

Höhere Koordinationszahlen der typischen Elemente^[**]

Von R. F. HUDSON^[*]

Die Bindungen in Elektronenmangelverbindungen, z.B. den Borhydriden und einigen Metallalkylen, sowie in Molekülen, die der Oktettregel zu widersprechen scheinen, z.B. wasserstoffgebundenen Komplexen, Interhalogenverbindungen und Verbindungen der typischen Elemente mit hohen Koordinationszahlen wie PCl_5 und SF_6 , können mit Hilfe eines einfachen Molekülorbitalverfahrens unter Benutzung delokalierter σ -Bindungen beschrieben werden. Der Anteil von d-Orbitalen an der Bindung ist bei den Interhalogenverbindungen und Edelgasfluoriden sehr klein. Die Stereochemie und die physikalischen Eigenschaften des Systems PX_5 können mit der Delokalisierungsbehandlung auf einfache Weise verständlich gemacht werden; wahrscheinlich ist hier früher die Bedeutung der spd-Hybridisierung überbetont worden.

1. Die Grundlagen der Oktettregel

Die Elektronenstruktur eines Atoms wird durch zwei Grundregeln bestimmt:

a) Nach dem Pauli-Prinzip dürfen zwei Elektronen nicht in allen Quantenzahlen übereinstimmen, so daß nur eine beschränkte Anzahl von Orbitalen zur Verfügung steht.

b) Im Grundzustand besetzen die Elektronen die tiefsten Niveaus; die Regeln von *Hund* besagen, daß Elektronen mit gleichem Spin verschiedene entartete Niveaus besetzen, bis diese Niveaus gefüllt sind.

Aus spektroskopischen Daten können die Energien der Orbitale erhalten werden, mit deren Hilfe zwei Atomarten unterschieden werden können:

Beispiele für typische Elemente:

	innere Schalen	Valenzelektronen	angeregte Niveaus
Silicium	$1s^2 \ 2s^2 \ 2p^6$	$3s^2 \ 3p^2$	$3d^0 \ 4s^0$
Phosphor	$1s^2 \ 2s^2 \ 2p^6$	$3s^2 \ 3p^3$	$3d^0 \ 4s^0$
Schwefel	$1s^2 \ 2s^2 \ 2p^6$	$3s^2 \ 3p^4$	$3d^0 \ 4s^0$

In diesem Falle sind die Energieunterschiede zwischen den $3s, 3p$ - und $3d, 4s$ -Niveaus sehr groß^[1] (ca. 8–10 eV), so daß in den meisten typischen Verbindungen dieser Elemente ausschließlich die $3s$ - und $3p$ -Orbitale benutzt werden^[***]. So ist die typische Wertigkeit des Schwefels 2, die des Phosphors 3 und die des Siliciums 4 (durch eine $3s \rightarrow 3p$ -Verschiebung). Die Größe des Energieunterschiedes $3s \rightarrow 3d$ ist für die Oktettregel

[*] Dr. R. F. Hudson
University Chemical Laboratory, University of Kent
Canterbury, Kent (England)

[**] Nach einem Vortrag auf dem Symposium „Modern Views of Valency and Bonding“ am 21. und 22. April 1966 in Southampton (England).

[1] E. Moore: Atomic Energy Levels. Vol. 1, Circular 467 Nat. Bur. Standards, 1949.

[***] Angeregte Niveaus sind an allen bindenden Orbitalen beteiligt, jedoch handelt es sich um einen Sekundäreffekt, der an dieser Stelle vernachlässigt werden soll. Der Einfluß dieser Orbitale wird weiter unten in einigen Fällen berücksichtigt.

verantwortlich, die gilt, wenn die Energie des $3d$ -Orbitals nahe der Kontinuumsgrenze liegt.

Beispiele für Übergangselemente:

	innere Schalen						Valenzelektronen		
Scandium	$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	$3p^6$		$3d^1$	$4s^2$	$4p^0$
Mangan	$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	$3p^6$		$3d^5$	$4s^2$	$4p^0$

Hier haben die $4s$ - und $3d$ -Niveaus vergleichbare Energien; die $3d$ -Niveaus sind teilweise besetzt, so daß eine spd-Hybridisierung resultiert. Die Beteiligung der $3d$ -Orbitale und ihre Bedeutung für die Stereochemie und die physikalischen Eigenschaften der Verbindungen von Übergangselementen stehen außer Frage.

Im folgenden sollen nur die typischen Elemente (d.h. Hauptgruppenelemente) behandelt werden, insbesondere die Elektronenstruktur solcher Verbindungen, die scheinbar nicht der Oktettregel gehorchen. Donator-Akzeptor-Komplexe wie $\text{H}_2\text{O}^\oplus \rightarrow \text{H}$, $\text{NH}_3^\oplus \rightarrow \text{H}$ und $\text{ClJ}^\oplus \rightarrow \text{Cl}$ sollen nicht betrachtet werden, weil in diesen Fällen das Elektronenoktett am Zentralatom erhalten bleibt. Es sei darauf hingewiesen, daß die Interhalogenkationen (z.B. JCl_2^\oplus) der Oktettregel folgen, nicht aber die entsprechenden Anionen (JCl_2^\ominus).

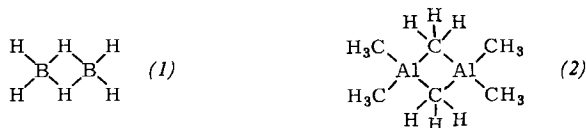
Ungewöhnlich hohe Koordinationszahlen treten bei Molekülen auf, in denen zu wenig Elektronen für Elektronenpaarbindungen zur Verfügung stehen (Elektronenmangelverbindungen), ferner bei Molekülen, in denen anscheinend mehr als vier Elektronenpaare an einem Zentralatom lokalisiert sind. Diese beiden Verbindungstypen werden in den folgenden Abschnitten näher behandelt.

1.1. Elektronenmangelverbindungen

Die Struktur der Borhydride^[2] ist ein klassisches Beispiel für das Bindungsproblem bei Verbindungen, in denen die Anzahl der bindenden Elektronenpaare

[2] W. N. Lipscomb: Boron Hydrides. Benjamin, New York 1963.

kleiner als die Anzahl der Bindungen ist. Solange die Borhydride als abnorme Analoga von Kohlenwasserstoffen betrachtet wurden, wurden keine Fortschritte beim Verständnis ihrer Strukturen erzielt, obwohl auf der Basis der für notwendig erachteten Zweielektronen- σ -Bindungen viele Resonanzstrukturen vorgeschlagen worden sind [3]. Bei der ersten Strukturbestimmung (von B_4H_{10}) fanden Kasper et al. [4] Wasserstoffbrücken einer Art, von der man heute weiß, daß sie im Diboran (1) vorliegt.



Dieser Bindungstyp tritt auch bei Alkylgruppen in manchen Metallalkylen auf [5]; z.B. enthalten $Al_2(CH_3)_6$ (2) und $[(CH_3)_2Be]_n$ pentakoordinierten Kohlenstoff.

