den deutschen Physiker WOLDEMAR VOIGT. Er formulierte für das Auftreten der optischen Aktivität die Bedingung, wonach das Molekül kein Symmetrieelement zweiter Art, d. h. weder ein Inversionszentrum, eine Symmetrieebene oder eine Drehspiegelachse besitzen darf.

Eine Drehspiegelung läßt sich allgemein durch  $S_n = C_n \sigma_h$  beschreiben. Für  $n = 1$  ist  $S_1 = C_1 \sigma_h$  und, mit  $C_1 = E$ ,  $S_1 = E \sigma_h = \sigma_h$ . Eine Drehspiegelachse erster Ordnung ist einer Symmetrieachse äquivalent. Berücksichtigt man noch, daß eine Drehspiegelachse zweiter Ordnung einem Inversionszentrum entspricht ( $S_2 \triangleq i$ , s. Abschn. 1.3.), so würde es vom mathematischen Standpunkt vollauf genügen, das Fehlen einer Drehspiegelachse beliebiger Ordnung zu fordern, da diese Bedingung die beiden anderen Symmetrieelemente einschließt.

Aus der Tabelle 3 (S. 31) können wir entnehmen, daß in den Punktgruppen  $D_n$ ,  $C_n$  und  $C_1$  die Symmetrieelemente  $S_{2n}$ ,  $\sigma$  und  $i$  völlig fehlen. Optisch aktive Moleküle müssen daher einer dieser drei Symmetriegruppen angehören.

In den letzten Jahrzehnten wurde die Stereochemie durch eine Reihe neuer Begriffe bereichert, von denen hier nur die *Chiralität* genannt sei.

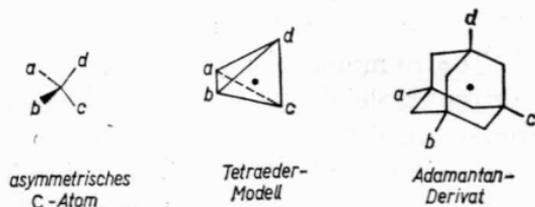
Chiralität bedeutet soviel wie Händigkeit. Dieser Terminus

wurde erstmals 1884 in einem Vortrag von Lord KELVIN eingeführt und 1904 publiziert, geriet aber zunächst in Vergessenheit. Erst 1957 wurde er von L. L. WHYTE wieder aufgegriffen und hat seitdem den synonym verwendeten Ausdruck Dissymmetrie verdrängt. Jedes Molekül, das nicht mit seinem Spiegelbild zur Deckung gebracht werden kann, ist chiral. Zwei Stereoisomere, die sich solcherart zueinander wie Bild und Spiegelbild verhalten, nennt man Enantiomere oder optische Antipoden. Moleküle mit kongruenten Spiegelbildern sind achiral. Alle Stereoisomeren, die keine Enantiomeren sind, sind Diastereomere.

Enantiomere sind stets chiral. Chiralität ist somit die allgemeinste Bedingung für das Vorliegen von Enantiomeren, sie ist notwendig und hinreichend. Chirale Moleküle können noch Symmetrieelemente erster Art, d. h.  $n$ -zählige Drehachsen besitzen (Punktgruppen  $C_n$ ,  $D_n$ ). So ist z. B. das 1.3-Dichlorallen mit einer  $C_2$ -Achse (s. Bild 6, S. 23) chiral. Dagegen besitzen asymmetrische Moleküle keinerlei Symmetrieelemente (Punktgruppe  $C_1$ ). Asymmetrie ist eine hinreichende, aber nicht notwendige Bedingung für optische Aktivität.

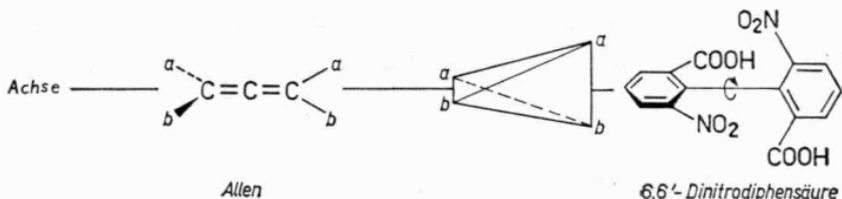
Man unterscheidet zwischen zentraler, axialer und planarer Chiralität.

Ein Chiralitätszentrum ist gewöhnlich ein asymmetrisch substituiertes Atom, das, wenn es vierbindig ist, durch ein regelmäßiges, mit vier achiralen Liganden besetztes Tetraeder dargestellt werden kann. Es muß aber nicht immer mit einem Atom zusammenfallen. Das Molekülzentrum eines Adamantan-Derivates, in dem alle vier tertiären Atome durch verschiedene Liganden substituiert sind, ist ebenfalls ein Chiralitätszentrum.

