

Die in dieser Arbeit entwickelte anschauliche Modellvorstellung macht hauptsächlich die Wechselwirkungen zwischen den Elektronenpaaren der Valenzschale eines Zentralatoms für die Molekülstruktur verantwortlich – in der Annahme, daß Wechselwirkungen zwischen den Liganden im allgemeinen (d.h., wenn es sich nicht um große Gruppen oder Chelatbildner handelt) von untergeordneter Bedeutung sind. Wenn einsame Elektronenpaare in der Valenzschale des Zentralatoms zugegen sind, lassen die beiden Theorien – maßgebliche Bedeutung der Wechselwirkungen zwischen Elektronenpaaren oder maßgebliche Bedeutung der Wechselwirkungen zwischen Liganden – verschiedene Strukturen erwarten. Für die überwiegende Mehrheit der Fälle entsprechen die experimentell bestimmten Strukturen denjenigen, die zu erwarten sind, wenn einsame Elektronen als „stereochemisch aktiv“ angesehen werden, d.h. wenn der sterische Bau eines Moleküls durch Abstoßungen zwischen Elektronenpaaren in der Valenzschale des Zentralatoms bestimmt wird.

1. Einleitung

Bis heute ist es nicht möglich, eine vollständige und exakte quantenmechanische Behandlung selbst eines dreiatomigen Moleküls durchzuführen, weil die Schrödinger-Gleichung für Vielelektronensysteme nicht exakt lösbar ist. Daher wird praktisch immer angenommen, daß die n -Elektronen-Wellenfunktion eines Systems als Produkt, oder als Summe über Produkte, von n wasserstoffähnlichen Einelektronen-Atomorbitalen dargestellt werden kann. In der bekannten „valence bond“-Theorie werden räumlich gerichtete Valenzen mit den Richtungseigenschaften von p - und d -Atomorbitalen erklärt.

Diese wasserstoffähnlichen Atomorbitale genügen jedoch häufig nicht zu einer befriedigenden Beschreibung der bindenden Molekülorbitale. Um diesem Mangel abzuweichen, wurde das Prinzip der Hybridisierung eingeführt. Bekanntlich resultiert daraus, daß zwei sp -Bindungen linear sind, drei sp^2 -Bindungen mit Winkeln von 120° in einer Ebene liegen und vier sp^3 -Bindungen auf die Ecken eines Tetraeders gerichtet sind, aber darüber hinaus kann die Theorie keine brauchbaren Voraussagen über die Stereochemie von Molekülen geben. Tatsächlich sind sogar diese Aussagen weitgehend unabhängig von der für die ursprünglichen Einelektronen-Orbitale gewählten Form und folgen im Grunde aus der Anwendung des Pauli-Prinzips.

Zweck dieser Arbeit ist, einen unmittelbar auf das Pauli-Prinzip gegründeten Zugang zur Stereochemie aufzuzeigen, ohne daß versucht werden soll, die Wellenfunktionen der einzelnen Orbitale oder des Gesamtsystems explizit darzustellen.

2. Das Pauli-Prinzip

In seiner allgemeinsten Formulierung besagt das Pauli-Prinzip, daß die Wellenfunktion eines jeden Systems in Bezug auf den Austausch von Elektronen antisym-

metrisch sein muß. Für den Austausch von Koordinaten (Raum- oder Spinkoordinaten) der Elektronen 1 und 2 gilt nach dem Pauli-Prinzip also

$$\psi(x_1, x_2, x_3 \dots) = -\psi(x_2, x_1, x_3 \dots).$$

Wenn nun zwei Elektronen dieselben (Raum- oder Spin-)Koordinaten haben, d.h. wenn $x_1 = x_2 = x$, dann ist

$$\psi(x, x, x_3 \dots) = -\psi(x, x, x_3 \dots)$$

und deshalb $\psi(x, x, x_3 \dots) = 0$.

Wenn somit zwei Elektronen die gleichen Spin- und Raumkoordinaten haben, verschwindet die Wellenfunktion, oder anders ausgedrückt, zwei Elektronen mit gleichem Spin können nicht am gleichen Ort im Raum sein. Im allgemeinen ist die Wahrscheinlichkeit klein, zwei Elektronen mit parallelem Spin in räumlicher Nachbarschaft zu finden, groß aber dafür, daß sie weit voneinander entfernt sind [1, 2].

Wenn also zu einem Kern zwei Elektronen mit parallelem Spin gehören, dann liegen deren wahrscheinlichste Aufenthaltsorte auf einer durch den Kern gehenden Achse (sind also in allen Ebenen des Raumes über einen Kreisbogen von 180° verbunden), bei drei Elektronen liegen sie in einer Ebene mit jeweils 120° , und die wahrscheinlichsten Aufenthaltsorte für vier Elektronen mit parallelen Spins sind die Ecken eines regelmäßigen Tetraeders. Man kann sich vorstellen, daß die Elektronen den kugelförmigen Raum um den Kern unter sich aufteilen: So besetzen im Fall zweier Elektronen jedes je eine Halbkugel, und bei drei Elektronen besetzt jedes ein Kugelsegment von 120° (Abb. 1). Die Elektronen werden also so behandelt, als ob sie nichtüberlappende Orbitale dieser geometrischen Formen besetzten.

[*] Prof. Dr. R. J. Gillespie
Department of Chemistry, McMaster University
Hamilton, Ontario (Canada)

[1] P. G. Dickens u. J. W. Linnett, Quart. Rev. (chem. Soc., London) 9, 339 (1957).

[2] J. W. Linnett, The Electronic Structure of Molecules, Methuen (1964).

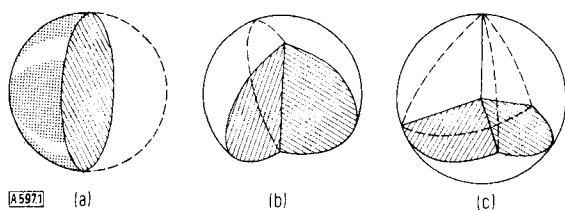


Abb. 1. Die Orbitale für zwei (a), drei (b) und vier (c) einzelne Elektronen mit parallelem Spin oder Elektronenpaare, dargestellt als Kugel-segmente.

Diese Elektronenverteilung geht auf die Spin-Beziehungen zwischen den Elektronen zurück und ist direkte Konsequenz des Pauli-Prinzips. In Molekülen wie CH_4 , NH_3 und H_2O sind dem zentralen Partner je vier Elektronen mit gleichem Spin, die zu einer tetraedrischen Anordnung neigen, zuzuordnen sowie vier weitere Elektronen mit entgegengesetztem Spin, die ebenfalls diese Anordnung anstreben. Die elektrostatische Abstoßung zwischen den Elektronen forciert die tetraedrische Anordnung und hält zugleich die beiden Tetraeder auseinander. Die Anziehung durch die übrigen Kerne – durch die Wasserstoffkerne in den obigen Beispielen – bewirkt jedoch, daß Elektronenpaare mit entgegengesetztem Spin in das gleiche Raumsegment, d.h. in das gleiche Orbital, gezogen werden, so daß die beiden Tetraeder nahezu gleich orientiert sind. So entsteht das Bild von den Elektronenpaaren mit entgegengesetzten Spins, die vier lokalisierte, tetraedrisch ausgerichtete Orbitale besetzen (Abb. 1). Bei drei derartigen Elektronenpaaren, so im BF_3 , werden drei lokalisierte Orbitale besetzt, die in Winkeln von 120° zueinander stehen.

3. Elektronenpaar-Anordnungen

Ein brauchbares Modell zur Erläuterung der wahrscheinlichsten Anordnungen verschiedener Anzahlen von Elektronenpaaren um einen zentralen Kern ist das, bei dem jedes Elektronenpaar als ein Punkt auf der Oberfläche einer den Kern umschließenden Kugel angesehen wird^[3]. Es wird also gefragt, wie sich die Punkte anordnen werden, wenn diese in Übereinstimmung mit dem Pauli-Prinzip soweit wie möglich auseinanderstreben, oder präziser, wenn der kleinste Abstand zwischen beliebigen Elektronenpaaren maximiert ist.

Dieses Problem ist mathematisch behandelt worden (mit Ausnahme des Zehn-Teilchen-Problems)^[4,5]; die Ergebnisse sind in Abbildung 2 gezeigt. Die Anordnung von fünf Punkten ist nicht eindeutig, da sich eine trigonale Bipyramide oder eine quadratische Pyramide, oder eine zwischen beiden Figuren liegende Geometrie ergeben kann. Die optimale Anordnung für zehn Teilchen ist nicht sicher ermittelt worden.

Für die Maximalisierungsaufgabe kann man auch die Packung von Kugeln um einen zentralen Kern betrachten, wobei jede Kugel das Orbital eines Elektronenpaares darstellt. Drei

[3] R. J. Gillespie, *Canad. J. Chem.* **38**, 818 (1960).

[4] K. Schutte u. B. L. van de Waerden, *Math. Ann.* **123**, 96 (1951); J. Leech, *Math. Gazette* **41**, 81 (1957).

[5] H. S. M. Coxeter, *Trans. New York Acad. Sci.* **24**, 320 (1962).

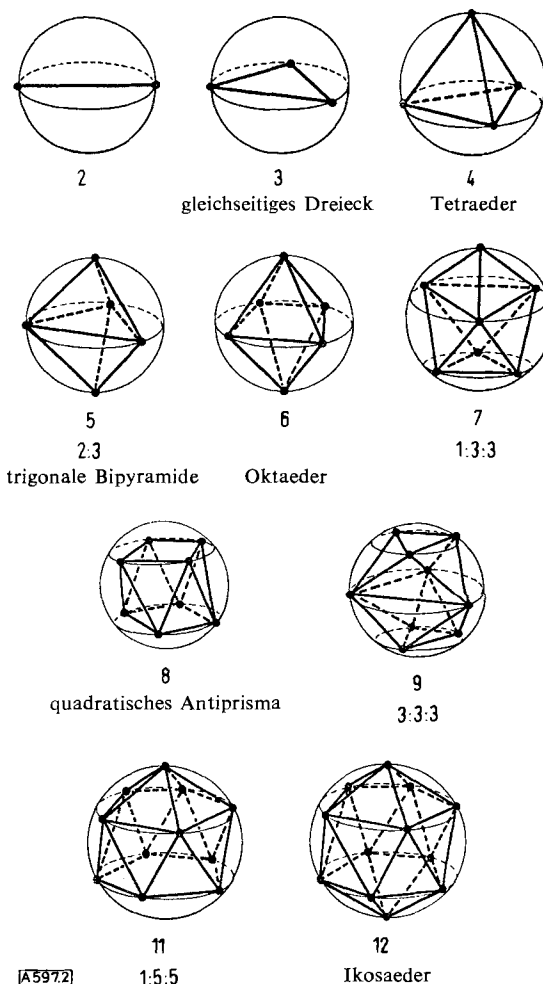


Abb. 2. Anordnung von Punkten (hier Elektronenpaaren) auf einer Kugeloberfläche, für die sämtliche Nachbarabstände maximiert sind. Die Anzahl der gleich- oder verschiedenwertig angeordneten Punkte ist angegeben.