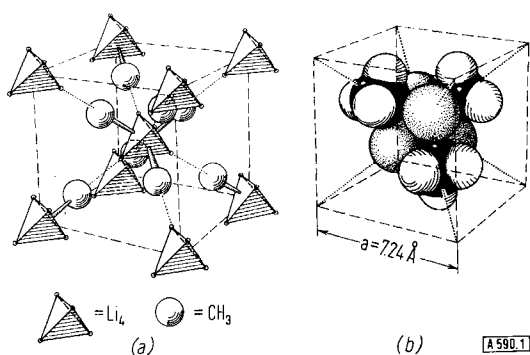
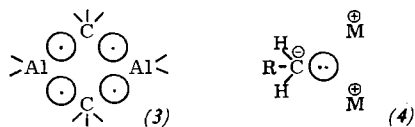


Abb. 1. (a) Elementarzelle des Methyllithiums. (b) Kalottenmodell einer tetrameren Struktureinheit $(CH_3Li)_4$.

Kürzlich wurde gezeigt [6], daß in festen Lithiumalkylen der Kohlenstoff hexakoordiniert ist (vgl. das tetramere CH_3Li in Abb. 1). In diesen Fällen – z.B. bei Aluminiumalkylen (3) – spielen die CH_3 -Gruppen in den Brücken die gleiche Rolle für die Bildung von Ein-elektronenbindungen wie die Wasserstoffatome in den Borhydriden.



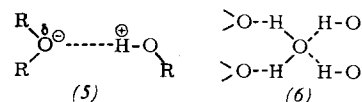
Einige dieser Strukturen könnten auf der Basis elektrostatischer Anziehung zwischen einem Carbanion und zwei Kationen gedeutet werden, wie man sie etwa bei der elektrophilen Substitution an einem gesättigten C-Atom unter Erhaltung der Konfiguration findet [7] (4). Diese Deutung kann jedoch im Hinblick auf die vergleichbaren Elektronegativitäten von Bor und Wasserstoff kaum für die Borhydride zutreffen. Wie gezeigt werden soll, erlaubt ein einfaches MO-Modell eine

befriedigende Behandlung der Bindung in Elektronenmangel- und auch in Elektronenüberschußverbindungen, die im folgenden betrachtet werden.

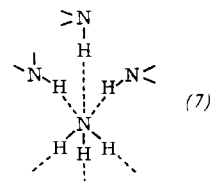
1.2. Elektronenüberschußverbindungen

1.2.1. Die Wasserstoffbrückenbindung [8]

Die Wasserstoffatome in den Borhydriden haben die ungewöhnliche Koordinationszahl 2, obwohl die Elektronen am Wasserstoff im 1s-Niveau untergebracht werden können. Dies trifft jedoch nicht für über H-Brücken gebundene Gruppen zu, weil nach dem Pauli-Prinzip Wasserstoff nicht zwei lokalisierte Elektronenpaarbindungen eingehen kann. Pauling [9] erkannte die elektrostatische Natur dieser Bindung, z.B. in der Anordnung (5).



Lennard-Jones und Pople [10] berechneten die Bindungsenergie der Wasserstoffbindungen des Wassers ($\approx 6 \text{ kcal/mol}$) mit Hilfe eines Modells lokalisierter Punktladungen unter Berücksichtigung der einsamen



Elektronenpaare wie in (6). Im Eis und in der geordneten Form des Wassers ist der Sauerstoff tetrakoordiniert. Ammoniak hat im festen Zustand ebenfalls eine symmetrische Struktur [11] mit hexakoordiniertem Stickstoff, vgl. (7). Die im Vergleich zur Länge der covalenten N-H-Bindung ($1,13 \text{ \AA}$) große NH-N-Bindungslänge von $3,4 \text{ \AA}$ deutet auf einen überwiegend elektrostatischen Charakter dieser Bindung.

Einige Tatsachen widersprechen jedoch den oben entwickelten Vorstellungen. Beispielsweise liegt die IR-Frequenz der OH-Schwingung des Wassers zu hoch, als daß sie allein anhand des elektrostatischen Modells erklärt werden könnte; in neueren Untersuchungen wird der covalente Bindungsanteil auf wenigstens 7–8% [12] geschätzt. Das elektrostatische Modell ist auch auf HF_2^- angewendet worden [13], doch ist dieses Molekül symmetrisch, und die zusätzliche Bindungsenergie beträgt 26 kcal/mol (d.h. 80 kcal/mol für jede Bindung, verglichen mit 135 kcal/mol im HF). Das Molekül muß einen erheblichen Anteil covalenter Bindung enthalten. Wiederum stellt sich die Frage nach der Art dieser Bindung.

[8] G. C. Pimental u. A. L. McClellan: The Hydrogen Bond. Freeman, San Francisco 1960; D. Hadzi: Hydrogen Bonding. Pergamon, London 1959.

[9] L. Pauling, Proc. nat. Acad. Sci. USA 14, 359 (1928).

[10] J. Lennard-Jones u. J. A. Pople, Proc. Roy. Soc. 205 A, 155 (1951).

[11] I. Olovsson u. D. H. Templeton, Acta crystallogr. 12, 832 (1959).

[12] C. A. Coulson, Research 10, 159 (1957).

[13] W. G. Schneider, J. chem. Physics 23, 26 (1955); W. S. Fyfe, ibid. 21, 2 (1953).

[3] H. C. Longuet-Higgins, Quart. Rev. 11, 121 (1957).

[4] J. S. Kasper, C. M. Lucht u. D. Harker, Acta crystallogr. 3, 436 (1950).

[5] R. E. Rundle, J. phys. Chemistry 61, 45 (1957); J. chem. Physics 17, 671 (1949).

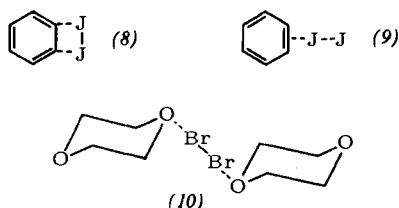
[6] E. Weiss u. E. A. C. Lucken, J. organometallic Chem. 2, 197 (1964).

[7] D. J. Cram: Fundamentals of Carbanion Chemistry. Academic Press, New York 1965.

1.2.2. Polyhalogenverbindungen^[14]

Von diesen Verbindungen gibt es drei Arten, a) anionische, z.B. Br_3^- , b) kationische, z.B. JCl_2^+ , und außerdem c) neutrale Moleküle. Alle diese Komplexe besitzen eine gerade Anzahl von Elektronen; die Bindungswinkel betragen, abgesehen von denen in JF_7 [*], 90 oder 180°. Die X_3^- -Moleküle sind linear (vergleichbar mit der linearen Anordnung am Kohlenstoff bei einer Walden-Umkehrung^[15]), während JX_2^- -Moleküle dreieckig sind. Die Bindungen im Trijodidion^[16] von $\text{As}^+(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{J}_3^-$ sind gleich lang, während im Trijodidion von NH_4J_3 und CsJ_3 eine Bindung verlängert ist^[17], was möglicherweise auf Einflüssen des Kristallfeldes beruht.