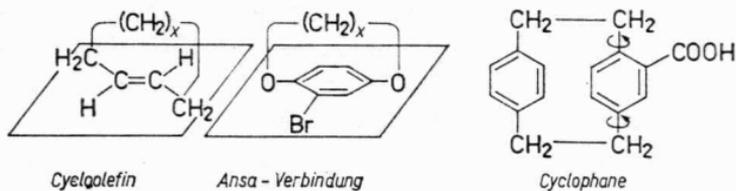


Eine Chiralitätsachse erhält man, wenn man ein in einer Dimension gestrecktes Tetraeder mit vier verschiedenen oder paar-

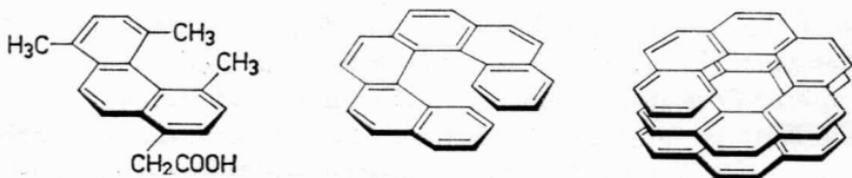
weise ungleichen Liganden pro Achsende besetzt. Bekannte Verbindungsklassen mit Chiralitätsachse sind Allene, Spirane und Diaryle, bei denen die Drehung um die Einfachbindung durch sperrige Substituenten behindert ist (Atropisomerie).



Die Ebenen von ungesättigten oder aromatischen Systemen, die nicht zugleich Symmetrieebenen des Moleküls sind, sind Chiralitätsebenen. Hierzu gehören trans-Cycloolefine, Ansa-Verbindungen (ansa bedeutet Henkel) und Cyclophane.



Ein Sonderfall der Chiralität ist die Helizität. Sie läßt sich am besten durch den Vergleich mit einer Schraube definieren. Rechts- und linksgängige Helizes sind Enantiomere. Helizität zeigen vor allem die Sekundärstrukturen von Biopolymeren wie Polysaccharide, Polypeptide, Proteine und Nucleinsäure ( $\alpha$ -Helix, Doppelhelix), aber auch Phenanthren-Derivate und die sogenannten Helizene (gewinkelt kondensierte aromatische Kohlenwasserstoffe), in denen die aromatischen Ringe wegen raumfüllender Nachbargruppen helixartig aus ihrer Ebene herausgedrängt sind:

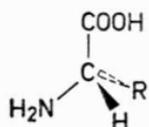


In den Jahren 1956 bis 1966 wurde von den englischen Chemikern R. S. CAHN, Sir CHRISTOPHER, K. INGOLD und dem schweizer Chemiker V. PRELOG ein System zur Spezifikation der molekularen Chiralität entwickelt. Es besteht aus einigen in sich abgeschlossenen Regeln, die universell anwendbar sind und es gestatten, alle Chiralitätselemente eines Moleküls eindeutig und ohne Bezug auf eine Referenzverbindung zu beschreiben.

Die Natur wählt aus

Von den zahlreichen, in der Regel chiralen Naturstoffen kommt oft nur ein Enantiomer, die rechts- oder die linksdrehende Form, natürlich vor. Die optischen Antipoden der Naturstoffe können sich beträchtlich in ihren biochemischen Eigenschaften unterscheiden. So z. B. ist das natürlich vorkommende  $\alpha$ -Aminosäureamid (–)-Asparagin geschmacklos, während das (+)-Enantiomer süß schmeckt. Von den beiden Antipoden des Nikotins ist die natürlich vorkommende linksdrehende Form wesentlich giftiger als die andere, das natürliche Stereoisomere des Adrenalins zeigt die bekannten physiologischen Wirkungen dieses Nebennierenrindenhormons wesentlich ausgeprägter usw.

Die natürlichen  $\alpha$ -Aminosäuren  $\text{RCH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ , die Bausteine der Eiweiße, haben am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom alle die gleiche absolute asymmetrische Anordnung:



Die genauen Ursachen für diese einseitige Auswahl der Natur sind derzeit noch unbekannt, sie dürften aber ganz sicher mit der Entwicklungsgeschichte und der Entstehung des Lebens auf unserer Erde zusammenhängen. Ob nun die Rotation der Erde, die Katalyse an bestimmten Kristalloberflächen, durch polarisiertes Licht ausgelöste photochemische Reaktionen oder andere

chirale Einflüsse bei den ersten absolut asymmetrischen Synthesen von Naturstoffen und ihren molekularen Vorstufen mitgewirkt haben, auf diese Frage stehen die Antworten vorerst noch aus.

## 5.5. Die Gruppentheorie in der Quantenchemie

### »Die Gruppenpest«

Gegen Ende der zwanziger Jahre unseres Jahrhunderts begann man, die Gruppentheorie zunächst in der Quantenmechanik, dann in der Quantenchemie anzuwenden. Pionierarbeit leisteten hierbei die Mathematiker H. WEYL<sup>1)</sup>, B. A. VAN DER WAERDEN<sup>2)</sup> und der Physiker E. WIGNER, der 1963 für seinen Beitrag bei der Anwendung gruppentheoretischer Methoden in der Quantenmechanik den Nobelpreis erhielt. In den Jahren 1927 bis 1939 stellte WIGNER einige Regeln zur Systematisierung der Energieniveaus in den Atomen auf, ohne zunächst den Elektronenspin zu berücksichtigen. Das korrigierte er etwas später, als ihm zusammen mit dem Mathematiker VON NEUMANN<sup>3)</sup> die Klassifizierung aller Atomkerne gelang.