Kugeln ordnen sich so zu einem gleichseitigen Dreieck, vier Kugeln zu einem Tetraeder, sechs Kugeln zu einem Oktaeder, usw. Dies ist das zuerst von Kimball^[6] vorgeschlagene Modell der sich berührenden Kugeln, das in den letzten Jahren von Bent^[7] wiederholt angewendet worden ist.

Wenn Vielelektronensysteme mit Hilfe wasserstoffähnlicher Einelektron-Orbitale beschrieben und diese (unter Berücksichtigung des Pauli-Prinzips) zu austausch-antisymmetrischen Molekülorbitalen kombiniert werden, geht das einfache Bild von individuellen Einelektronen-Verteilungen weitgehend verloren, weil die Ausgangsorbitale im allgemeinen erheblich überlappen, und weil das Pauli-Prinzip zwei Elektronen mit gleichem Spin am gleichen Ort im Raum verbietet. Wenn die Darstellung der Elektronenverteilung auf der Basis von Einelektron-Orbitalen beibehalten werden soll, so wird das beste Bild durch Konstruktion von Hybridorbitalen aus den ursprünglichen Atomorbitalen erhalten. Diese Hybridorbitale haben die Eigenschaft, stärker in einzelnen Raumbereichen konzentriert zu sein und weniger zu überlappen als die ursprünglichen Atomorbitale. Die expliziten Formen dieser Hybridorbitale geben nicht unbedingt eine genauere Beschreibung der Elektronen-

[6] Für Hinweise auf unveröffentlichte Arbeiten von G. E. Kimball vgl. [7].

[7] H. A. Bent, *J. chem. Educat.* **40**, 446 (1963).

dichte in einem Molekül als das grobe Bild nichtüberlappender Orbitale.

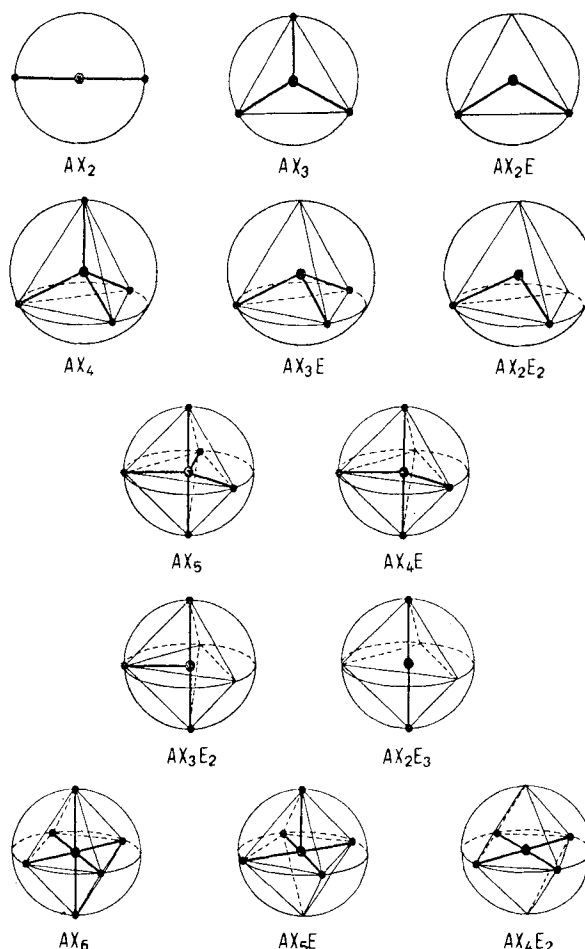
Statt bei der Beschreibung eines Moleküls von wasserstoffähnlichen Atomorbitalen auszugehen, die dann durch Hybridisierung zu neuen Orbitalen umgeformt werden, erscheint es sinnvoller, mit lokalisierten nichtüberlappenden Orbitalen zu beginnen. Da das Konzept der Hybridisierung von Atomorbitalen mißverstanden und vielfach als Vorgang, nicht aber als mathematische Operation aufgefaßt worden ist, hat jede ohne Zuhilfenahme der Hybridisierung auskommende Theorie einen gewissen Vorteil.

4. Die Gestalt von Molekülen

Die in Abbildung 2 gezeigten bevorzugten Anordnungen können dazu dienen, die Stereochemie von Molekülen mit Koordinationszahlen bis zu zwölf zu bestimmen. Die jeweils zu einer gegebenen Anzahl von Elektronenpaaren bevorzugte Anordnung kann zu mehreren Molekülformen führen, je nach der relativen Anzahl bindender, nichtbindender und einsamer Paare. Wenn A ein Zentralatom ist, X ein Ligand und E ein nichtbindendes Paar, dann wird die Gestalt eines Moleküls AX_mE_n mit Einfachbindungen durch die bevorzugte Anordnung der $m+n$ Elektronenpaare bestimmt. Die möglichen Molekülgestalten, die auf diese Weise erhalten werden können, sind in Tabelle 1 und Abbildung 3 für bis zu sechs Elektronenpaaren aufgeführt^[8,9]. Dies sind die tatsächlich bekannten Formen für Moleküle des jeweiligen Typs AX_mE_n .

[8] R. J. Gillespie u. R. S. Nyholm, Quart. Rev. (chem. Soc., London) 11, 339 (1957).

[9] R. J. Gillespie, J. chem. Educat. 40, 295 (1963).



A5973

Abb. 3. Formen einfach-gebundener Moleküle mit bis zu sechs Elektronenpaaren in der Valenzschale des Zentralatoms.

Tabelle 1. Molekülgestalten von Verbindungen der Hauptgruppenelemente sowie der d^{10} , d^5 (freie Spins)- und d^{10} -Übergangselemente.

Anzahl d. Elektronenpaare	Anordnung	Typ	Gestalt	Beispiel
2	linear	AX_2	linear	Hg_2Cl_2 , HgX_2 , CdX_2 , ZnX_2 , $Ag(CN)_2^-$, $Au(CN)_2^-$, $(AuCN)_n$
3	dreieckig	AX_3	dreieckig	BX_3 , GaJ_3 , $In(CH_3)_3$, $(Cu(CN)_2)_n$
		AX_2E	V-förmig	SnX_2 , PbX_2
4	tetraedrisch	AX_4	tetraedrisch	$(BeCl_2)_n$, $(Be(CH_3)_2)_n$, BeX_4^{2-} , BX_4^- , CX_4 , NX_4^+ , $OBe_4(CH_3CO_2)_6$, BeO , ZnO , AgO , Al_2Cl_6 , SiX_4 , GeX_4 , PbX_4 , AsX_4 , CuX , ZnX_2^{2-} , HgX_4^{2-} , TiX_4 , ZrX_4 , TbX_4
		AX_3E	trigonal-pyramidal	NX_3 , CH_3^+ , PX_3 , AsX_3 , SbX_3 , P_4O_6 , As_2O_3 , Sb_2O_3 , $(AsO_2)_n$
		AX_2E_2	V-förmig	OX_2 , SX_2 , SeX_2 , TeX_2
5	trigonal-bipyramidal	AX_5	trigonal-bipyramidal	PCl_5 , PF_5 , PF_3Cl_2 , $SbCl_5$, $Sb(CH_3)_3Cl_2$, $NbCl_5$, $NbBr_5$, $TaCl_5$, $TaBr_5$, V_2O_5 , $(VO_3)_n$
		AX_4E	C_{2v}	SF_4 , SeF_4 , R_2SeCl_2 , R_2SeBr_2 , R_2TeCl_2 , R_2TeBr_2
		AX_3E_2	T-förmig	ClF_3 , BrF_3 , $C_6H_5JCl_2$
		AX_2E_3	linear	JCl_2^- , J_3^- , XeF_2
6	oktaedrisch	AX_6	oktaedrisch	SF_6 , SeF_6 , TeF_6 , MoF_6 , WF_6 , WCl_6 , S_2F_{10} , $Te(OH)_6$, $(NbCl_5)_2$, PCl_6^- , PF_6^- , $Sb(OH)_6^-$, SbF_6^- , $(SbF_5)_n$, SiF_6^{2-} , $SnCl_6^{2-}$, $PbCl_6^{2-}$, TaF_6^- , NbF_6^- , VF_6^- , $TiCl_6^{2-}$, FeF_6^{3-}
		AX_5E	quadratisch-pyramidal	BrF_5 , JF_5
		AX_4E_2	quadratisch	JCl_4^- , J_2Cl_6 , BrF_4^- , $JCl_2 \cdot SbCl_6$, XeF_4

Die Gestalt von Molekülen mit Mehrfachbindungen ist auf der Basis derselben Elektronenpaar-Anordnungen ebenfalls leicht zu übersehen. Zum Beispiel ist im Äthylen jedes Kohlenstoffatom von vier tetraedisch angeordneten Elektronenpaaren umgeben, von denen zwei zwischen den beiden Kohlenstoffatomen unter Bildung der Doppelbindung, d.h. zweier gebogener Bindungen, verteilt sind. Im allgemeinen ist es jedoch einfacher, die beiden Elektronenpaare einer Doppelbindung oder die drei Elektronenpaare einer Dreifachbindung wie große Doppel- oder Dreifachbindungsorbitale zu behandeln. Die Gestalt eines Moleküls AX_mE_n , in dem ein oder mehrere Liganden durch Mehrfachbindungen gebunden sind, wird näherungsweise durch den Wert $m+n$ bestimmt, wobei m jetzt die Anzahl der Liganden oder bindenden Orbitale ist und nur ein Vierelektronen-Orbital für jede Doppelbindung bzw. ein Sechselektronen-Orbital für jede Dreifachbindung berücksichtigt wird^[8,9]. Die Struktur des Äthylens basiert somit auf der 120° -Anordnung der drei Bindungsorbitale ohne einsame Paare, während die pyramidale Gestalt der Moleküle $SOCl_2$ und XeO_3 auf der tetraedischen Anordnung von drei bindenden Orbitalen und einem einsamen Paar beruht. Beispiele für die Formen von Molekülen mit Mehrfachbindungen sind in Abbildung 4 angegeben.