Diese Verbindungen können mit den Ladungsübertragungs(charge transfer)komplexen verglichen werden, die aus Halogenen und Halogenverbindungen (z.B. CCl_4 , CHJ_3) mit Elektronendonatoren (n oder π) entstehen. Die von Reid und Mulliken^[18] ursprünglich vorgeschlagene Struktur (8), in welcher der Einfluß der heteropolaren Form D^+J^- zu groß eingeschätzt wurde^[**], hat sich als unrichtig erwiesen^[19]; in allen bisher untersuchten Fällen wird die lineare Struktur (9) beobachtet.



Das Ausmaß des Ladungsüberganges schwankt in weiten Grenzen mit der Natur des Donators, wie das Beispiel der J-J-Abstände^[19] zeigt (Tabelle 1).

Tabelle 1. Beispiele für Jod-Jod-Abstände in Charge-transfer-Komplexen.

Komplex	$\nu\text{J}-\text{J}$ (Å)	Komplex	$\nu\text{J}-\text{J}$ (Å)
J_2	2,67	$(\text{CH}_3)_3\text{N}-\text{J}_2$	2,83
1,4-Dithion- J_2	2,79	γ -Picolin- J_2	2,83
1,4-Diselenon- J_2	2,87	$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}^+\text{J}_3^-$	2,90

[14] E. E. Havinga u. E. H. Wiebenga, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 78, 724 (1959).

[*] Dieses Molekül wird im allgemeinen als eine pentagonale Bipyramide dargestellt, doch haben neuere Untersuchungen gezeigt, daß die Struktur viel komplizierter ist.

[15] C. K. Ingold: Structure and Mechanism in Organic Chemistry. Bell, London 1953, S. 372.

[16] R. C. L. M. Slater, Acta crystallogr. 12, 187 (1959).

[17] R. C. L. Mooney, Z. Kristallogr., Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchem. 90, 143; H. A. Tasman u. K. H. Boswijk, Acta crystallogr. 8, 59 (1955).

[18] R. S. Mulliken u. C. Reid, J. Amer. chem. Soc. 76, 3869 (1954).

[19] O. Hassel u. C. Romming, Quart. Rev. 16, 1 (1962).

[**] Die Mulliken-Theorie gibt eine gute Interpretation der Ladungsübertragungsspektren, erklärt aber die beteiligten Kräfte nur unzureichend. Die Wellenfunktion $\Phi = a\psi_{\text{D,A}} + b\psi_{\text{D}^+\text{A}^-}$ sollte durch $\Phi = a\psi_{\text{D,A}} + \sum b\psi_{\text{D}^+\text{A}^-}$ ersetzt werden [20].

Der Br-Br-Abstand in $\text{C}_6\text{H}_6-\text{Br}_2$ gleicht innerhalb der Meßgenauigkeit dem Bindungsabstand im Br_2 ^[19].

Es zeigt sich also, daß die Bindung in diesen Komplexen sich graduell von schwachen Wechselwirkungen, die man mit Polarisationskräften beschreiben kann, zu starken, als covalente Halbbindungen darstellbaren Wechselwirkungen erstreckt. Von diesem Standpunkt aus ähneln die Verhältnisse somit denen bei der Wasserstoffbindung. Im Zusammenhang mit diesem regelmäßigen Übergang ist der Hinweis von Interesse, daß die Ladung auf dem endständigen Halogenatom in schwach gebundenen Komplexen klein ist, so daß diese Komplexe Brückenstrukturen^[21] wie (10) bilden können. In solchen Verbindungen beträgt der Br-Br-Abstand 2,31 Å, verglichen mit 2,28 Å im Br_2 . Tertiäre Amine, die bessere Elektronendonatoren als Äther sind, bilden keine Brücken, und der Br-Br-Abstand ist erheblich vergrößert (2,43 Å).

In den meisten dieser Anionen hat das zentrale Halogenatom die Koordinationszahl 2, jedoch werden in einigen Fällen, so bei den meisten neutralen Interhalogenverbindungen, auch höhere Koordinationszahlen beobachtet (s.u.). In allen diesen Fällen befindet sich das elektroposivere Atom im Zentrum der Struktur. Dieser Umstand wird in Abschnitt 2 im Zusammenhang mit der Betrachtung der Bindung in diesen Substanzen auf der Grundlage einer einfachen MO-Theorie diskutiert werden.

Rundle^[22] hat darauf hingewiesen, daß die Edelgasfluoride (vgl. Abschnitt 2.1.) mit den entsprechenden Interhalogenanionen isoelektronisch sind. Deshalb ist XeF_2 wie JCl_2^- linear, XeF_4 wie JCl_4^- planar. Man kann daraus auf vergleichbare Bindungsverhältnisse schließen, die in einem späteren Abschnitt behandelt werden.

1.3. Elemente der zweiten Periode

Wie in der Einleitung erwähnt wurde, können aus dem Elektronenaufbau der Elemente Silicium, Phosphor und Schwefel (und ihrer Homologen) deren typische Wertigkeiten von 4, 3 bzw. 2 abgeleitet werden, solange die Oktettregel gilt. Diese Elemente bilden jedoch eine erhebliche Anzahl von Verbindungen mit hohen Koordinationszahlen, vor allem oktaedrische Verbindungen, z.B. SF_6 , SeF_6 , TeF_6 , PF_6^- , SnCl_6^{2-} , SiF_6^{2-} , $\text{F}_5\text{S}-\text{SF}_5$, ferner pentakoordinierte Moleküle von Phosphor, Arsen, Antimon, Silicium, Germanium und Zinn.

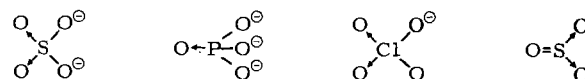
Die Strukturen von Oxoanionen wie SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , ClO_3^- und ClO_4^- und von höheren Oxiden wie SO_3 und JO_4 sollen hier nicht betrachtet werden, da sie eine eingehende Behandlung der $p_\pi-d_\pi$ -Bindung erfordern, die an anderer Stelle ausführlich diskutiert worden ist^[*]. Es sollte jedoch erwähnt

[20] M. J. S. Dewar, J. Amer. chem. Soc., im Druck.

[21] O. Hassel u. J. Hvorslef, Acta chem. scand. 8, 873 (1954).

[22] R. E. Rundle, J. Amer. chem. Soc. 85, 112 (1963).

[*] Ihre Strukturen können durch koordinative Bindungen dargestellt werden und gehorchen so der Oktettregel, z. B.



Bei einem Anteil von $d_\pi-p_\pi$ -Bindung werden Elektronen des Sauerstoffs teilweise in die d-Orbitale des Zentralatoms übertragen.

werden, daß diese höheren Oxide und Oxosäuren im allgemeinen sehr stabile Verbindungen sind, was bei der Interpretation der Bindungsverhältnisse berücksichtigt werden muß.

1.4. Das pentakoordinierte System

Für das System MX_5 , das nicht die Konfiguration eines regelmäßigen Polyeders annehmen kann, sind die trigonale Bipyramide und die quadratische Pyramide geometrische Formen maximaler Symmetrie. Bis vor kurzem waren nur wenige pentakoordinierte Moleküle bekannt (z. B. PF_5 , PF_3Cl_2 , PCl_5 , PBr_5 , $SbCl_5$), die bipyramidal^[23] mit längeren axialen als äquatorialen Bindungen gebaut sind (Tabelle 2).