---

<sup>1)</sup> HERMANN WEYL (1885 bis 1955) – deutscher Mathematiker und theoretischer Physiker. Arbeiten zur Zahlentheorie, Algebra und Geometrie. Charakteristisch für sein Schaffen ist das Interesse an Problemen der theoretischen Physik und Chemie. Behandelte die Theorie der chemischen Bindung vom Standpunkt der Gruppentheorie. In der Zeit des Faschismus war WEYL in die USA emigriert.

<sup>2)</sup> BARTHEL LEENDERT VAN DER WAERDEN (geb. 1903) – holländischer Mathematiker und Wissenschaftshistoriker. Wirkte u. a. an den Universitäten Groningen, Leipzig, Amsterdam und Zürich. Grundlegende Arbeiten zur Algebra, algebraischen Geometrie und Gruppentheorie. Seine Arbeiten beschließen die Gründungsperiode der modernen Algebra.

<sup>3)</sup> JOHN VON NEUMANN (1903 bis 1957) – Mathematiker. Wurde in Ungarn geboren, studierte dort, lehrte in Berlin und arbeitete seit

Die Gruppentheorie wurde auch bei der Ausarbeitung zweier quantenchemischer Methoden von großer Tragweite, der Methode der Valenzstrukturen (VB-Methode) und der Methode der Molekülorbitale (MO-Methode), herangezogen. Große Verdienste am Eindringen der Symmetrievorstellungen in die theoretische Chemie haben die deutschen Physiker G. BETHE, F. HUND<sup>1)</sup>, W. HEITLER<sup>2)</sup>, der sowjetische Physiker J. B. RUMER sowie die amerikanischen Wissenschaftler R. S. MULLIKEN und J. VAN VLECK.

Die Notwendigkeit, sich mit der Gruppentheorie beschäftigen zu müssen, stieß zunächst bei vielen Wissenschaftlern auf Zurückhaltung, man sprach in der wissenschaftlichen Literatur der dreißiger Jahre sogar abwertend von der »Gruppenpest«. Dieses gespannte Verhältnis rührte nicht zuletzt daher, daß es noch möglich war, viele Ergebnisse mit den herkömmlichen Rechenverfahren zu erhalten.

#### Die übersehene Publikation

Vielleicht lag es an diesem Verhalten, daß eine 1929 erschienene Arbeit des deutschen Theoretikers BETHE, in der die Kristallfeldtheorie entwickelt wurde, zunächst unbeachtet blieb.

---

(Fortsetzung der Fußnote von S. 145)

1930 in den USA. Einer der Begründer der Funktionalanalysis und einer Reihe anderer Gebiete der modernen Mathematik (mathematische Programmierung, Spieltheorie, Automatentheorie). Beteiligt an der Entwicklung der ersten Elektronenrechner. Wesentliche Beiträge zu den mathematischen Grundlagen der Quantenmechanik.

1) FRIEDRICH HUND (geb. 1896) – deutscher Physiker, einer der Begründer der MO-Methode. Grundlegende Arbeiten zur Quantentheorie der Atome und Moleküle, zur Spektroskopie und zum Periodensystem.

2) WALTER HEITLER (geb. 1904) – deutscher Physiker, einer der Begründer der modernen Bindungstheorie. Begann als einer der ersten, die Gruppentheorie in der Quantenchemie anzuwenden. Formuliert die grundlegenden Thesen der VB-Methode. Weitere Arbeiten zur Quantentheorie der Strahlung und zur kosmischen Strahlung. Lehrte an Universitäten in Deutschland und England.

Der Grundgedanke der Kristallfeldtheorie, wonach die Energieniveaus eines Metallions im elektrischen Feld seiner Liganden aufgespalten werden, war erstmals von dem französischen Chemiker und Spektroskopiker JEAN BECQUEREL, einem Sohn des Entdeckers der Radioaktivität, geäußert worden. BETHE hatte diese Idee aufgegriffen und schuf mit Hilfe der Gruppentheorie eine strenge Theorie. Einer der Gründer der modernen Quantenchemie, JOHN VAN VLECK, berichtete in seinen Erinnerungen: »Besonders gut erinnere ich mich an einen Spaziergang mit KRAMERS<sup>1)</sup> entlang den Dünen von Hollands Nordseeküste. Er erzählte mir über die bemerkenswerte gruppentheoretische Arbeit von BETHE. Ich fühlte, daß ich während dieses einen Spaziergangs mehr erfuhr als in der ganzen übrigen Zeit meines Studienaufenthalts in Europa.«

Mit Hilfe der Kristallfeldtheorie konnte VAN VLECK 1932 viele magnetische Eigenschaften von Metallkomplexen erklären. Im gleichen Jahr entdeckte der amerikanische Physiker C. GORTER, daß ein Ligandenfeld tetraedischer Symmetrie zur gleichen Aufspaltung der Energieniveaus führt wie ein oktaedrisches Feld, nur mit umgekehrter Orbitalreihenfolge.

VAN VLECK und MULLIKEN übertrugen die LCAO-MO-Methode erstmals auf Übergangsmetallkomplexe und andere Verbindungen und verwendeten die Gruppentheorie zur Klassifizierung der Molekülorbitale.