5. Durchdringungs- oder „weiche“ Orbitale

Bisher haben wir nur die ungefähre Molekülgestalt betrachtet. Die Theorie kann jedoch so verfeinert werden, daß sie viele Einzelheiten verstehen läßt. Zunächst kann man sich vorstellen, daß Elektronenwolken nicht hart sind, wie bisher angenommen, sondern daß sie sich bis zu einem gewissen Grad durchdringen können. Das Prinzip der Maximalisierung des kleinsten Abstandes zwischen Punkten auf der Kugeloberfläche ist gleichbedeutend mit der Annahme, daß zwischen den einzelnen Punkten eine Abstoßungskraft

$$F = \frac{1}{r^n}, \text{ mit } n = \infty$$

wirksam ist.

Wenn man Durchdringung oder Überlappung der Orbitale zuläßt, wenn also die Orbitale als „weich“ angesehen werden dürfen, dann entspricht das einem Kraftgesetz mit $n < \infty$; die wahrscheinlichen Werte für n liegen zwischen 6 und 12^[10]. Wäre die Wechselwirkung eine rein elektrostatische, dann würde das Coulombsche Kraftgesetz gelten, d.h. $n = 2$. Die unter dem Einfluß eines umgekehrt-quadratischen Kraftgesetzes bevorzugten Anordnungen von Teilchen auf einer Kugeloberfläche sind schon früher abgeleitet worden^[10]. Abgesehen von der Anordnung für sieben Teilchen werden dieselben Anordnungen wie nach $1/r^n$ für $n = \infty$ gefunden. Demnach muß geschlossen werden, daß die in Abbildung 2 gezeigten Anord-

nungen – vom Fall mit sieben Teilchen abgesehen – unabhängig von n sind, solange $n \geq 2$, daß sie also sowohl für „weiche“ wie für „harte“ Orbitale gelten.

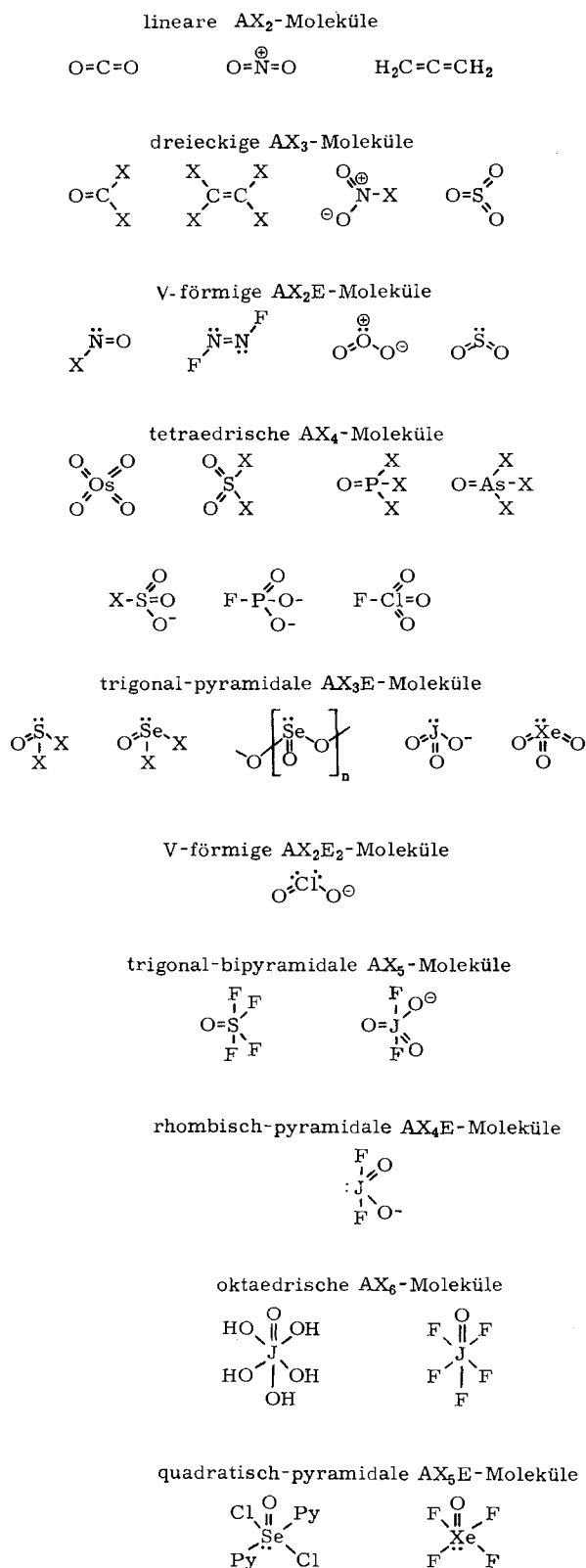


Abb. 4. Beispiele zur Gestalt von Molekülen mit Mehrfachbindungen.

Bei fünf Elektronenpaaren ist die günstigste Anordnung für $n = 2$ (und tatsächlich für alle $n < \infty$) die der trigonalen Bipyramide, nicht die der quadratischen Pyramide. Der spezielle Fall mit sieben Elektronenpaaren ist in Abschnitt 11 diskutiert.

[10] L. Foppl, J. reine angew. Math. 141, 251 (1912).

6. Bindungswinkel in Molekülen mit einsamen Elektronenpaaren

Da einsame Elektronenpaare nur unter der Anziehung eines Kerns stehen, während bindende Paare von zwei Kernen angezogen werden, ist die Annahme vernünftig, daß die Ladungswolken der einsamen Elektronenpaare größer sind und mehr Raum an der „Oberfläche“ des Zentralatoms beanspruchen als die der bindenden Elektronen (siehe Abb. 5). Dies hat mehrere wichtige Konsequenzen.

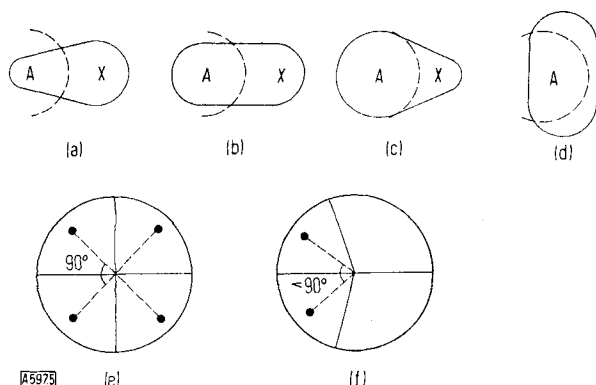


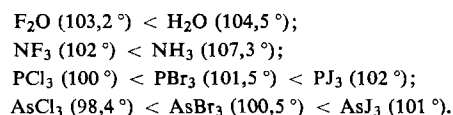
Abb. 5. Formen bindender und nicht-bindender Orbitale. (a), (b) und (c) verdeutlichen den Einfluß abnehmender Elektronegativität des Liganden X; das Elektronenpaar besetzt einen zunehmend größeren Teil der „Oberfläche“ des Zentralatoms A. (d) zeigt ein einsames Elektronenpaar mit noch größerer Raumbeanspruchung an der „Oberfläche“ des Zentralatoms A. (e) stellt eine zweidimensionale Anordnung von vier gleichwertigen bindenden Orbitalen unter einem Bindungswinkel von 90° ($109,5^\circ$ in dreidimensionaler Darstellung) dar. (f) zeigt, wie sich der Ersatz von zwei der bindenden durch einsame Elektronenpaare auswirkt: der Bindungswinkel ist jetzt kleiner als 90° ($< 109,5^\circ$ in dreidimensionaler Darstellung).

Wenn bindende Elektronenpaare durch einsame Elektronenpaare ersetzt werden, wird der Winkel zwischen den bindenden Paaren, d.h. zwischen den Bindungen, kleiner. Beispielsweise nimmt in der Reihe CH_4 , NH_3 , H_2O der Bindungswinkel vom Tetraederwinkel $109,5^\circ$ im CH_4 über $107,3^\circ$ im NH_3 zu $104,5^\circ$ im H_2O ab, indem ein oder zwei bindende Elektronenpaare durch einsame Paare ersetzt werden. Man kann auch sagen, daß durch einsame Elektronenpaare andere Elektronenpaare stärker abgestoßen werden als durch bindende Paare. Wenn eines der sechs Elektronenpaare einer oktaedrischen Anordnung einsam ist, wie im JF_5 oder BrF_5 , dann ist der Bindungswinkel kleiner als der ideale Oktaederwinkel 90° .

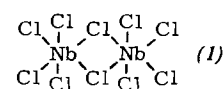
Wenn einem oder mehreren einsamen Elektronenpaaren eines Moleküls mehr als eine Position zur Wahl steht, dann neigen diese wegen ihrer größeren Ausdehnung und stärkeren Wechselwirkung mit anderen Elektronenpaaren dazu, Positionen nach folgenden Gesichtspunkten einzunehmen: solche, die den größten Raum bieten; solche, die zwei oder mehrere einsame Paare soweit wie möglich getrennt halten; und solche, die ihre Wechselwirkungen mit anderen Elektronenpaaren möglichst klein werden lassen. In einem Molekül AX_4E_2 nehmen so die einsamen Paare *trans*-Positionen ein, so daß das Molekül eben-quadratische Form hat.