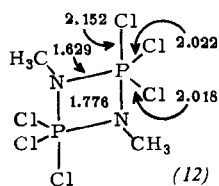
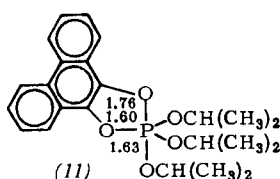
Tabelle 2. Axiale und äquatoriale Bindungslängen bei PX_5 -Molekülen.

	PF_5	PCl_5	$(C_6H_5)_5P$	$(Cl_3P=NCH_3)_2$ P—Cl	P—N
P—X (axial) (Å)	1,55	2,19	1,99	2,152	1,776
P—X (äquat.) (Å)	1,50	2,04	1,85	2,02	1,629

In einer Serie von 1:1-Addukten der Tetrahalogenide von Si, Ge und Sn^[23] sind sicherlich einige Ionenverbindungen vorhanden, z. B. $R_3NSiCl_3Cl^\oplus$, wobei die Neigung zur Ionisierung in der Reihenfolge $Sn < Ge < Si$ zunimmt. Der Komplex $(CH_3)_3SnCl \cdot C_5H_5N$ bildet eine Bipyramide, in der die am stärksten elektronegativen Liganden, Cl und Pyridin, die beiden axialen Positionen besetzen.

Die Verbindungen $(C_6H_5)_5P$ und $(C_6H_5)_5As$ haben die gleiche Struktur (trigonale Bipyramide)^[*], während $(C_6H_5)_5Sb$ eine quadratische Pyramide bildet^[*]^[24]. $SbCl_5$ bildet dagegen eine Bipyramide^[23] mit $r_{ax} = 2,34$ Å und $r_{äqu} = 2,29$ Å. Erwartungsgemäß ist die Energiedifferenz zwischen den beiden Formen klein.

Zahlreiche Oxophosphorane, deren cyclischer Aufbau durch ^{31}P -NMR-Daten bestätigt wird^[**], wurden von Ramirez et al.^[25] dargestellt. Die Röntgenanalyse des Phenanthrenderivates (11) ergibt, daß die O-Atome in diesem Molekül ebenfalls eine Bipyramide bilden, in der eine der axialen Bindungen länger als die übrigen P—O-Bindungen ist^[27].



[23] I. R. Beattie, Quart. Rev. 17, 382 (1963).

[24] P. J. Wheatley u. G. Wittig, Proc. chem. Soc. (London) 1962, 251; P. J. Wheatley, J. chem. Soc. (London) 1964, 2206.

[25] F. Ramirez: Organo-Phosphorus Compounds. Butterworths, London 1964, S. 337.

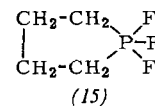
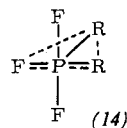
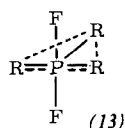
[*] Durch Röntgenstrukturanalyse an festen Proben ermittelt.
[**] Die aus $[(CH_3)_2N]_3P$ und Diäthyl-oxomalonat, Diphenylpropantrion und Phenanthrenchinon gebildeten Komplexe bevorzugen eine offene, zwitterionische Gestalt [26].

[26] F. Ramirez, A. V. Patwardhan u. C. R. Smith, J. Amer. chem. Soc. 87, 4973 (1965).

[27] I. Hamilton, S. Laplace u. F. Ramirez, J. Amer. chem. Soc. 87, 127 (1965).

Auch im dimeren Phosphinimin (12)^[28] sind die axialen P—Cl- und P—N-Bindungen länger als die entsprechenden äquatorialen Bindungen.

Das Gebiet der Fluorophosphorane, R_nPF_{5-n} , ist eingehend untersucht worden^[29]. Wie beim F_3PCl_2 besetzen die stärker elektronegativen Atome die axialen Positionen. Bei den Verbindungen R_3PF_2 sind die R-Gruppen und F-Atome jeweils gleichwertig und tauschen, wie aus der F—H-Kopplung der NMR-Frequenzen folgt, ihre Plätze nicht aus. Diese Beobachtungen sprechen für die Struktur (13).



Bei den Verbindungen R_2PF_3 sind durch ^{19}F -NMR-Messungen zwei Arten von Fluoratomen gefunden worden, in Übereinstimmung mit Struktur (14). In (15) dagegen sind die Fluoratome außer bei tiefen Temperaturen äquivalent. Im RPF_4 sind alle Fluoratome gleichwertig, so daß entweder die quadratisch-pyramidale Struktur vorliegt oder die Fluoratome leicht austauschbar sein müssen. Die letzte Deutung wird durch die Beobachtung gestützt, daß die Fluoratome im $(C_2H_5)_2NPF_4$ bei tiefer Temperatur nicht gleichwertig sind, sowie durch den erwähnten Temperatureinfluß auf (15). Man bezeichnet diesen Positionswechsel als „Pseudorotation“^[30], da er einer internen Rotation von Valenzbindungen gleichkommt (Abb. 2).



Abb. 2. Schematische Darstellung der Pseudorotation bei der trigonalen Bipyramide.

Die Aktivierungsenergie dieses Vorgangs haben Muetterties und Schmutzler^[29] für $(C_2H_5)_2NPF_4$ zu 13 kcal/mol berechnet. Eine Röntgenstrukturanalyse^[31] ergab für die Strukturen von CH_3PF_4 und $(CH_3)_2PF_3$ verzerrte trigonale Bipyramiden mit Fluoratomen in den axialen Positionen. CH_3PF_4 :
 $r_{P-F(ax)} = 1,612$ Å; $r_{P-F(äqu)} = 1,543$ Å.
 $(CH_3)_2PF_3$: $r_{P-F(ax)} = 1,643$ Å; $r_{P-F(äqu)} = 1,553$ Å.

1.5. Analoge Systeme mit freien Elektronenpaaren

Hinsichtlich der Elektronenverteilung kann die PX_5 -Struktur als ein System angesehen werden^[32], in dem Elektronenpaare auf fünf auf die Eckpunkte einer tri-

[28] H. Hess u. D. Forst, Z. anorg. allg. Chem. 342, 240 (1966).

[29] R. Schmutzler, Angew. Chem. 77, 530 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 496 (1965).

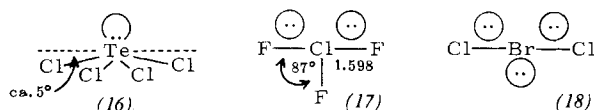
[30] R. S. Berry, J. chem. Physics 32, 933 (1960).

[31] L. S. Bartell u. W. Hansen, Inorg. Chem. 4, 1777 (1965).

[32] R. J. Gillespie, J. chem. Soc. (London) 1963, 4672.

gonalen Bipyramide gerichtete Bindungen verteilt sind (wie bei einem sp^3d -hybridisierten System. Im nächsten Abschnitt wird allerdings eine andere Betrachtungsweise eingeführt). Die gleiche räumliche Verteilung erlaubt eine zwanglose Deutung der etwas unregelmäßigen Strukturen von MX_4 -Molekülen mit einem einsamen Elektronenpaar an M (z. B. $TeCl_4$) und von MX_3 -Molekülen mit zwei einsamen Elektronenpaaren an M (z. B. ClF_3).