In der heutigen Quantenchemie bietet die Symmetriellehre eine unverzichtbare Grundlage für die Beschreibung, Klassifizierung und Interpretation einer gewaltigen Menge experimenteller Daten. Ihre Begriffe, Sprache und Methoden haben sich einen festen Platz in der theoretischen Chemie erobert.

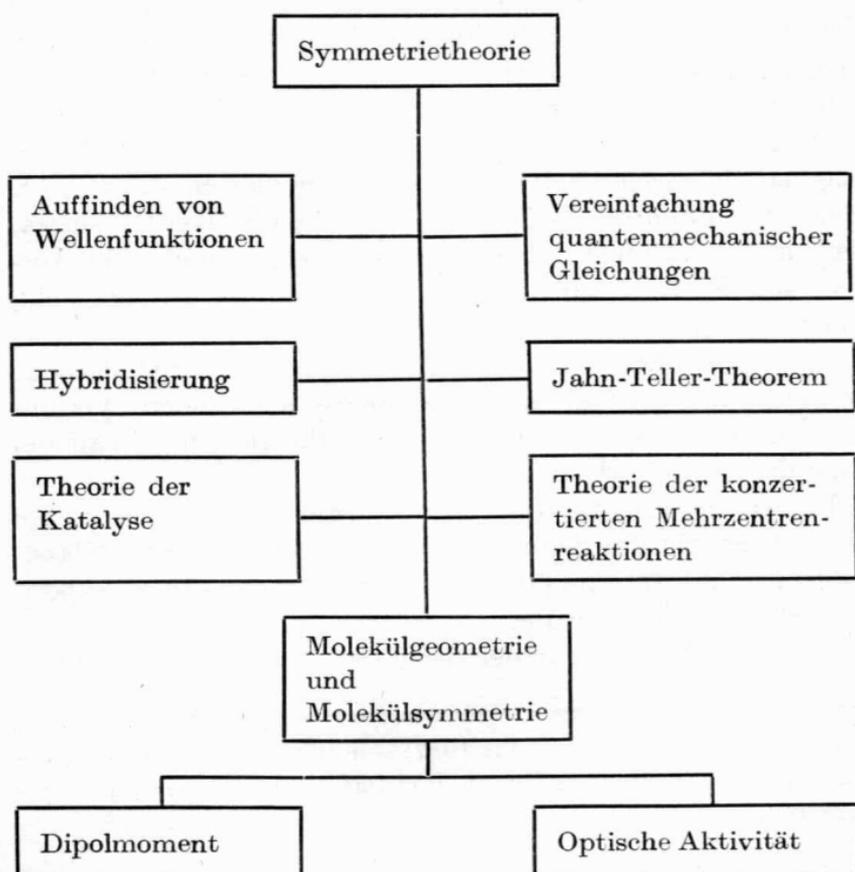
---

<sup>1)</sup> HENDRIK KRAMERS (1894 bis 1952) – holländischer Physiker, bekannt durch Arbeiten zur Quantenmechanik und Theorie der Atomspektren.

## Schlußbetrachtungen

Wir haben in unseren Darlegungen zu zeigen versucht, wie eine Reihe von Moleküleigenschaften, so das Dipolmoment, die optische Aktivität, vor allem aber die Elektronenstruktur und – in Abhängigkeit davon – die Spektren und magnetischen Momente, durch die Symmetrie der Moleküle bestimmt wird.

Das folgende Schema faßt, wenn auch keineswegs vollständig, jene Gebiete der theoretischen Chemie zusammen, deren Weiterentwicklung die Symmetrietheorie maßgeblich beeinflußt hat.



---

# Erklärung wichtiger Begriffe

---

## *Absorptionsbande*

Gebiet erhöhter Absorption im Absorptionsspektrum. Sie entspricht einem Einelektronenübergang, ist durch Schwingungsunterbanden verbreitert und wird durch die Wellenlänge ( $\lambda_{\max}$ ) oder Wellenzahl ( $\tilde{\nu}_{\max}$ ) ihres Absorptionsmaximums charakterisiert.

## *aktivierter Komplex*

labile Konfiguration, die von den Reaktanten beim Überwinden der Energiebarriere im Zustand maximaler potentieller Energie (Übergangszustand) eingenommen wird.

## *Auswahlregel*

eine bestimmte Bedingung, bei der die Absorptionsintensität in erster Näherung Null ist und demzufolge kein Elektronenübergang beobachtet werden sollte. Wichtige Auswahlregeln sind die Spinauswahlregel, die Symmetrierauswahlregel und die LAPORTE-Regel.

## *Charaktertabellen*

geben die Art und Weise an, wie Wellenfunktionen (oder andere Eigenschaften) bei den verschiedenen Symmetrieeoperationen einer gegebenen Punktgruppe transformiert werden.

## *Chiralität*

bedeutet soviel wie Händigkeit. Jedes Molekül, das nicht mit seinem Spiegelbild zur Deckung gebracht werden kann, ist

chiral. Sie ist die notwendige und hinreichende Bedingung für die Existenz von Enantiomeren und für das Auftreten von optischer Aktivität.

### *Darstellung einer Gruppe*

beliebige Menge quadratischer Matrizen, die entsprechend den Elementen der Gruppe angeordnet sind und die Gruppenmultiplikationstabelle wiederholen. Die Darstellung einer Gruppe, deren Matrizen durch algebraische Umformung nicht mehr vereinfacht werden können, heißt *irreduzible* Darstellung.