7. Variation der Bindungswinkel mit der Elektronegativität der Liganden

Die Vergrößerung der Elektronegativität oder der effektiven Kernladung eines Liganden bewirkt eine Verkleinerung der Orbitalausdehnung des bindenden Elektronenpaares^[1,8], so daß mehr Platz für die anderen Orbitale bleibt (Abb. 5). Zum Beispiel nehmen die Bindungswinkel mit steigender Elektronegativität der Liganden wie folgt ab:



Ein interessantes Beispiel etwas anderer Art ist das dimere Niobpentachlorid, das Struktur (I) hat^[11].



Die Chloratome der Brücken haben formal positive Ladung und müssen deshalb eine höhere effektive Elektronegativität als die übrigen Chloratome haben. Dies hat eine Verzerrung der regelmäßigen oktaedrischen Anordnung um das Niob in der Weise zur Folge, daß die beiden Brückenatome, die kleinere Orbitale haben, einen Bindungswinkel $< 90^\circ$ am Niob bilden, während die übrigen Chloratome mit Bindungswinkeln $> 90^\circ$ verknüpft sind.

8. Bindungswinkel in Molekülen mit Mehrfachbindungen

Da die Orbitale von Doppel- und Dreifachbindungen größer sind als die der Einfachbindungen, sind die unter Beteiligung von Mehrfachbindungen zustandekommenden Valenzwinkel größer als die zwischen Einfachbindungen allein^[9]. So würde jedes Kohlenstoffatom des Äthylens in erster Näherung eine um jeweils 120° verschiedene Orientierung von zwei Einfach- und einer Doppelbindung aufweisen. Aber da das Doppelbindungsorbital größer ist, ist der Winkel zwischen der Doppel- und den Einfachbindungen größer als 120° , während der von den Einzelbindungen gebildete Winkel kleiner als 120° ist. Für alle anderen Moleküle AX_3 findet man ähnliche Verhältnisse (vgl. Tab. 2).

Ähnlich sind in Molekülen AX_4 und AX_3E mit einer Doppelbindung die unter Beteiligung dieser Bindung gebildeten Winkel stets größer als der Tetraederwinkel, während die übrigen Winkel kleiner sind. Sind zwei Doppelbindungen zugegen, so ist der zwischen diesen liegende Winkel immer der größte des Moleküls (vgl. Tab. 2). Von keinem oktaedrischen Molekül AX_6 mit Doppelbindungen ist die Struktur bisher genau

[11] A. Zalkin, D. F. Sands, Acta, crystallogr. 11, 615 (1958).

Tabelle 2. Bindungswinkel ($^{\circ}$) einiger Moleküle mit Mehrfachbindungen.
AX₃-Moleküle

	XCX	XCO		XCX	XCC
F ₂ CO	112,5	123,2	(CH ₃) ₂ C=C(CH ₃) ₂	109	125
Cl ₂ CO	111,3	124,3	(CH ₃) ₂ C=CH ₂	109	125
H ₂ CO	118	121			
(NH ₂) ₂ CO	118	121			

AX₄-Moleküle

	XPX		XPX
POF ₃	102,5	PSF ₃	100,3
POCl ₃	103,6	PSCl ₃	100,5
POBr ₃	108	PSBr ₃	106

	XSX	OSO		XSX	OSO
F ₂ SO ₂	96,1	124	(NH ₂) ₂ SO ₂	112,1	119,4
Cl ₂ SO ₂	112,2	119,8	(CH ₃) ₂ SO ₂	115	125

AX₃E-Moleküle

	XSX	XSO		XSX	XSO
F ₂ SO	92,8	106,8	(C ₆ H ₅) ₂ SO	97,3	106,2
Br ₂ SO	96	108	SeOCl ₂	106	114
(CH ₃) ₂ SO	100	107			

bestimmt worden; aber es darf angenommen werden, daß die mit der Doppelbindung gebildeten Winkel in Molekülen wie O=J(OH)₅ und O=JF₅ etwas größer als 90° sind.

9. Bindungswinkel an einem Zentralatom mit nicht abgeschlossener Valenzschale ^[12]

Die Orbitale einer gefüllten Elektronenschale nehmen praktisch allen verfügbaren Raum ein. Jeder Einfluß der den Winkel zwischen den Orbitalen zu verkleinern trachtet, bewirkt erhebliche Orbitalüberlappung und findet darum starken Widerstand. Die Valenzschalen der Elemente der ersten Periode, besonders des B, C, N, O und F, sind durch vier Elektronenpaare gefüllt. Darum liegen bei Molekülen AX₄, wobei A ein Element der ersten Periode ist, und bei Molekülen AX₃E und AX₂E₂, wobei auch X ein Element der ersten Periode ist, die Bindungswinkel immer innerhalb weniger Grade um 109,5°.

Die Orbitale einer unvollständigen Elektronenschale beanspruchen nicht allen verfügbaren Raum, die Winkel zwischen ihnen sind darum leichter zu ändern. Wenn die 3d-Niveaus besetzt werden können, können die Elemente der zweiten Periode bis zu neun Elektronenpaare in ihrer Valenzschale unterbringen. Tatsächlich aber sind die Valenzschalen dieser Elemente aus nicht ganz geklärten Gründen bereits mit sechs Elektronenpaaren praktisch schon besetzt, etwa im PF₆⁺ und SF₆.

Bei diesen Elementen muß man deshalb annehmen, daß die bindenden Elektronenpaare solange nicht stark miteinander wechselwirken, bis der Winkel zwi-

schen ihnen der gleiche wie im Oktaeder ist, nämlich 90°. So bewirkt der Ersatz eines bindenden Elektronenpaares durch ein einsames Elektronenpaar – z. B. Übergang vom SiH₄ zum PH₃ –, daß sich das einsame Paar auf der „Oberfläche“ des Zentralatoms (hier: Phosphor) ausbreiten kann bis die bindenden Paare im Winkel von etwa 90° zueinander stehen. Darum beträgt der Bindungswinkel im PH₃ nur 93,3°. Der Ersatz eines weiteren bindenden Elektronenpaares durch ein einsames, also der Übergang zum H₂S, bewirkt eine nochmalige geringe Winkelverkleinerung auf 92,2°.

Die gleiche Vorstellung ist auf Elektronenpaare anwendbar, deren Bewegungen in einer Ebene fixiert sind. Abbildung 6 zeigt ein Atom, das groß genug ist, vier Elektronenpaare in seiner (zweidimensionalen) Valenzschale unterzubringen. Wenn das Atom nur drei Elektronenpaare in seiner Valenzschale hat, und wenn es sich um gleichartige bindende Paare handelt, dann werden sie unter 120° zueinander stehen, aber nicht den gesamten Raum der Valenzschale ausfüllen. Wenn jedoch eines der drei Paare nicht-bindend ist, kann es sich ausdehnen und die bindenden Paare zusammendrücken, bis diese einen Winkel von nahezu 90° miteinander bilden.

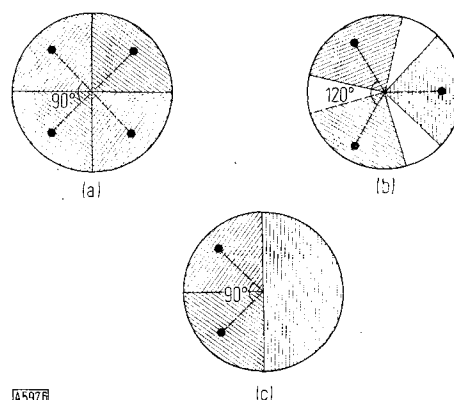


Abb. 6. Zweidimensionale Darstellung der Wirkung eines einsamen Elektronenpaares in einer nicht abgeschlossenen Valenzschale. (a) symbolisiert eine mit vier Elektronenpaaren besetzte Valenzschale, (b) eine mit nur drei Elektronenpaaren unvollständig besetzte Valenzschale; (c) zeigt das Ergebnis des Ersatzes eines bindenden durch ein einsames Elektronenpaar; der Bindungswinkel wird ungefähr auf den Wert von (a) verkleinert.

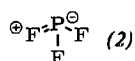
Wenn ein Atom mit gefüllter Valenzschale und einem oder mehreren nichtgebundenen Elektronenpaaren an ein Atom mit unvollständiger Valenzschale gebunden ist, neigen die freien Paare dazu, von der gefüllten in die ungefüllte Schale überzugehen, weil die Elektronenpaar-Abstoßungen auf diese Weise verkleinert werden. Mit anderen Worten, die einsamen Elektronenpaare weichen lieber in den freien Raum am benachbarten Atom aus, als daß sie die bindenden Paare in der gefüllten Schale des eigenen Atoms zusammendrängen. In den Molekülreihen PF₃, PCl₃, PBr₃, PJ₃ und AsF₃, AsCl₃, AsBr₃, AsJ₃ würde man wegen der abnehmenden Elektronegativität des Halogens und der entsprechenden Vergrößerung der bindenden Orbitale erwarten, daß der Bindungswinkel regelmäßig vom Fluorid zum Jodid zunimmt. Vom Chlorid zum Jodid wird die erwartete Vergrößerung des Bindungswinkels auch beobachtet, aber das Fluorid fällt in beiden Gruppen aus der Reihe, indem es statt des erwarteten kleinsten den größten Bindungswinkel aufweist (siehe Tab. 3). Dies

[12] R. J. Gillespie, J. Amer. chem. Soc. 82, 5978 (1960).

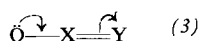
Tabelle 3. Bindungswinkel (°) in Halogenverbindungen von Elementen der fünften Gruppe.

NF ₃	PF ₃	AsF ₃	
102,1	104	102	
—	PCl ₃	AsCl ₃	SbCl ₃
—	100,1	98,4	95,2
—	PBr ₃	AsBr ₃	SbBr ₃
—	101,5	100,5	97
—	PJ ₃	AsJ ₃	SbJ ₃
—	102	101	99

kann auf die starke Tendenz der freien Elektronenpaare des Fluors, in die unvollständige Schale des Zentralatoms auszuweichen, zurückgeführt werden; die Bindungen erhalten dabei etwas Doppelbindungscharakter, die bindenden Orbitale werden entsprechend vergrößert und damit auch die Bindungswinkel. In den anderen Halogeniden haben die Halogenatome unvollständige Schalen, so daß die Neigung zur Delokalisierung ihrer Elektronenpaare in Richtung auf das Zentralatom gering ist und die Bindungen wenig oder gar keinen Doppelbindungscharakter haben. Das heißt, die im Vergleich zu den anderen Halogenen starken Wechselwirkungen zwischen den Elektronenpaaren in der Valenzschale des Fluoratoms bewirken, daß bei den Fluoriden Strukturen wie (2) wesentlich stärker beteiligt sind als bei den anderen Halogeniden.