Wie bereits ausgeführt wurde, neigen die am stärksten elektronegativen Gruppen dazu, die axialen Positionen zu besetzen, so daß das freie Elektronenpaar in MX_4 und die beiden Paare in MX_3 äquatoriale Positionen besetzen sollten, wie in (16) und (17) gezeigt ist.



Die verhältnismäßig großen Winkel $X-M-X$ zwischen den axialen Bindungen können auf die Abstoßung zwischen den Elektronen der $M-X$ -Bindungen und der weniger lokalisierten Ladung des freien Elektronenpaares zurückgeführt werden. Die Trihalogenidionen [z. B. (18)] schließlich sind Zehnelektronensysteme mit drei einsamen Elektronenpaaren in den äquatorialen Positionen und den elektronegativeren Atomen auf den axialen Plätzen.

Es fragt sich nun, wie die Bindungen in den bisher betrachteten Systemen einheitlich erklärt werden können. Gleichzeitig stehen zwei Wege offen: a) man nimmt eine qualifizierte Beteiligung der energetisch höheren Orbitale für die Aufnahme von Elektronenpaaren an (z. B. $2s$ beim HF_2^- und $3d$ beim Br_3^-), oder b) man behält die Oktettregel als Grundregel bei, wie im folgenden Abschnitt erläutert wird.

2. Theoretische Behandlung

Im folgenden soll angenommen werden, daß die Oktettregel für die typischen Elemente^[33] gilt und daß die geringen Beiträge von höheren Orbitalen den Gedankengang im Prinzip nicht beeinflussen.

Es sei die Bildung eines homöopolaren diatomaren Moleküls betrachtet. Die Kombination von zwei Atomorbitalen mit je einem Elektron ergibt zwei Molekülorbitale, dargestellt durch die Säkulargleichung^[*]

$$\begin{vmatrix} E - \alpha & \beta \\ \beta & E - \alpha \end{vmatrix} = 0 \quad \begin{matrix} \alpha + \beta \\ \alpha - \beta \end{matrix}$$

(ABO = anti-bindendes Orbital; BO = bindendes Orbital.)

[33] R. E. Rundle, Survey Progr. Chem. 1, 81 (1963).

[*] Die vollständige Behandlung von σ -Bindungen muß selbstverständlich Coulomb-Kräfte (Anziehung und Abstoßung), Änderungen in der elektronischen kinetischen Energie, Spin-Spin-Wechselwirkungen und Überlappungsintegrale berücksichtigen. Gegenwärtig werden halbempirische Näherungen nach dem Pariser-Parr-Pople-Modell [35] entwickelt, die jedoch außerhalb des hier behandelten Themas liegen.

Die beiden Elektronen im bindenden Orbital liefern eine quantenmechanische Stabilisierungsenergie von 2β . Dieses einfache Verfahren bildet eine theoretische Basis für die Stabilität von Zweielektronen-Verbindungen und für die Aussage der Theorie von Lewis und Langmuir^[34], nach der ein stabiles Atom (abgesehen von Wasserstoff und den Übergangselementen) in einem Molekül vier Elektronenpaare in den äußeren Schalen besitzt. Die Theorie besagt jedoch nicht, daß Einelektronenbindungen (oder auch $1\frac{1}{2}$ -Elektronenbindungen) zu instabilen Strukturen führen müssen. Im Gegenteil gehören π -konjugierte Systeme mit nicht-ganzzahligen Bindungsordnungen zu den stabilsten organischen Verbindungen. Das Prinzip der Elektrendelokalisierung führt zu der wichtigen Folgerung, daß für die Bildung von n Bindungen zu einem stabilen Molekül nicht unbedingt $2n$ Elektronen zur Verfügung stehen müssen, gleichgültig ob es sich um σ - oder π -Bindungen handelt^[36].

Anhand der linearen Kombination dreier Orbitale an drei Atomen^[*] soll das Prinzip näher erläutert werden. Für diesen Fall liefert die Säkulargleichung drei Lösungen, die anti-bindenden (ABO), nicht-bindenden (NBO) und bindenden (BO) Molekülorbitalen entsprechen:

$$\begin{vmatrix} E - \alpha & \beta & 0 \\ \beta & E - \alpha & \beta \\ 0 & \beta & E - \alpha \end{vmatrix} = 0 \quad \begin{matrix} \alpha + \sqrt{2}\beta & \text{---} & \text{ABO} \\ \alpha & \text{---} & \text{NBO} \\ \alpha - \sqrt{2}\beta & \text{---} & \text{BO} \end{matrix}$$

Bisher ist noch nicht erwähnt worden, daß eine Bindung nur bei Kombination zweier Orbitale möglich ist, deren Wellenfunktionen die passende Symmetrie haben. Die möglichen Kombinationen von s - und p -Orbitalen zu den Dreizentren-Molekülorbitalen werden in Abbildung 3 anhand der schematisch dargestellten Vorzeichen und Formen der Wellenfunktionen gezeigt.

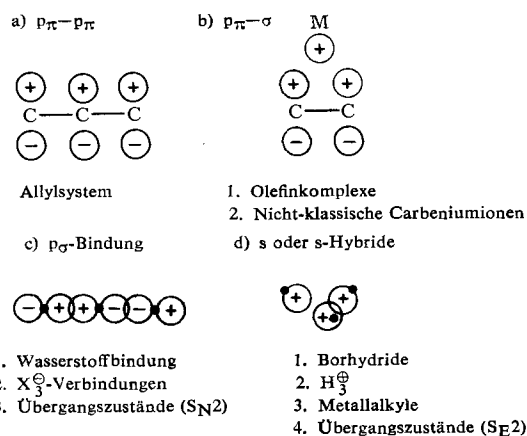


Abb. 3. Kombinationen von s - und p -Orbitalen zu Dreizentren-Molekülorbitalen (schematisch).

[34] G. N. Lewis, J. Amer. chem. Soc. 38, 762 (1916); I. Langmuir, ibid. 41, 868, 1543 (1919).

[35] R. G. Parr u. B. M. Giamarc, Advances phys. Chem. 16, 451 (1965); G. Klopman, J. Amer. chem. Soc. 86, 4550 (1964).

[36] R. P. Bell u. H. C. Longuet-Higgins, Proc. Roy. Soc. 183 A, 357 (1945); J. chem. Soc. (London) 1943, 250.

[*] Der Begriff Linearkombination von Atomorbitalen besagt natürlich nicht, daß das Molekül linear sein muß.

Ganz allgemein gilt, daß unter sonst gleichen Umständen diejenige Konfiguration bevorzugt wird, die zu maximaler (bindender) Überlappung führt. Dies ist qualitativ leicht einzusehen, da eine Bindung ohne Überlappung von zwei Atomorbitalen nicht zustandekommen kann.

Es ist deshalb verständlich, daß die Systeme b), c) und d) die gezeigten Konfigurationen mit maximaler Überlappung haben^[*]. Die Konfiguration des Systems a) ist durch das Skelett der σ -Bindungen vorgegeben.