### *Dipolmoment*

Wenn in einem Molekül die Schwerpunkte der positiven und negativen Ladungen nicht zusammenfallen, besitzt es ein permanentes elektrisches Dipolmoment. Als Vektor ist das Dipolmoment die Resultierende aller Bindungsmomente eines Moleküls.

### *Elektronenaffinität*

Energie, die bei der Anlagerung eines Elektrons an ein Atom frei wird.

### *Elektronenkonfiguration*

Beschreibung der Elektronenstruktur eines Atoms oder Moleküls mittels Einelektronen-Funktionen.

### *Enantiomere*

Stereoisomere (optische Antipoden), die sich zueinander wie Bild und Spiegelbild verhalten. Sie sind stets chiral und optisch aktiv.

### *Entartung*

Zustände, die denselben Energieeigenwert haben, nennt man entartet. Ein Eigenwert, zu dem  $n$  Eigenzustände gehören, ist  $n$ -fach entartet.

## Gruppe

eine endliche oder unendliche Menge beliebiger Elemente bilden eine algebraische Gruppe, wenn sie 4 Bedingungen, die sogenannten Gruppenaxiome, erfüllen:

1. Verknüpfungs- oder Multiplikationsregel  
Das Produkt zweier Elemente  $a$  und  $b$  aus einer Menge entspricht  $c$ , das ebenfalls dieser Menge angehört:  $ab = c$ .
2. Assoziativität  
Die Gruppenmultiplikation ist assoziativ:  $a(bc) = (ab)c$
3. In der Menge existiert ein Einselement (neutrales Element)  $E$ , so daß gilt  $aE = Ea = a$ .
4. Zu jedem Element  $a$  existiert ein ihm inverses Element  $a^{-1}$  in dieser Menge, wobei gilt  $aa^{-1} = a^{-1}a = E$ .

## Identitätsoperation

Symmetrieoperation, die ein Objekt (Molekül) in eine mit seiner Ausgangslage identische Position überführt. Sie bedeutet soviel wie das »In-Ruhe-Lassen« des Objekts und ist daher eigentlich gar keine »Operation«. Ihre Einführung erfolgte, damit alle an einem Objekt ausführbaren Symmetrieoperationen die Kriterien einer mathematischen Gruppe erfüllen.

## Ionisationspotential

Energie, die nötig ist, um ein Elektron aus einem Atom, Molekül oder Ion zu entfernen.

## Knotenebene

Fläche, in der eine Wellenfunktion den Wert Null hat.

## Korrelationsdiagramm

erhält man, wenn die MO-Energieniveaus der Reaktanten und der Produkte unter Beachtung der Symmetrieregeln (die Symmetrieeigenschaft jedes MO bleibt in bezug auf Symmetrieelemente der Umwandlung erhalten) und des Kreuzungsverbotens (Korrelationslinien zwischen MOs gleicher Symmetrie dürfen sich nicht kreuzen) untereinander verbunden werden. Es

liefert Informationen über die zwischen Ausgangs- und Endprodukt liegende Region, die dem Übergangszustand der Reaktion entspricht.

### *Liganden*

Atome, Atomgruppen oder Ionen, die um ein Zentralatom gruppiert sind.

### *Ligandenfeldtheorie (LFT)*

Theorie, der die Annahme zugrunde liegt, daß die *d*-Elektronen des Zentralatoms in einem Übergangsmetallkomplex im elektrischen Feld der punktförmig gedachten Ladungen der Liganden aufgespalten werden. Sie geht auf Untersuchungen über die Beeinflussung der Energieterme freier Ionen durch das elektrostatische Feld eines Ionengitters zurück (BETHE) und wird daher gelegentlich auch als Kristallfeldtheorie bezeichnet.

### *LCAO*

Abkürzung für Linearkombination von Atomorbitalen, das einfachste Näherungsverfahren der MO-Theorie. Auch Bezeichnung der Wellenfunktionen selbst, die durch Linearkombination, d. h. durch Summierung der »gewogenen« Atomorbitale der verschiedenen Atome im Molekül, gebildet werden.

### *Matrix*

rechteckiges Schema von  $n \cdot m$  Zahlen (natürlichen oder komplexen), den Elementen  $a_{ij}$ .  $n$  gibt die Anzahl der waagerechten Reihen (Zeilen) und  $m$  die der senkrechten (Spalten) an. In einer quadratischen Matrize ( $n = m$ ) nennt man  $n$  die Dimension der Matrix, und die Summe der Diagonalelemente (Elemente der Hauptdiagonalen von links oben nach rechts unten mit gleichen Indizes  $i = j$ ) heißt Spur oder Charakter der Matrix.

### *Mehrzentrenreaktionen*

Gruppe von Elementarreaktionen, bei denen die Bindungselektronenpaare mehrerer Atome (Zentren) beteiligt sind. Deren

Umgruppierung, d. h. die Lösung der alten und die Bildung der neuen Bindungen, erfolgt gleichzeitig (synchron) oder nahezu gleichzeitig (konzertiert). Die Mehrzahl verläuft über cyclische Übergangszustände (pericyclische Reaktionen), wie z. B. Cycloadditionen, electrocyclic und sigmatrope Reaktionen sowie ihre jeweiligen Umkehrreaktionen. Ihre hohe Stereospezifität ist abhängig von der Zahl der beteiligten Elektronen und bedingt durch die Erhaltung der Orbitalsymmetrie.