Auch bei Molekülen OX₂ und NX₃, wobei die Liganden X unvollständige Valenzschalen haben, tritt eine Delokalisierung der einsamen Elektronenpaare des Sauerstoffs oder Stickstoffs ein, die den OX- bzw. NX-Bindungen partiellen Doppelbindungscharakter verleiht; im Verein mit dem teilweisen Abzug freier Elektronenpaare vom Zentralatom resultiert eine erhebliche Aufweitung der Bindungswinkel. So liegt der SiOSi-Bindungswinkel im allgemeinen bei 130 bis 140° (siehe Tab. 4), während N(SiH₃)₃ planar mit Bindungswinkeln von 120° ist. In Molekülen SX₂ ist dagegen die Neigung zur Übertragung einsamer Elektronenpaare des Schwefels auf die Liganden klein, und somit sind die Bindungswinkel kleiner, nicht etwa größer als 109,5° (siehe Tab. 4). Wenn der Ligand X in einem Molekül OX₂ ein sehr starker Akzeptor ist, kann der Übergang von einsamen Elektronenpaaren in die OX-Bindungen praktisch vollständig sein, wobei eine lineare Gruppierung XOX resultiert, z. B. in den Molekülen (Cl₅RuORuCl₅)⁴⁺ und [TiCl₂(C₅H₅)₂O]. Ähnliche Effekte werden beobachtet, wenn das verknüpfende Atom X des Liganden eine gefüllte Valenzschale hat, aber Teil einer ungesättigten Gruppe, z. B. in (3), ist, d. h. wenn eine oder mehrere Mehrfachbindungen zu anderen Atomen bestehen. In solch einem

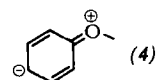


Fall verhält sich das Atom X als hätte es eine unvollständige Schale, da eines der Elektronenpaare der X=Y-Doppelbindung teilweise auf Y übertragen werden kann, und der entstehende Elektronenmangel

Tabelle 4. Bindungswinkel (°) in XOX- und XSX-Gruppen

	SiOSi		SiSSI
α-Quarz	142	(SiS ₂) _n	80
α-Cristobalit	150	[(CH ₃) ₂ SiS] ₂	75
(SiO ₂ ⁺) _n	137,5	[(CH ₃) ₂ SiS] ₃	110
(H ₃ Si) ₂ O	144	(SiH ₃) ₂ S	100
[(CH ₃) ₂ SiO] ₃	136		
[(CH ₃) ₂ SiO] ₄	142		
	POP		PSP
P ₄ O ₆	127,5	P ₄ S ₁₀	109,5
P ₄ O ₁₀	123,5	P ₄ S ₃	103
P ₄ O ₁₂ ⁴⁻	132	P ₄ S ₇	106
(PO ₃) _n ⁿ⁻	129	P ₄ S ₁₂	104
P ₂ O ₇ ²⁻	134		
P ₃ O ₁₀ ⁵⁻	121,5		
	SOS		SSS
(SO ₃) ₃	114	S ₈	105
(SO ₃) _n	121	S _n	100
HS ₂ O ₇ ⁻	114	S ₂ ²⁻	104,5
S ₃ O ₁₀ ²⁻	122	(C ₆ H ₄ SO ₂) ₂ S	106,5
S ₂ O ₇ ²⁻	124	(CH ₃ SO ₂ S) ₂	104
		S ₄ O ₆ ²⁻	103
	COC		COC
(p-JC ₆ H ₄) ₂ O	123	(C ₂ H ₅) ₂ O	108
(p-BrC ₆ H ₄) ₂ O	123	(CH ₃) ₂ O	111
(C ₆ H ₅) ₂ O	124	1,4-Dioxan	108
p-C ₆ H ₄ (OCH ₃) ₂	121	Paraldehyd	109,5

bei X die Verlagerung von freien Elektronenpaaren des Sauerstoffatoms in die OX-Bindung erleichtert. Darum ist der COC-Bindungswinkel in aliphatischen Verbindungen stets nahe 109,5° (im allgemeinen wenige Grade kleiner), während in aromatischen Molekülen der Bindungswinkel im allgemeinen um 120 bis 125° liegt (siehe Tab. 4). Dies kann auf den partiellen Doppelbindungscharakter der O-C-Bindungen zurückgeführt werden, d. h. auf das Gewicht anteiliger



Strukturen wie (4). Die planare 120°-Anordnung der vom Stickstoff ausgehenden Bindungen im Harnstoff und im Formamid kann ähnlich gedeutet werden.

10. Moleküle der Typen AX₅, AX₄E und AX₃E₂

Moleküle mit fünf Elektronenpaaren in der Valenzschale des Zentralatoms weisen interessante Besonderheiten auf. In der trigonal-bipyramidalen Anordnung von fünf Punkten auf der Oberfläche einer Kugel sind die axialen und die äquatorialen Positionen nicht gleichwertig. Die axialen Positionen haben drei nächste Nachbarn unter Winkeln von 90°, während die äquatorialen Positionen zwei nächste Nachbarn unter 90° und zwei unter 120° haben. Für ≥ 4 ist die Gesamtenergie in den axialen Positionen größer als die in den äquatorialen. Es handelt sich also nicht um eine Gleichgewichts-anordnung; Gleichgewicht kann nur erreicht werden, wenn sich die axialen Elektronenpaare in

größerer Entfernung von der inneren Schale des Zentralatoms befinden als die äquatorialen Paare.

Wenn im Hartkugel-Modell alle Kugeln so angeordnet werden, daß sie das Zentralatom berühren, dann berühren sich die äquatorialen Kugeln gegenseitig nicht und die exakte Anordnung bleibt ungewiß. Wenn man jedoch fordert, daß sich die Kugeln gegenseitig berühren, so können die axialen Kugeln keinen Kontakt mehr mit dem Zentralatom haben und die Bipyramide besteht aus zwei Tetraedern, wobei die axialen gegenüber den äquatorialen Elektronenpaaren einen um den Faktor $\sqrt{2}$ größeren Abstand zum Zentralatom haben. Dies hat mehrere Konsequenzen:

a) Da die Gesamtwechselwirkungen der äquatorialen Elektronenpaare schwächer sind als die der axialen Elektronenpaare, oder anders ausgedrückt, da an den äquatorialen Positionen mehr Raum ist als an den axialen, besetzen die freien (d.h. die größeren) Elektronenpaare immer äquatoriale Positionen, und es werden die in Abbildung 3 gezeigten Molekülgestalten erhalten.

b) Der Kovalenzradius des Zentralatoms muß in axialer Richtung größer sein als in äquatorialer. Bei allen untersuchten Molekülen des Typs AX_5 ist dies bestätigt worden. Das Verhältnis $r_{ax}/r_{äq}$ ist mit 1,1 bis 1,2 erwartungsgemäß kleiner als der aus dem Hartkugel-Modell folgende Wert $\sqrt{2}$ [13–15] (vgl. Tab. 5).

Tabelle 5. Äquatoriale und axiale Radien der Zentralatome mit zehn Elektronen in der Valenzschale für AX_5 -, AX_4E - und AX_3E_2 -Moleküle.

AX_5	$r_{äq}$ (Å)	r_{ax} (Å)
PCl_5	1,05	1,20
PF_5	0,89	0,94
$P(C_6H_5)_5$	1,08	1,22
CH_3PF_4	0,90	0,97
$(CH_3)_2PF_3$	0,91	1,00
PCl_2F_3	0,95	1,06
$SbCl_5$	1,32	1,44
$(C_2H_3Cl)_3SbCl_2$	1,46	1,38
AX_4E		
SF_4	0,91	1,01
SOF_4	0,90	0,96
$(C_6H_5)_2SeBr_2$	1,14	1,36
$(C_6H_5)_2SeCl_2$	1,14	1,31
$(CH_3C_6H_4)_2SeCl_2$	1,17	1,40
$(CH_3C_6H_4)_2SeBr_2$	1,17	1,40
$(CH_3)_2TeCl_2$	1,33	1,52
$(C_6H_5)_2TeBr_2$	1,37	1,54
JO_2F_2	1,27	1,36
AX_3E_2		
ClF_3	0,94	1,04
$C_6H_5JCl_2$	1,23	1,46
BrF_3	1,08	1,18

c) Da einsame Elektronenpaare mehr Raum beanspruchen als bindende, sind im allgemeinen die Bindungswinkel in AX_4E und AX_3E_2 kleiner als die Idealwerte 180° , 120° bzw. 90° (siehe Tab. 6).

[13] R. J. Gillespie, *Cand. J. Chem.* 39, 318 (1961).

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

[15] E. L. Muetterties u. R. A. Schurn, *Chem. Reviews*, im Druck.

Tabelle 6. Bindungswinkel ($^\circ$) in AX_4E - und AX_3E_2 -Molekülen.

AX_4E	äquatorial-äquatorial	axial-axial
SF_4	101	173
$(CH_3)_2TeCl_2$	98,2	172,3
JO_2F_2	100	180
$(C_6H_5)_2SeBr_2$	110	180
$(p-CH_3-C_6H_4)_2SeBr_2$	108	183 [*]
$(p-CH_3-C_6H_4)_2SeCl_2$	106,5	182 [*]
$(C_6H_5)_2TeBr_2$	94,2	182 [*]
AX_3E_2		
ClF_3	87,5	
BrF_3	86,2	
$C_6H_5JCl_2$	86	

[*] Diese Ausnahmen sind in Abschnitt 14 diskutiert.

d) Sind verschiedenartige Liganden vorhanden, so werden die am wenigsten elektronegativen, d.h. die mit den größten bindenden Orbitalen, die äquatorialen Positionen besetzen und die am stärksten elektronegativen Liganden die axialen Positionen. Dies ist immer bestätigt gefunden worden [15]. Zum Beispiel sind in PCl_3F_2 und PCl_2F_3 die Chloratome in äquatorialen Positionen; in CH_3PF_4 und $(CH_3)_2PF_3$ besetzen die Methylgruppen äquatoriale Plätze [16, 17].