Aus den Orbitalenergien folgt für ein System mit zwei Elektronen im bindenden Orbital (wie in den Dreizentren-Bindungen von Elektronenmangelverbindungen^[36]) eine Bindungsenergie von $2\sqrt{2}\beta$.

Die Methode kann auf kompliziertere Strukturen ausgedehnt werden, z.B. auf das tetramere Methyllithium (vgl. Abb. 1). In einfachster Darstellung^[37] liegt eine Vierzentren-Bindung vor, entstanden aus der in Abbildung 4 gezeigten Orbitalwechselwirkung. Jede der C-Li-Bindungen ist somit eine Drittelbindung mit wesentlich größerer Bindungslänge als sie für eine einfache C-Li-Bindung geschätzt wird.

Bei der vollständigen Behandlung werden die Gesamtstruktur und, wegen der kleinen Winkel Li-C-Li (68° für CH_3Li), die Li-Li-Wechselwirkungen (der s- und p-Orbitale) berücksichtigt.

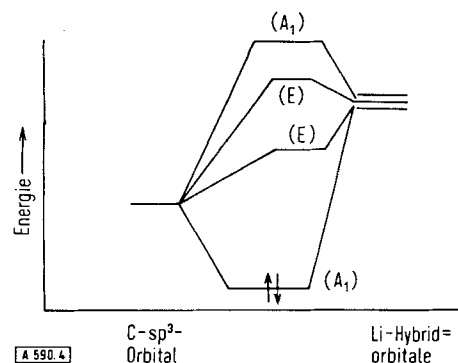
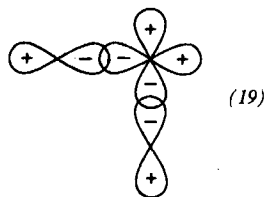


Abb. 4. Vereinfachte Darstellung des MO-Termschemas von tetramerem Methyllithium.

Ein Vierelektronensystem kann sowohl in der Konfiguration c) (Abb. 3) als auch in der Anordnung (19) auftreten, in der zwei getrennte Orbitale des Zentralatoms (p_x und p_y) an der Bindung beteiligt sind.



In dieser Struktur liegen zwei Einelektronenbindungen mit einer Gesamtenergie von 2β vor. Das ist gleich der

[*] Wasserstoffgebundene Strukturen bevorzugen Konfiguration (c) vor (d) wegen der starken Abstoßung zwischen den negativen Ladungen der endständigen Atome (die stark elektronegativen sind).

[37] E. A. C. Lucken u. E. Weiss, J. organometallic Chem. 2, 197 (1964).

Austauschenergie des Systems $X^\ominus + X_2$, so daß (19) keine Stabilisierungsenergie hat. Daher ist die lineare Form mit einer Stabilisierungsenergie von $0,83\beta$ bevorzugt^[*].

Es sei jedoch daran erinnert, daß aus den schon erwähnten Gründen diese geschätzten Stabilisierungsenergien keine Absolutwerte sind. Nach diesem Verfahren müßten z.B. das H_3 -Molekül und das H_3^\ominus -Ion stabil sein, was nicht der Fall ist^[38]. Die Instabilität rührt möglicherweise von interelekttronischen Abstoßungen her, die bei den kleinen interatomaren Abständen groß sind. Andererseits werden wasserstoffgebundene Moleküle (z.B. HF_2^\ominus) durch die hohen Coulomb-Kräfte stabilisiert; im obigen Verfahren können die Elektronegativitätsunterschiede in die α -Werte einbezogen werden, die dann in die Ausdrücke für die Bindungsenergie eingehen.

Havinga und Wiebenga^[14] haben dieses einfache Verfahren auf alle bekannten Interhalogenverbindungen angewendet und unter Benutzung der Näherung $\alpha' = \alpha + n\beta$ (mit n in der Reihenfolge $J < \text{Br} < \text{Cl} < \text{F}$ ansteigend) alle Strukturen (mit Ausnahme der des JF_7) richtig hergeleitet. Als Beispiele sind in Tabelle 3 Werte für das J_5^\ominus -Ion und für BrJCl zusammengestellt.

Tabelle 3. Berechnungen der J_5^\ominus - und der BrJCl -Struktur [14].

J_5^\ominus	Nullte Näherung	Erste Näherung
$\text{J}-\text{J}-\text{J}$	1,66 β	1,76 β
$\text{J}-\text{J}-\text{J}$	1,66 β	1,67 β
$\text{J}-\text{J}-\text{J}$	1,66 β	1,49 β
$\text{J}-\text{J}-\text{J}-\text{J}-\text{J}$	1,46 β	—
$\text{J}-\text{J}-\text{J}-\text{J}$	1,23 β	—
Gemessener Wert für $(\text{CH}_3)_4\text{NJ}_5$	$\text{J} \xrightarrow{2,82} \text{J} \xrightarrow{3,17} \text{J}$ $175^\circ \quad 95^\circ$ $\text{J} \quad \text{J} \quad \text{J}$ $3,17$ $2,82$	
BrJCl	$\text{J}-\text{Br}-\text{Cl}$	$\text{J}-\text{Cl}-\text{Br}$
$16\alpha + 5,04\beta$	$16\alpha + 4,06\beta$	$16\alpha + 4,87\beta$

Wie das Verfahren zeigt, ist die Ladung im nicht-bindenden Orbital lokalisiert, d.h. an den endständigen Atomen, so daß bei unsymmetrischen Molekülen die höher elektronegativen Atome (mit hohen n -Werten) diese Position einnehmen. Diese Aussage wurde experimentell bestätigt.

[38] J. N. Bradley, Trans. Faraday Soc. 60, 1553 (1964); H. C. Bowen u. J. W. Linnett, ibid. 60, 1185 (1965); H. Preuss, Theoret. chim. Acta 2, 344, 362 (1964).

[*] Obwohl die lineare Form von X_3^\ominus stabil ist, zeigt eine einfache Betrachtung der Orbitale im X_3^\ominus , daß die dreieckige Form bei Benutzung von zwei p-Orbitalen (wie z.B. bei den Interhalogenverbindungen) eine Austauschenergie von 4β hat und deshalb stabiler als die lineare Form sein sollte. Röntgenstrukturanalysen [39] an $\text{JCl}_2\cdot\text{SbCl}_6$ und $\text{JCl}_2\cdot\text{AlCl}_4$ bestätigen diese Aussage. [39] C. G. Vonk, Dissertation, Groningen, 1957, zitiert in [13].

Insbesondere werden im ^{35}Cl -NMR-Spektrum von JCl_2^\ominus und JCl_4^\ominus Frequenzen^[40] (die ionischen Charakter anzeigen) von 19,2 und 22,3 MHz gefunden, die etwa halb so groß wie der Wert für J-Cl sind, was auf eine erhebliche Ladungsansammlung auf den endständigen Chloratomen schließen läßt. Die Beteiligung von 5d-Orbitalen an diesen Bindungen wird als gering angesehen.