### *Multiplikationstabelle*

tabellarische Anordnung sämtlicher möglicher Produkte in einer Gruppe endlicher Ordnung, z. B. der Symmetrieeoperationen eines Moleküls oder einer Punktgruppe.

### *Normalschwingung*

Eigen- oder Grundschiwingung des Moleküls. Ihre Anzahl ist gleich der Zahl der Schwingungsfreiheitsgrade eines Moleküls. Nach ihrem Verhalten gegen die Symmetrieelemente eines Moleküls teilt man sie in Schwingungsrassen ein, die nicht untereinander koppeln.

### *optische Aktivität*

Ein Medium ist optisch aktiv, wenn die Schwingungsebene linear polarisierten Lichts beim Durchtritt um einen bestimmten Betrag gedreht wird. Die Drehung wird durch die unterschiedliche Wechselwirkung der rechts- und linkszirkular polarisierten Komponenten des linear polarisierten Lichtes mit dem chiralen Medium verursacht.

### *Orbitale*

Einelektronenwellenfunktionen oder -eigenfunktionen, d. h. Funktionen der Koordinaten eines einzelnen Elektrons.

Ihnen liegt die Annahme zugrunde, daß die gesamte elektronische Wellenfunktion eines Atoms oder Moleküls in ein Produkt von Funktionen zerlegt werden kann, deren jede von den Koordinaten nur eines Elektrons abhängt.

*Atomorbitale* (AO) sind Einelektronenwellenfunktionen eines Atoms.

*Gruppenorbitale*, auch Symmetrieorbitale genannt, erstrecken sich über mehrere, nicht notwendig benachbarte Atome des gleichen Elements in äquivalenter Position und besitzen die Symmetrieeigenschaften des Moleküls, d. h., sie transformieren nach den irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe des Moleküls.

*Hybridorbitale* sind äquivalente, durch Linearkombination verschiedener beteiligter Orbitale eines Atoms gebildete Mischorbitale, die sich besonders in ihrer Geometrie wesentlich von den Ausgangs-AO unterscheiden und eine energetisch günstigere Überlappung bei der Ausbildung kovalenter Bindungen gewährleisten.

*Molekülorbitale* (MO) sind Einelektronenwellenfunktionen, die dem Molekül als Ganzem zugeschrieben werden. Man erhält sie durch Linearkombination der beteiligten Orbitale verschiedener Atome (LCAO). Ein *bindendes MO* ist energieärmer, ein *anti-bindendes MO* energiereicher als die Atomorbitale, aus denen es gebildet wird. Ein *nichtbindendes MO* hat die gleiche Energie wie das entsprechende Atomorbital. Besondere Bedeutung haben das höchste mit Elektronen besetzte (HOMO) und das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO).

#### PAULI-Prinzip

In einem Atom können keine zwei Elektronen existieren, die in allen vier Quantenzahlen übereinstimmen. Demzufolge kann jedes nicht entartete Niveau nur mit maximal zwei Elektronen von entgegengesetztem Spin besetzt sein.

#### PLATONSche Körper

die fünf regulären, durch hohe Symmetrie ausgezeichneten Polyeder: Tetraeder, Hexaeder (Würfel, Kubus), Oktaeder, Dodekaeder, Ikosaeder

#### Positron

positives Elektron; in atomaren Systemen bezeichnet man Elektronenfehlstellen auch als positives Loch.

### *Racemform*

äquimolare Mischung der (+)- und (-)-Enantiomeren einer optisch aktiven Verbindung. Racemische Gemische sind optisch inaktiv.

### *stereospezifisch*

nennt man eine Reaktion, in der aus stereochemisch differenzierten Ausgangsverbindungen ebensolche Endprodukte gebildet werden.

### *Symmetrieelemente*

geometrische Örter (Punkt, Gerade, Ebene) eines Objektes, bezüglich deren Symmetrieoperationen definiert und ausgeführt werden.

Man unterteilt sie in

Symmetrieelemente 1. Art: Drehachsen beliebiger Zähligkeit, und

Symmetrieelemente 2. Art: Symmetrieebene, Symmetrie- oder Inversionszentrum sowie die zusammengesetzten Symmetrieelemente Drehspiegelachse und Drehinversionsachse.

### *Symmetrieoperationen*

geometrische Bewegungen, die bezüglich eines Symmetrieelements ausgeführt werden können und das Objekt (z. B. ein Molekül) in eine von der Ausgangsanordnung nicht unterscheidbare, äquivalente oder identische (Identitätsoperation) Anordnung überführen. Dazu zählen Drehungen, Spiegelungen, Inversionen (Punktspiegelung) und deren Kombinationen.