Die Molekülparameter [17] von CH_3PF_4 und $(CH_3)_2PF_3$ (Abb. 7) illustrieren sehr gut, wie durch Wechselwirkungen zwischen Elektronenpaaren die Stereochemie bestimmt wird. Die Methylgruppen sind weniger elektronegativer als die Fluoratome, weshalb die Elektronenpaare, die die Bindungen zu den Methylgruppen bewirken, mehr Raum an der Oberfläche des Phosphoratoms einnehmen als die Elektronenpaare der Bindungen zu den Fluoratomen. Daraus folgt, daß (a) die Methylgruppen die äquatorialen Positionen besetzen,

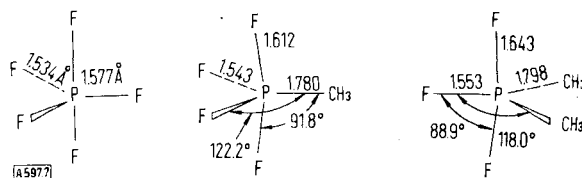


Abb. 7. Molekülparameter von PF_5 , CH_3PF_4 und $(CH_3)_2PF_3$.

(b) die Bindungswinkel in der äquatorialen Ebene in der Reihe $CPC > FPC > FPF$ abnehmen, (c) die Winkel FPF alle kleiner als 90° oder 180° sind und daß (d) der sukzessive Ersatz von Fluor durch Methyl in der Reihe PF_5 , CH_3PF_4 , $(CH_3)_2PF_3$ wegen der Abnahme der Elektronegativität des Zentralatoms eine Vergrößerung aller Bindungslängen zur Folge hat; da aber die auf die bindenden axialen Elektronen ausgeübten Abstoßungen größer sind als die auf die äquatorialen, ist die Verlängerung der axialen Bindungen verhältnismäßig größer als die der äquatorialen.

Doppelbindungen sind erwartungsgemäß immer äquatorial orientiert, wie für SOF_4 auch bestätigt worden ist.

[16] E. L. Muetterties, W. Mahler, K. J. Packer u. R. Schmutzler, *Inorg. Chem.* 3, 1298 (1964).

[17] L. S. Bartell u. K. W. Hansen, *Inorg. Chem.* 4, 1775 (1965).

Intramolekularer Ligandenaustausch (Pseudorotation) kommt bei trigonal-bipyramidalen Molekülen leicht vor [14, 15, 17, 18] (siehe dazu Abb. 8).

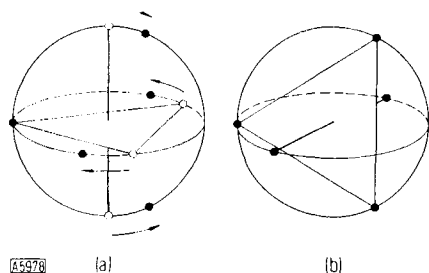


Abb. 8. Pseudorotation bei einem trigonal-bipyramidalen Molekül (a) \circ = ursprüngliche Position der Liganden; \bullet = Positionen nach dem Platzwechsel; (b) durch Rotation veränderte Lage der trigonalen Bipyramide.

Es sei an das Modell der fünf „harten“ Orbitale erinnert, für das die günstigste Anordnung unbestimmt ist und in dem der Übergang von der trigonalen Bipyramide zur quadratischen Pyramide ohne Energieaufwand möglich ist. Die trigonale Bipyramide kann dann unter Austausch axialer und äquatorialer Positionen umgeformt werden. Bei „weichen“ Orbitalen hat die quadratisch-pyramidale Struktur eine geringfügig höhere Energie als die trigonale Bipyramide; die Aktivierungsenergie für einen intramolekularen Ligandenaustausch einer trigonalen Bipyramide über den quadratisch-pyramidalen Zwischenzustand ist deshalb klein und der Austausch schnell. So besteht das ^{19}F -Spektrum des PF_5 aus einem einzigen durch PF-Spin-Spin-Wechselwirkung hervorgerufenen Dublett, und nicht etwa aus den erwarteten zwei Dubletts im Flächenverhältnis 2:3, was die Äquivalenz aller fünf Fluoratome beweist und auf den schnellen intramolekularen Fluoraustausch zurückgeführt worden ist [18]. Bei dieser internen Bewegung des Moleküls kommen die Elektronenpaare einander in keinem Moment näher als auf den kritischen Winkel von 90° .

Bei ähnlichen internen Austauschvorgängen in oktaedrischen Molekülen verläuft der Übergang von einem *cis*-Isomer zu einem *trans*-Isomer über einen Zwischenzustand mit Winkeln zwischen den Elektronenpaaren wesentlich kleiner als 90° . Starke Orbitalabstoßungen verhindern in diesem Fall eine interne Rotation.

11. Koordinationszahlen über 6

Für sieben, acht, neun, elf und zwölf Elektronenpaare ergibt ein Modell unter Verwendung harter Orbitale 1:3:3-, bzw. quadratisch-antiprismatische, bzw. 3:3:3-, bzw. 1:5:5-, bzw. ikosaedrische Strukturen. Die sich für acht, neun und zwölf Elektronenpaare ergebenden Formen erfahren keine Änderung wenn man die harten Orbitale ($n = \infty$) durch weiche ($n < \infty$) ersetzt.

Bei sieben Elektronenpaaren ist gefunden worden, daß sich mit abnehmendem n die stabilste Anordnung von einer 1:3:3- zu einer 1:4:2- und schließlich zu

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

einer 1:5:1-Anordnung, d.h. zur pentagonalen Bipyramide, umwandelt [3, 19, 20] (Abb. 9). Berechnungen zeigen, daß die Energien aller drei Anordnungen sehr ähnlich sind [19, 20], und es scheint nicht möglich zu sein, auch nur mit einiger Sicherheit vorherzusagen, welche Struktur im Einzelfall angenommen wird, insbesondere wenn die Liganden nicht alle gleich sind (Liganden mit verschiedenen Elektronegativitäten; ein oder mehrere Liganden mit Mehrfachbindung zum Zentralatom; chelatbildende Liganden).

Die 1:3:3-Struktur bei sieben gleichartigen Liganden ist für ZrF_7^{3-} beobachtet worden, die 1:4:2-Struktur für NbF_7^{2-} und TaF_7^{2-} , die 1:5:1-Struktur für UF_7^{3-} . Mit seinen nicht-äquivalenten Liganden hat NbOF_6^{3-} die 1:3:3-Struktur und $\text{UO}_2\text{F}_5^{3-}$ die einer pentagonalen Bipyramide. Für FJ_7 wurde eine 1:5:1-Struktur (pentagonale Bipyramide) ermittelt [21]; dieses Ergebnis ist jedoch angezweifelt worden [22]. Das ^{19}F -NMR-Spektrum von JF_7 in flüssiger Phase kann nur mit der Annahme gedeutet werden, daß alle sieben Fluoratome in schnellem intramolekularem Austausch stehen und dadurch magnetisch gleichwertig werden [23]. Dieser leichte intramolekulare Austausch wird vermutlich durch Existenz verschiedener Anordnungen, die – wie bei der vergleichbaren Fünferkoordination – energetisch nur wenig verschieden sind, ermöglicht [24].

Wenn eines der sieben Elektronenpaare ein einsames ist, wird das Molekül wegen des größeren Raumbedarfs dieses Paares gegenüber den übrigen bindenden Paaren wahrscheinlich eine solche Struktur annehmen, in der das einsame Paar eine möglichst kleine Zahl nächster Nachbarn hat, d.h. die 1:3:3-Struktur mit dem einsamen Paar in axialer Position. Wahrscheinlich hat XeF_6 diese Struktur [25]; man darf annehmen, daß auch die Struktur des JF_6 so sein wird. Für acht- und neun-koordinierte Moleküle mit gleichen Liganden und ohne einsame Elektronenpaare am Zentralatom wird man die quadratisch-antiprismatische bzw. die 3:3:3-Struktur erwarten. Leider sind nur sehr wenig derartige Strukturen untersucht worden. Aber wie erwartet bildet das TaF_8^{3-} ein quadratisches Antiprisma; ReH_9^{2-} und $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ haben die 3:3:3-Struktur. Bei hohen Koordinationszahlen gilt allgemein, daß mehrere Strukturen vergleichbare Energien haben. Obwohl bei Achter- und Neunerkoordination bei allen Werten von n eine Struktur maximale Stabilität zu haben scheint, können andere Strukturen sehr ähnliche Energie besitzen. Eine Reihe von Faktoren, so die Gegenwart ungleichartiger Liganden, chelatbildender Liganden, oder einsamer Elektronenpaare,

[19] D. Britton, Canad. J. Chem. 41, 1632 (1963).

[20] T. A. Claxton u. G. C. Benson, Canad. J. Chem. 44, 157 (1966).

[21] R. D. Burbank, Acta crystallogr. 15, 1207 (1962); 16, 700 (1963).

[22] J. Donohue, Acta crystallogr. 18, 1018 (1965).

[23] R. J. Gillespie u. J. W. Quail, Canad. J. Chem. 42, 2671 (1964).

[24] E. L. Muetterties, Inorg. Chem. 4, 169 (1965).

[25] L. S. Bartell, R. M. Gavin, H. B. Thompson u. G. L. Cherniak, J. chem. Physics 43, 2546 (1965); K. Hedberg, S. H. Peterson, R. R. Ryan u. B. Weinstock, J. chem. Physics 44, 1726 (1966).

kann bewirken, daß für manches Molekül eine andere Struktur stabiler ist als die quadratisch-antiprismatische bzw. die 3:3:3-Struktur. Die wahrscheinlichste Strukturalternative für eine beliebige Zahl von Elektronenpaaren (Anordnung von Teilchen auf einer Kugeloberfläche) kann mit Hilfe einiger einfacher empirischer Regeln ermittelt werden:

- Teilchen können sich an einem oder an beiden Polen befinden;
- Teilchen werden auf Längen- und Breitenkreisen der Kugel zu finden sein;
- Die Teilchenzahl aufeinanderfolgender Breitenkreise vom Pol zum Äquator bleibt entweder konstant oder wächst um zwei;
- Die Teilchen auf benachbarten Kreisen sind gegeneinander versetzt, bei zwei Teilchen um 90° , bei drei um 60° , bei vier um 45° usw.