2.1. Edelgasfluoride

Mit der Synthese stabiler Xenonfluoride erwuchs ein starkes Interesse an der Natur der Bindung in Edelgasfluoriden^[*]. Noch bevor die Strukturen bestimmt worden waren, deutete *Rundle*^[22] die Bindung in Analogie zu der der Interhalogenverbindungen des Jods als mit Beteiligung von 5p-Orbitalen zustande gekommen; anschließende eingehendere Berechnungen sowie spektroskopische Untersuchungen haben diese Interpretation bestätigt^[42,43]. *Pitzer*^[44] hat darauf hingewiesen, daß die Bildungsenergie ΔE hauptsächlich durch das Ionisationspotential des Zentralatoms bestimmt wird (vgl. Tabelle 4).

Tabelle 4. Ionisationspotentiale (I_x) der Edelgase und Halogene; Zusammenstellung der gebildeten Fluoride

Atom	I_x (eV)	Fluoride
J	10,44	JF , JF_7 , JF_5
Br	11,84	BrF , BrF_3 , BrF_5
Xe	12,13	XeF_2 , XeF_4 , XeF_6
Cl	13,01	ClF , ClF_3
Kr	14,00	—

Bei Zugrundelegung eines elektrostatischen Modells ist ΔE gegeben durch

$$\Delta E = I_x - E_F + D_{F_2} - B(\text{F-X-F})$$

worin E_F die Elektronenaffinität des Fluors, D_{F_2} seine Bindungsenergie und $B(\text{F-X-F})$ den Bindungsparameter bedeuten. Da dieser Parameter hauptsächlich durch den Radius von X bestimmt wird und die X-F-Abstände für J, Br, Xe und Cl nur wenig verschieden sind, ist die Stabilität im wesentlichen eine Funktion von I_x .

Die vollständigeren MO-Berechnungen von *Boudreaux*^[42] zeigen, daß bei Berücksichtigung der 5d-, 6s- und 6p-Orbitale nur geringfügige Änderungen der Orbitalenergien resultieren; ähnlich hat *Coulson*^[43] geschlossen, daß die VB- und MO-Methoden, die gleichwertige Beschreibungen des Systems sind, bessere Ergebnisse liefern als die Methoden, die von einer spd-Hybridisierung ausgehen. Auch für die Interpretation von spektroskopischen Befunden^[41] ist das MO-Verfahren vorzuziehen.

[40] C. D. Cornwell u. R. S. Yamasaki, J. chem. Physics 27, 1060 (1957).

[*] Vollständige Übersicht s. [41].

[41] J. G. Malm, H. Selig, J. Jortner u. S. A. Rice, Chem. Reviews 65, 199 (1965).

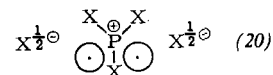
[42] E. A. Boudreaux, J. chem. Physics 40, 246 (1964).

[43] C. A. Coulson, J. chem. Soc. (London) 1964, 1442.

[44] K. S. Pitzer, Science (Washington) 139, 414 (1963).

2.2. Erweiterung auf MX_5 - und MX_6 -Systeme

Die für die Polyhalogenidionen gegebene Deutung kann auch auf die Moleküle PX_5 , SX_6 und ihre Homologen übertragen werden. Wenn man etwa beim PCl_5 drei der P-Cl-Bindungen im sp^2 -Zustand annimmt, dann liefert die Wechselwirkung der übrigen p-Orbitale mit zwei Chloratomen Molekülorbitale der für X_3^\ominus beschriebenen Art [(20)]. Dies ist eine MO-Beschreibung der Resonanzstruktur $\text{PX}_4\text{X}^\ominus$, die auf *Pauling*^[9] zurückgeht^[*].



Die kleineren Koordinationszahlen der Elemente der ersten Periode^[**] können wegen ihrer erheblich kleineren Atomradien mit der Annahme stärkerer nicht-bindender Abstoßung (und vielleicht auch verstärkter gegenseitiger Abstoßung der bindenden Elektronen) gedeutet werden. Hinweise für solche Abstoßungen findet man in der starken Abnahme der Stabilität in den Reihen $\text{CF}_4 \rightarrow \text{CJ}_4$ und $\text{BF}_4^\ominus \rightarrow \text{BJ}_4^\ominus$; CH_3J ist recht stabil, während CJ_4 leicht dissoziiert. Bei Abschätzungen der nicht-bindenden Abstoßungen wurden zu meist die Liganden als starre Kugeln mit bestimmten van-der-Waals-Radien angenommen; z. B. hat *Rundle*^[33] auf diese Weise Koordinationszahlen berechnet (Tabelle 5).

Tabelle 5. Aus sterischen Betrachtungen abgeleitete Koordinationszahlen n bei ElX_n . El = C, P.

X	El = C			X	El = P		
	r_v [a]	d_c [b]	n [c]		r_v [a]	d_c [b]	n [c]
H	1,2	1,09	3,6	H	1,2	1,42	5,5
C	1,6	1,54	3,9	F	1,35	1,74	6,5
O	1,40	1,43	4,2	Cl	1,88	2,09	5,4
F	1,35	1,41	4,3	Br	1,95	2,24	5,3
Cl	1,80	1,76	4,0	J	2,15	2,43	5,1
Br	1,95	1,91	4,0				
J	2,15	2,10	4,0				

[a] r_v ist der van-der-Waals-Radius von X.

[b] d_c ist der Abstand El-X (Summe der covalenten Radien).

[c] $n = 4 d_c^{2/2} / \sqrt{3} r_v^2$.

[*] Berechnungen nach elektrostatischen Modellen^[45] unter Berücksichtigung nicht-bindender Abstoßung (s. u.) zeigen, daß die Geometrie der trigonalen Bipyramide energetisch etwas günstiger ist als die der quadratischen Pyramide. Kinetische Untersuchungen mit optisch aktiven tetrakoordinierten Phosphorverbindungen führen zum gleichen Ergebnis^[46]. Zur Deutung der Stereochemie ist es also nicht nötig, sp^3d -Hybridisierung vorauszusetzen.

[**] Abgesehen von Elektronenmangelverbindungen, bei denen maximal acht Elektronen an jedem Atom vorkommen können. Aus Symmetriegründen können d-Orbitale hier nicht beteiligt sein^[47], wie auch aus energetischen Gründen ihrer Beteiligung Grenzen gesetzt sind.

[45] J. Zemann, Z. anorg. allg. Chem. 324, 241 (1963).

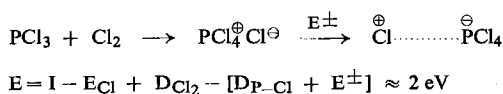
[46] R. F. Hudson u. M. Green, Angew. Chem. 75, 47 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 11 (1963).

[47] M. J. S. Dewar, J. chem. Soc. (London) 1953, 2885.

[48] D. P. Craig, A. Maccoll, R. S. Nyholm, L. E. Orgel u. L. E. Sutton, J. chem. Soc. (London) 1954, 332; H. H. Jaffé, J. chem. Physics 21, 258 (1953).

Die genannten sterischen Faktoren können auch bei Koordinationsverbindungen der Übergangselemente von Bedeutung sein.

Es sei hier erwähnt, daß eine Struktur wie (20) energetisch möglich ist^[*], wie die folgende empirische Rechnung^[49] zeigt:



I ist das Ionisationspotential von PCl_3 , E_{Cl} die Elektronenaffinität des Chlors, $D_{\text{P-Cl}}$ die Dissoziationsenergie einer P-Cl-Bindung im PCl_3 .