### *Symmetriepunktgruppe*

auch kurz als Punktgruppe bezeichnet: Der vollständige Satz aller an einem gegebenen Objekt (Molekül) ausführbaren Symmetrieoperationen. So bezeichnet, weil bei allen Symmetrieoperationen mindestens ein Punkt im Raum seine Lage beibe-

hält und die Menge aller Symmetrieeoperationen die Kriterien einer mathematischen Gruppe (Gruppenaxiome) erfüllt.

### *Transformationsmatrix*

beschreibt die Koordinatenänderung eines beliebigen Punktes im Ergebnis einer Symmetrieeoperation.

### *Übergang*

Wechsel eines Moleküls von einem Elektronen- und Energiezustand in einen anderen, der mit Lichtabsorption oder -emission einhergehen kann. Ein Übergang heißt erlaubt, wenn er nicht durch eine oder mehrere Auswahlregeln verboten ist.

### *Übergangsmoment*

wichtige mathematische Größe zur Berechnung der Intensität eines Übergangs. Es ist das Quadrat des Integrals des Produktes der Wellenfunktionen von Ausgangs- und Endzustand mit dem Dipolmomentvektor über den gesamten Raum.

### *Überlappung*

räumliche Durchdringung (Überlagerung, Interferenz) der Orbitale benachbarter Atome.

### *Wellenfunktion*

Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung, die einem möglichen stationären Zustand eines Systems entspricht. Im Falle eines Elektrons ist die Wellenfunktion eine Funktion der Koordinaten dieses Elektrons, und ihr Quadrat gibt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons an einem bestimmten Punkt des Raumes, d. h. die Elektronendichte an diesem Punkt an.

---

# Empfohlene Literatur

---

*Abschnitte 1 bis 3* MATHIAK, K., und P. STINGL: Gruppentheorie für Chemiker. Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften 1968 (Mathematisch-gruppentheoretische Behandlung besonders quantenchemischer Probleme.)

JAFFÉ, H. H., und M. ORCHIN: Symmetrie in der Chemie (russ.). Moskau: Verlag Mir 1967  
(Sehr guter Überblick über die Anwendung der Symmetrie in Chemie und Kristallographie.)

*Abschnitt 3* DORAIN, P. B.: Symmetrie und anorganische Strukturchemie. Berlin: Akademie-Verlag 1972

SCHLÄFER, H. L., und G. GLIEMANN: Einführung in die Ligandenfeldtheorie. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig 1967  
(Anwendung der Symmetrie in der Koordinationschemie.)

*Abschnitt 4* WOODWARD, R. B., und R. HOFFMANN: Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig 1970  
(Anwendung des Prinzips der Orbitalsymmetrienerhaltung bei konzertierten organischen Reaktionen.)

*Abschnitt 5* WEYL, H.: Symmetrie. Basel/Stuttgart: Birkhäuser Verlag 1955  
(Populärwissenschaftliche Einführung)

URMANCEV, Ju. A.: Die Symmetrie der Natur und die Natur der Symmetrie (russ.). Moskau: Verlag Mir 1974  
(Naturwissenschaftlich-philosophische Aspekte)

---

# Sachwörterverzeichnis

---

- Absorptionsbande 79f., 149  
Aktivierungsenergie 109  
Aktivität, optische 137ff., 153  
Antipoden, optische 142  
Antiprisma 59  
ARRHENIUS, S. 109  
Asymmetrie 142  
Auswahlregeln 82ff., 149
- Bindung,  $\sigma$ - und  $\pi$ - 88, 91  
Bindungswinkel 60  
Bipyramide 59  
BORN, M. 104  
BORN-OPPENHEIMER-Näherung 104f.
- Charaktertabellen 48, 149  
Chiralität 141ff., 149  
COULOMBSches Gesetz 57f.
- Darstellung einer Gruppe  
42ff., 150  
— — —, irreduzible 44, 49,  
67, 91, 99  
— — —, reduzible 44  
Deformationsschwingung 98  
Diastereomere 142  
Dipolmoment 31, 33, 150  
Dissymmetrie 138  
Drehachse 13, 17, 142  
Drehung 13ff., 117  
Drehspiegelachse 15, 17f., 141  
Drehspiegelung 14, 17
- Elektronenaffinität 113, 150  
Elektronenkonfiguration 46,  
102f., 150  
Elektronenpaare, bindende  
58, 61  
—, nichtbindende 58, 61  
Element einer Gruppe 18ff.,  
151  
Enantiomere 142, 150  
Entartung 47, 96, 150  
—, Aufhebung der 71, 73ff.,  
95  
— und Symmetrie 75
- Geometrie, euklidische 130,  
132  
—, nichteuklidische 132  
Grundzustand, elektronischer 65  
Gruppe 18f., 151  
Gruppentheorie 48, 108, 128,  
145
- HANTZSCH, A. R. 140  
Hauptachse 13f.  
HEITLER, W. 146  
Helizität 142  
HUND, F. 65, 146  
Hybridisierung 66f.
- Identitätsoperation 13ff., 21,  
151  
Ikosaeder 27, 59  
—, Symmetrieelemente 29  
Ionisationspotential 69, 151