Mit Hilfe dieser Regeln werden für sechs Elektronenpaare die Anordnungen 1:4:1, 2:2:2 und 3:3 gefunden, die alle mit der oktaedrischen identisch sind. Für die Siebenerkoordination findet man die 1:3:3-, 1:4:2- und 1:5:1-Anordnung (vgl. Abb. 9); die

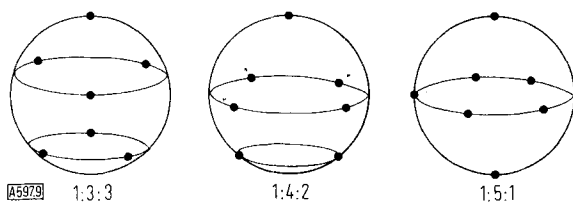


Abb. 9. Bevorzugte Anordnungen von sieben Punkten auf einer Kugeloberfläche.

scheinbar mögliche 1:2:2:2-Anordnung ist mit der pentagonalen Bipyramide identisch. Für acht Elektronenpaare erhält man die Anordnungen 4:4 (quadratisches Antiprisma), 2:2:2:2 (Dodekaeder), 2:4:2, 2:2:4, 1:3:3:1 und 1:6:1 (hexagonale Bipyramide). Der Würfel ist ein Spezialfall der 1:3:3:1-Struktur; wenn man ihn jedoch als 4:4-Struktur auffaßt, erkennt man, daß er wahrscheinlich weniger stabil als das quadratische Antiprisma ist. Die anscheinend mögliche 2:4:2-Struktur hat die gleiche Stabilität wie der Würfel und ist deshalb ebenfalls weniger stabil als

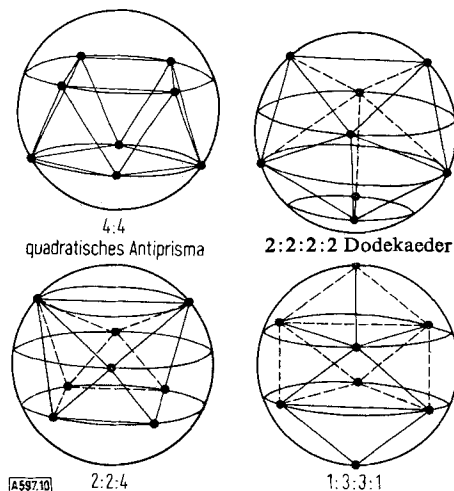


Abb. 10. Die wahrscheinlichsten Strukturen bei Achterkoordination.

das quadratische Antiprisma. Die 1:6:1-Struktur ist offensichtlich weniger stabil als die 1:3:3:1-Struktur. Somit sind die wahrscheinlichsten Anordnungen bei Achterkoordination: 4:4 (quadratisches Antiprisma), 2:2:2:2 (Dodekaeder), 2:2:4 und 1:3:3:1 (siehe Abb. 10).

Bei acht äquivalenten, nicht chelatbildenden Liganden wird das quadratische Antiprisma als stabilste Struktur erwartet und ist für TaF_8^{2-} auch gefunden worden. Ein Dodekaeder ist für das $\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}$, das nichtbindende d-Elektronen enthält, und ebenfalls für Chelatkomplexe, z. B. $\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4^{4-}$, beobachtet worden. Verschiedene Uranylkomplexe, z. B. $\text{UO}_2(\text{OAc})_2$, haben die 1:3:3:1-Struktur; $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ hat 1:6:1-Struktur. In den Uranylkomplexen besetzen die zweifach gebundenen Sauerstoffatome die axialen Positionen, in denen sie so weit wie möglich voneinander entfernt sind. Eine ausführliche Diskussion zur quadratisch-antiprismatischen und zur dodekaedrischen Anordnung bei Achterkoordination ist von Hoard und Silverton gegeben worden [26].

Für neun Elektronenpaare sind nach den erwähnten Regeln die Anordnungen 3:3:3, 1:2:2:2:2, 1:4:4, 1:2:4:2, 1:2:2:4, 1:6:2 und 1:7:1 möglich. Die größte Stabilität wird für die 3:3:3-Anordnung bei neun identischen Liganden erwartet; sie ist tatsächlich auch die einzige Struktur, die für neunkoordinierte Moleküle beobachtet worden ist.

12. Edelgasverbindungen

Die Strukturen aller in den vergangenen Jahren dargestellten Edelgasverbindungen sind mit den Voraussetzungen der in dieser Übersicht dargelegten allgemeinen Regeln vereinbar. Die Regeln geben darüberhinaus die Möglichkeit zu Strukturvorhersagen für wohl noch mögliche, bisher jedoch noch nicht synthetisierte Verbindungen; bekannte und vorhergesagte Strukturen sind in Abbildung 11 gezeigt [27].

Die Fluoride XeF_2 , XeF_4 , XeF_6 und XeF_8 sind bereits dargestellt worden. XeF_2 ist ein AX_2E_3 -Molekül mit der erwarteten linearen Struktur. XeF_4 ist ein AX_4E_2 -Molekül und hat die erwartete quadratisch-planare Struktur. XeF_6 ist ein AX_6E -Molekül mit deshalb nicht-oktaedrischer Struktur [25]. Unter den möglichen Strukturen erscheint ein aus der 1:3:3-Anordnung von sieben Elektronenpaaren abgeleitetes verzerrtes Oktaeder mit D_3 -Symmetrie am wahrscheinlichsten, da es, wenn das einsame Elektronenpaar in axialer Position sitzt, nur drei nächste Nachbarn hat; alle übrigen Positionen haben vier nächste Nachbarn, wie ebenfalls die axiale Position in der im übrigen günstigen 1:4:2-Struktur. Für die noch nicht bestimmte Struktur des XeF_8 wird ein quadratisches Antiprisma erwartet.

XeO_2 ist unbekannt; es würde ein AX_2E_2 -Molekül und daher voraussichtlich gewinkelt sein. XeO_3 ist ein AX_3E -Molekül; die erwartete pyramidale Struktur ist

[26] J. L. Hoard u. J. V. Silverton, Inorg. Chem. 2, 235 (1963).

[27] R. J. Gillespie in H. H. Hyman: Noble-Gas Compounds. University of Chicago Press, Chicago 1963.

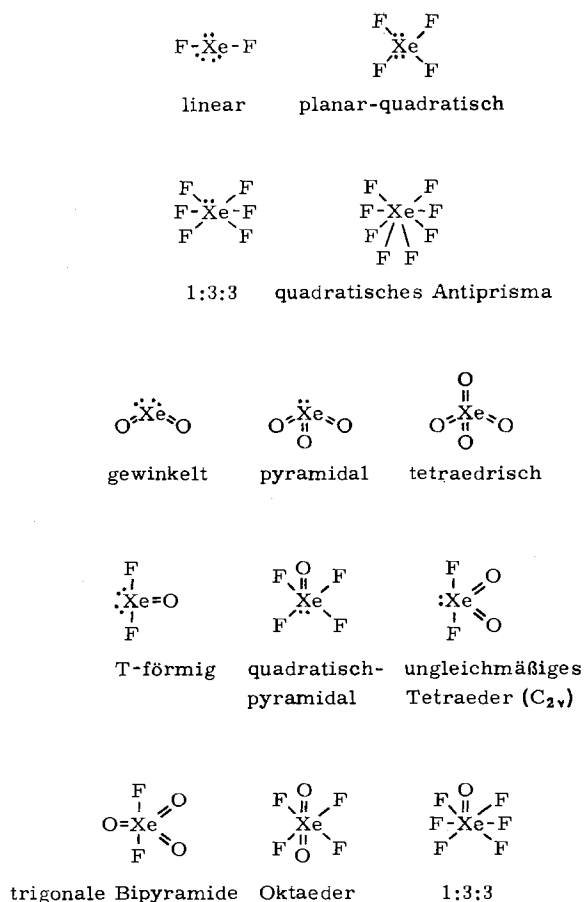


Abb. 11. Bekannte oder vorausgesagte Strukturen einiger Edelgasverbindungen.

tatsächlich gefunden worden. XeO_4 ist ein AX_4 -Molekül, muß also tetraedrisch sein.

Die Xenonoxid-fluoride XeOF_2 , XeO_2F_2 , XeO_3F_2 , XeOF_4 , XeO_2F_4 und XeOF_6 sind realisierbare Verbindungen, von denen aber nur das XeOF_4 mit Sicherheit bekannt und strukturell aufgeklärt ist. XeOF_4 hat die für ein AX_5E -Molekül vorausgesehene quadratisch-pyramidale Struktur; das freie Elektronenpaar und die Doppelbindung sollten ihres größeren Raumbedarfs wegen *trans*-ständig zueinander sein, was wirklich beobachtet wird. Vom XeOF_2 , einem AX_3E_2 -Molekül, wird eine T-Form (ähnlich der des ClF_3) erwartet, mit dem Sauerstoffatom in äquatorialer Stellung. XeO_2F_2 ist ein AX_4E -Molekül und wird daher eine Gestalt ähnlich der des JO_2F_2^- haben, mit den Sauerstoffatomen und dem einsamen Elektronenpaar in den äquatorialen Positionen einer trigonalen Bipyramide. XeO_3F_2 ist ein AX_5 -Molekül, für das eine trigonale Bipyramide mit den drei Sauerstoffatomen in äquatorialen Positionen erwartet wird. XeO_2F_4 ist ein AX_6 -Molekül und sollte ein Oktaeder bilden, in dem sich die Sauerstoffatome in *trans*-Positionen befinden. XeOF_6 ist ein AX_7 -Molekül für das eine der XeF_6 -Struktur ähnliche 1:3:3-Struktur wahrscheinlich ist, wobei das Sauerstoffatom die Stelle des einsamen Paares einnimmt.

Xenonhexafluorid bildet die Anionen XeF_8^{2-} und XeF_7^{2-} ; deren mögliche Strukturen sind von großem

[28] R. D. Peacock, H. Selig u. I. Sheft, Proc. chem. Soc. (London) 1964, 285.