Obwohl eine solche Abschätzung sehr grob ist, ist *Pitzer*^[50], der auch die Herkunft der bei Beteiligung von 3d-Orbitalen aufzuwendenden Anregungsenergie untersucht hat, zu den gleichen Folgerungen gelangt. Die in Abschnitt 1.4. erläuterten neueren experimentellen Daten über die Verbindungen RPF_4 und R_2PF_3 können mit Hilfe dieses Modells zwanglos gedeutet werden. Die verlängerten und höher polarisierten axialen P-F-Bindungen, sowie die Neigung der am stärksten elektronegativen Atome zur Besetzung der axialen Positionen folgen also direkt aus dem angenommenen Modell, während diese Beobachtungen anhand von Modellen, die weitgehende sp^3d -Hybridisierung des Phosphors^[48] voraussetzen, nicht unmittelbar verständlich sind. Die Winkelverteilung der d-Orbitale hat zweifellos die richtige Symmetrie für Hybridisierung mit s- und p-Orbitalen (z.B. d_{z^2} , in (16) und $d_{2z^2-y^2}$ in SF_6). In dieser Hinsicht ist die Bildung von penta- und hexakoordinierten Verbindungen von Elementen der zweiten Periode unter Benutzung von zehn bis zwölf Valenzelektronen, und das Unvermögen der Elemente der ersten Periode zur Bildung solcher Verbindungen, ohne weiteres auf der Basis von 3s, 3p, 3d-Hybridisierung erklärlich, die wirksamer ist als 2s, 2p, 3d-Hybridisierung.

Die radiale Verteilung stellt jedoch ein größeres Problem dar. Bei Benutzung von Slater Orbitalen (die bekanntlich die Orbitale nicht ganz zureichend beschreiben) erweisen sich die 3d-Orbitale als zu diffus für die Bindung mit $p\sigma$ - oder $p\pi$ -Orbitalen, es sei denn, das Zentralatom trägt eine positive Ladung^[48]. Dies ist gleichbedeutend mit der Annahme teilweiser Ionisierung durch Ladungsverschiebung aus dem spd -Hybridorbital zu den elektronegativen endständigen Atomen^[48]. Andererseits lassen neuere Hartree-Fock-Berechnungen^[51] mit SCF-Orbitalen vermuten, daß selbst bei einem ungeladenen Zentralatom noch merkliche Überlappung möglich ist. (Die kürzlich bekannt-

gewordene Stabilität des $\text{H}_2\text{S}^{\ominus}$ -Radikalanions^[52] scheint dieses Ergebnis zu stützen.)

Es verbleibt noch das Problem der hohen 3s→3d-Übergangsenergie. Obwohl das 3d-Niveau die Energie der nicht-bindenden Orbitale zu einem gewissen Grade beeinflussen wird, ist dieser Beitrag anscheinend zu klein, um die physikalischen Eigenschaften, insbesondere Bindungslängen und Stereochemie, zu bestimmen. Das oktaedrische SF_6 -System ist theoretisch leichter zugänglich als das PCl_5 -System und ist in den letzten Jahren genauer untersucht worden. *Craig* und *Magnusson*^[53] benutzten ein elektrostatisches Modell, in dem das Schwefelatom von sechs positiven Ladungen (welche die elektronegativen Liganden darstellen) umgeben ist. Die diffusen Slater-3d-Orbitale werden zusammengezogen und werden geometrisch mit den 3s- und 3p-Orbitalen vergleichbar, jedoch wird die Übergangsenergie zum 3d-Niveau durch das elektrostatische Feld noch wesentlich vergrößert.

In einer neueren Arbeit haben *Craig* und *Zauli*^[54] das elektrostatische Modell durch ein molekulares Modell ersetzt, in dem der Schwefel von sechs Fluoratomen umgeben ist; *Cruickshank*^[55] hat kürzlich SCF-Orbitale in dieses Modell eingeführt. Die ausführlichen Berechnungen lassen erkennen, daß im Ligandenfeld (im Gegensatz zum elektrostatischen Feld) das System durch Beteiligung von 3d-Orbitalen um mehrere eV stabilisiert wird.

Aus mehreren Gründen ist es vernünftig anzunehmen, daß $\overset{\oplus}{\text{S}} \equiv$ in stärkerem Maße d-Orbitale (und andere angeregte Niveaus) heranzieht als $\overset{\oplus}{\text{P}} =$, wie die unterschiedlichen Eigenschaften der SO-Gruppe in Sulfonen und Sulfoxiden (die wahrscheinlich durch koordinative Bindungen befriedigend dargestellt werden können) zeigen. Außerdem scheint die Stabilität von Molekülen^[56] wie $\text{N} \equiv \text{SF}_3$ die Beteiligung starker $p\pi$ - $d\pi$ -Bindungen und sp^3d^2 -Hybridisierung des Schwefels zu erfordern.

Abschließend sei nochmals die Bedeutung eingehender spektroskopischer Untersuchungen (besonders NMR-, ESR- und Kernquadrupolresonanz-Untersuchungen) für die Abschätzung der Beteiligung von angeregten Niveaus an der Bindung in den beschriebenen Molekültypen hervorgehoben. Bei Aussagen über die Natur der Bindung anhand von Bindungslängen, Bindungsenergien und stereochemischen Eigenschaften sollte vorsichtig verfahren werden. Auch der Einfluß der Konjugation auf die Energie organischer π -Systeme^[57] ist aus diesen Daten nur schwierig zu bestimmen, da Änderungen in der Hybridisierung erheblichen Einfluß auf die σ -Bindungen zu Kohlenstoff haben.

Eingegangen am 14. Juni 1966 [A 590]
Übersetzt von Dr. K. W. Böldcker, Karlsruhe

[*] Die Ionisationspotentiale von PH_3 (10 eV) und PCl_3 (12,3 eV) liegen innerhalb des in Tabelle 4 angegebenen Bereichs. Wenn also die Beteiligung von 5d-Orbitalen in XeF_2 klein ist, sollte eine Beteiligung des schwerer erreichbaren 3d-Orbitals an der axialen X-P-X-Bindung analog ebenfalls klein sein.

[49] R. F. Hudson: Structure and Mechanism in Organo-Phosphorus Chemistry. Academic Press, New York 1965, S. 50.

[50] K. S. Pitzer, J. Amer. chem. Soc. 70, 2140 (1948).

[51] D. W. J. Cruickshank, B. C. Webster u. D. F. Mayers, J. chem. Physics 40, 3733 (1964).

[52] J. E. Bennett, B. Mile u. A. Thomas, Chem. Commun. 1966, 182.

[53] D. P. Craig u. E. A. Magnusson, J. chem. Soc. (London) 1956, 4895.

[54] D. P. Craig u. C. Zauli, J. chem. Physics 37, 601 (1962).

[55] D. W. J. Cruickshank, Vortrag vor dem Symposium „Modern Views of Valency and Bonding“, Southampton 1966.

[56] W. H. Kirchoff u. E. Bright Wilson, J. Amer. chem. Soc. 84, 335 (1962).

[57] M. J. S. Dewar u. H. N. Schmeising, Tetrahedron 5, 166 (1959)