- JAHN, H. A. 95  
 JAHN-TELLER-Theorem 95ff.  
 Knotenebene 116, 151  
 Komplex, aktivierter 111, 149  
 Komplexe oktaedrischer Geometrie 82f.  
 — tetraedrischer Geometrie 71, 82f.  
 Komplexisomerie, geometrische 83, 141  
 —, optische 141  
 Komplexkatalyse 124f.  
 Konfiguration von Molekülen 59f., 106  
 Konfigurationsstabilität 140  
 Korrelationsdiagramm 121f., 126, 151  
 KRAMERS, H. 147  
 Kristallfeldtheorie 70, 85, 146f.  
 Kristallographie, Geschichte der 134ff.  
 LAPORTE, O. 82  
 LE BEL, J. A. 64, 139  
 Ligandenfeldtheorie 70, 84, 152  
 Linearkombination 41, 66ff, 89  
 — von Atomorbitalen (LCAO) 41, 47, 67, 85ff., 91, 152  
 Lochformalismus 78, 93  
 LONDON, F. 109  
 Matrix 37f., 42ff., 152  
 Matrizenmultiplikation 38f.  
 MULLIKEN, R. S. 49, 65, 146  
 MULLIKENSche Nomenklatur 49ff.  
 Multiplikationstabelle 21f., 42, 153  
 Multiplizität 79  
 NEUMANN, J. VON 145  
 Normalschwingungen 99ff., 153  
 NYHOL, R. S. 58  
 Oktaeder 59  
 —, Symmetrieelemente 27  
 OPPENHEIMER, R. 104  
 Orbitale 46, 153  
 —, Atomorbitale 47, 67, 154  
 —, —, Symmetrie 52  
 —, —, Geometrie 53  
 —, Frontorbitale 98  
 —, Gruppenorbitale 87f., 154  
 —, Hybridorbitale 65ff., 154  
 —, Molekülorbitale 46f., 67, 85, 91, 154  
 —, —, antibindende 116, 121  
 —, —, bindende 115  
 —, —, des Methans 68  
 —, —, höchstes besetztes (HOMO) 96, 98, 100ff., 101, 113, 121, 125  
 —, —, lokalisierte 69f.  
 —, —, niedrigstes unbesetztes (LUMO) 98, 100ff., 113  
 —, Symmetrieeigenschaften 73  
 ORGEL, L. 81  
 ORGEL-Diagramm 81  
 PATERNO, E. 64  
 PAULI-Prinzip 47, 96, 154  
 PAULING, L. 65  
 PEARSON, R. G. 97  
 PEARSON-Regel 97, 100ff.  
 Periodensystem 132f.  
 PLATONSche Körper 27, 128, 154  
 Positron 78, 93, 95, 154  
 POWELL, H. M. 56  
 Punktgruppe 22, 155

- Punktgruppe, Bestimmungs-  
 algorithmus 31  
 — der Kugel 29, 52, 131  
 Punktgruppen, Beispiele 22ff.  
 — der Kristalle 137  
 —, kubische 27f., 91  
 —, unendliche 29f., 51f.
- Quantenzahlen 52, 131, 133
- Racemform 138, 155  
 Raumgruppen 137  
 Reaktionskoordinate 109  
 Reihe, spektrochemische 76  
 Reaktionen, cheletrope 123  
 —, Cycloadditionsreaktionen  
 117ff.  
 —, elektrocyclische 123  
 —, konzentrierte 115, 153  
 —, Mehrzentrenreaktionen  
 114, 123, 152  
 —, pericyclische 153  
 —, sigmatrope 123  
 —, stereospezifische 115, 155  
 —, Synchronreaktionen 115,  
 153
- SIDGEWICK, N. V. 56  
 SLATER, J. C. 65  
 Spiegelung 13ff., 39, 117f.  
 Symmetrie, Definition 12  
 —, kubische 27, 31  
 —, Molekülsymmetrie 106  
 Symmetrieebene 13f., 17, 141  
 Symmetrieelemente 12, 17,  
 22ff., 33, 155  
 — 1. Art 142, 155  
 — 2. Art 141, 155  
 Symmetrieelemente 12, 17,  
 22, 155  
 — am Ammoniakmolekül 16
- Symmetrieelemente am Was-  
 sermolekül 15f.,  
 20f., 35f., 39f.  
 — an Wellenfunktionen 41,  
 47, 49ff.  
 Symmetriezentrum 17, 82, 141
- TELLER, E. 95  
 Termaufspaltungsenergie  
 75ff., 81  
 Termenergie 81  
 Tetraeder 59  
 —, Symmetrieelemente 27  
 Tetraedermodell des Kohlen-  
 stoffatoms 63f., 139  
 — — Stickstoffatoms 140  
 Transformationsmatrix 42, 47,  
 155
- Übergang 79f., 156  
 —, erlaubter 84  
 —, spektraler 94  
 —, verbotener 82ff.  
 Übergangsmoment 84, 156  
 Übergangszustand 111  
 Überlappung 67, 112, 120, 156
- Valenzschwingung 98  
 VAN DER WAERDEN, B. L. 145  
 VAN'T HOFF, J. H. 64, 139  
 Verzerrung, rhomboedrische  
 96  
 —, tetragonale 94ff.  
 VSEPR-Modell 57ff.
- WERNER, A. 140  
 WEYL, H. 145  
 WOODWARD, R. B. 114  
 WOODWARD-HOFFMANN-Regeln  
 114f.  
 — für Cycloadditionsreaktio-  
 nen 123