Interesse, weil es sich hierbei um die bisher einzigen Moleküle mit einem einsamen Elektronenpaar und sieben oder mehr Liganden handelt. Das XeF_8^{2-} -Ion ist ein AX_8E -Molekül, dessen Gestalt also auf der Anordnung von neun Elektronenpaaren beruht. Da nicht alle neun Paare äquivalent sind, wird es nicht unbedingt die 3:3:3-Anordnung sein. Eine Alternative ist die Anordnung 1:4:4, in der das einsame Elektronenpaar die ausgezeichnete Position einnimmt. Die Gestalt des Moleküls könnte dann durch ein etwas verzerrtes quadratisches Antiprisma beschrieben werden, in dem die das einsame Paar enthaltende Fläche etwas vergrößert und in Richtung auf das Zentralatom eingedrückt ist. Die Struktur des XeF_7 ist durch die Anordnungsmöglichkeiten für acht Elektronenpaare gegeben, vorausgesetzt, daß nicht als Folge von Fluorbrücken eine höhere effektive Koordinationszahl vorliegt. Wiederum braucht nicht ein quadratisches Antiprisma vorzuliegen; eine andere Möglichkeit ist eine 1:3:3:1-Anordnung mit einem einsamen Elektronenpaar in einer der axialen Positionen.

13. Übergangselemente

Bei den Übergangselementen ist es nötig, die möglichen Wechselwirkungen zwischen dem nicht-bindenden d-Niveau und den bindenden Elektronenpaaren der Valenzschale zu berücksichtigen. Wenn die d-Schale des Zentralatoms kugelsymmetrisch ist, wie bei d^0 , d^5 (freie Spins) oder d^{10} -Zuständen, so bleibt die Anordnung der Elektronenpaare in der Valenzschale unbeeinflusst, und die Struktur von Molekülen, die ein Zentralatom dieses Typs enthalten, ist genau die gleiche wie die der entsprechenden Moleküle der Hauptgruppenelemente.

In anderen Fällen muß ermittelt werden, wie eine unvollständige und deshalb unsymmetrische d-Schale die Anordnung der Liganden-Elektronenpaare beeinflussen kann. Dies kann am besten auf der Grundlage der Ligandenfeld-Theorie und des Jahn-Teller-Effektes geschehen. Jedes Molekül mit einem entarteten Elektronenzustand wird seine Gestalt so zu verändern trachten, daß die Entartung aufgehoben und die Symmetrie verringert wird. Als Ursache kann die Abstoßung zwischen den Elektronenpaaren der d-Schale und der Valenzschale angesehen werden. Nach der Ligandenfeld-Theorie werden an sich Abstoßungen zwischen der d-Schale und den Liganden betrachtet; wir aber ziehen es vor, die stereochemischen Betrachtungen anhand der bindenden Elektronenpaare, nicht aber der Liganden selbst herzuleiten; die hauptsächlichen Folgerungen sind im übrigen die gleichen.

AX_6 -Moleküle etwa sind beim Fehlen von Wechselwirkungen mit der d-Schale, oder falls die d-Schale kugelsymmetrisch ist, reguläre oktaedrische Moleküle. Nach der Ligandenfeld-Theorie wird durch ein oktaedrisches Ligandenfeld das d-Niveau in zwei Niveaus aufgespalten, mit den d_{xy} , d_{xz} - und d_{yz} -Orbitalen (oder t_{2g} -Orbitalen) und den $d_{x^2-y^2}$ und d_{z^2} -Orbitalen (oder e_g -Orbitalen). Da die t_{2g} -Orbitale Elektronendichte zwischen die bindenden Elektronenpaare, die e_g -Orbitale aber auf die bindenden Elektronenpaare legen, sind die t_{2g} -Orbitale energieärmer als die e_g -Orbitale. Wenn eines der beiden Unterniveaus unsymmetrisch besetzt ist, sind einige der bindenden Elektronenpaare größerer Abstoßung als die übrigen ausgesetzt, und das Oktaeder ist verzerrt, obgleich der von den t_{2g} -Orbitalen ausgehende Einfluß sehr klein sein dürfte und noch nicht beobachtet worden ist. Es ist leicht einzusehen, daß eine unsymmetrische Besetzung der e_g -Orbitale eine tetragonale Verzerrung mit sich bringen wird, so daß die Symmetrie von O_h auf D_{4h} erniedrigt wird; dagegen kann

nicht vorhergesehen werden, ob diese Verzerrung ein gestrecktes oder ein zusammengedrücktes Oktaeder ergeben wird. Beide Fälle sind bei d^7 -, d^8 - und d^9 -Systemen beobachtet worden. Eine vernünftige Näherung für diese Fälle ist, die d -Schale als ein Ellipsoid (verlängert oder abgeflacht) anzusehen. Die Anordnung von sechs Elektronenpaaren um ein verlängertes Ellipsoid ergibt ein gestrecktes Oktaeder, ein abgeflachtes Ellipsoid ein verkürztes Oktaeder. Durch starke Wechselwirkung mit der d -Schale kann ein oktaedrischer Komplex seine axialen Liganden mit deren Elektronenpaaren verlieren, wobei ein planarer AX_4 -Komplex entsteht. Die Entstehung dieser Struktur kann aber auch als Folge der Wechselwirkung einer ellipsoiden d -Schale mit einem tetraedrischen AX_4 -Molekül gedeutet werden. In einigen Fällen, in denen die Wechselwirkung mit der d -Schale nicht sehr viel stärker als die zwischen den vier bindenden Elektronenpaaren ist, könnte man eine verzerrte tetraedrische Struktur erwarten, wie sie für $CuCl_4^-$ und $CuBr_4^-$ auch wirklich gefunden worden ist. Die voraussehbaren Verzerrungen der trigonalen Bipyramide eines AX_5 -Moleküls sind an anderer Stelle ausführlich diskutiert worden^[29].

14. Ausnahmen

Es sind nur einige wenige Fälle bekannt, bei denen die Stereochemie eines Moleküls durch Wechselwirkungen zwischen Liganden diktiert zu werden scheint. Beispielsweise gehören die Ionen SeX_6^{2-} und TeX_6^{2-} , mit $X = Cl, Br$ oder J , zum Typ AX_6E und sollten deshalb eine verzerrte oktaedrische Struktur wie XeF_6 haben. Tatsächlich haben sie aber regelmäßige oktaedrische Strukturen^[30,31]. Hier ist das einsame Paar ohne stereochemischen Einfluß. Es muß deshalb angenommen werden, daß es ein kugelförmiges Orbital einnimmt, das sich näher am Kern als die bindenden Orbitale befindet, wie es erstmals schon *Pauling* vorschlug^[30]. Es ist behauptet worden, daß bei genügender Größe der Liganden diese nur in oktaedrischer Anordnung um das Zentralatom gepackt werden können^[31], d. h., daß ein Übergewicht der Wechselwirkungen zwischen Liganden über die Wechselwirkungen zwischen Valenz-Elektronenpaaren das einsame Elektronenpaar auf ein inneres Orbital zwingt.

Da die Ionen XeF_7^- und XeF_8^{2-} bekannt sind, kann durch sechs Fluoratome nicht aller Raum um das

zentrale Xenonatom ausgefüllt sein; das einsame Elektronenpaar kann also seinen stereochemischen Einfluß geltend machen, mit dem Effekt, daß die Struktur des XeF_6 nicht-oktaedrisch ist. Entsprechend darf für JF_6^- eine nicht-oktaedrische Struktur erwartet werden, da das Molekül JF_7 bekannt ist.

Es ist aber möglich, daß acht Fluoratome allen Raum um ein Xenonatom beanspruchen und dadurch das einsame Elektronenpaar auf ein inneres Orbital zwingen, das dann nur noch einen schwachen oder gar keinen stereochemischen Einfluß mehr hat; die erwartete Struktur wäre ein regelmäßiges quadratisches Antiprisma. Entsprechend könnte man für einige AX_4E -Moleküle, in denen X ein großer Ligand ist, tetraedrische Gestalt erwarten; gegenwärtig sind aber keine Beispiele bekannt. Es ist jedoch von Interesse, daß einige AX_4E -Moleküle Strukturen haben, die der tetraedrischen Form näher kommen als aus den Abstoßungen zwischen fünf Elektronenpaaren folgen würde. In $(p-CH_3-C_6H_4)_2SeBr_2$, $(p-CH_3-C_6H_4)_2SeCl_2$ und $(C_6H_5)_2TeBr_2$ ist der Winkel zwischen den axialen Liganden nicht wie erwartet kleiner, sondern größer als 180° (siehe Tab. 6). Dies deutet darauf hin, daß das einsame Elektronenpaar keinen vollen stereochemischen Einfluß ausübt.

Diese gerade aufgezählten Fälle sind wohl die einzigen, bei denen die in dieser Arbeit diskutierten einfachen Regeln die Struktur nicht korrekt vorherzusagen vermögen. Es darf festgehalten werden, daß diese Regeln einen besseren Einblick in die Strukturen einfacher Moleküle vermitteln als irgendeine andere Theorie. Beispielsweise vermag keine andere Theorie die Änderungen der Bindungslängen und Bindungswinkel in den Molekülen PF_5 , CH_3PF_4 und $(CH_3)_2PF_3$ einleuchtend zu erklären.

Wegen der geringen Energieunterschiede für mehrere Strukturen sind bei hohen Koordinationszahlen die Voraussagen etwas unsicher; aber Ähnliches wird bei anderen Theorien der Fall sein. Es ist zu hoffen, daß den hier dargelegten Vorstellungen eine fundiertere theoretische Basis gegeben werden kann und daß sie in eine umfassendere und breiter anwendbare Theorie der Molekülstruktur eingefügt werden können.

[29] R. J. Gillespie, J. chem. Soc. (London) 1963, 4679.

[30] L. Pauling: Nature of the Chemical Bond, 3rd Edit. Cornell University Press, Ithaca 1945, S. 184.

[31] I. D. Brown, Canad. J. Chem. 42, 2758 (1964).

Übersetzt von Dr. K. W. Böddeker, Karlsruhe
Eingegangen am 31. März 1966,
ergänzt am 24. Juli 1967 [A 597]