

sind. Das ist bisher im Tierreich nur vom Crenilabrus-Blau [22, 23], im Pflanzenreich von den Phycobilliproteiden und vom Gen-Regulator Phytochrom [37, 38] bekannt.

Der Chromsäureabbau hat bei der Strukturaufklärung zahlreicher Pyrrolfarbstoffe seit jeher eine bedeutende Rolle gespielt [85]. Die Erarbeitung optimaler Abbaubedingungen für jeden Farbstofftyp, das Arbeiten im Mikromaßstab sowie die Kombination empfindlicher Trennmethode mit modernen analytischen Hilfs-

[85] Eine kurze Übersicht über die wichtigsten Arbeiten findet sich bei [40].

mitteln lassen bei der Untersuchung von neuen Vertretern dieser Verbindungsklasse rasche Fortschritte erwarten.

*Die hier erwähnten eigenen Untersuchungen über die Phycobiline wurden zum größten Teil gemeinsam mit Herrn Dr. P. Ó Carra, Department of Biochemistry, University College, Galway (Irland), ausgeführt. Herrn Professor C. Ó hEocha danke ich für sein Entgegenkommen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für großzügige Förderung gedankt.*

Eingegangen am 18. September 1969 [A 762]

## Polarität kovalenter Bindungen

Von Martin Klessinger [\*]

*Der Begriff des „partiellen Ionencharakters“ hat sich für eine qualitative Beschreibung der Elektronenstruktur von Molekülen als außerordentlich nützlich und fruchtbar erwiesen; die den empirischen Beziehungen zur Bestimmung des Ionencharakters einer Bindung zugrundeliegenden theoretischen Vorstellungen halten einer kritischen Prüfung jedoch nicht stand. Auch die Mullikensche Populationsanalyse als Mittel zur Interpretation quantenchemischer Rechnungen versagt in vielen Fällen. Dagegen erlaubt die graphische Darstellung der räumlichen Ladungsdichteverteilung eine anschauliche Interpretation auch komplizierter Rechnungen und ergibt, gegebenenfalls in Kombination mit einer Analyse der auf die Atomkerne wirkenden Kräfte, sehr viel weiterreichende Informationen über die Polarität einer Bindung, als man anhand zu stark vereinfachter Modelle durch die Zahlenwerte einiger Parameter ausdrücken kann.*

*„I believe the chemical bond is not so simple as some people seem to think.“ R. S. Mulliken [1].*

### 1. Einleitung

Eine Bindung zwischen zwei Atomen A und B wird als polar bezeichnet, wenn die Verteilung der diesen beiden Atomen gemeinsamen Valenzelektronen unsymmetrisch ist, so daß die Schwerpunkte der negativen Elektronenladung und der positiven Kernladung nicht zusammenfallen. Jede Bindung zwischen nicht-äquivalenten Atomen ist daher mehr oder weniger polar; unpolar sind nur Bindungen zwischen gleichen Atomen in gleicher Umgebung, wie die Bindungen in homonuclearen zweiatomigen Molekülen wie  $H_2$ ,  $N_2$  etc. oder etwa die C–C-Bindung im Äthan.

Der Begriff der Bindungspolarität ist von großem praktischen Wert für das qualitative Verständnis der

Eigenschaften und Reaktionen chemischer Verbindungen. So hängt der induktive Effekt, den eine Bindung auf ihre Nachbarschaft ausübt, von ihrer Polarität ab, ebenso wie die Reaktivität oder die Reaktionsweise der Bindung.

Es wäre daher sehr nützlich, wenn man die Polarität einer Bindung quantitativ erfassen und auf diese Weise jede Bindung zwischen den Grenzfällen einer idealen kovalenten Bindung mit symmetrischer Ladungsverteilung und einer idealen Ionenbindung mit vollständiger Ladungsübertragung einordnen könnte. Um dieses Ziel zu erreichen, sind zahlreiche empirische Zusammenhänge aufgestellt worden, von denen im folgenden zunächst einige beschrieben werden. Daran schließt sich eine knappe Diskussion der theoretischen Grundlagen des Begriffes der Bindungspolarität sowie eine Darstellung neuerer, aufgrund umfangreicher quantenchemischer Rechnungen gewonnener Ergebnisse und Vorstellungen an. In den Abschnitten 2 bis 5 sollen der Einfachheit halber nur zweiatomige Moleküle behandelt werden. Zum Abschluß bleibt dann zu zeigen, wie die an den zweiatomigen Molekülen erhaltenen Ergebnisse auf mehratomige Moleküle übertragen werden können.

[\*] Doz. Dr. M. Klessinger  
Chemisches Laboratorium der Universität  
78 Freiburg, Albertstraße 21

[1] Zitat nach C. A. Coulson, Rev. mod. Physics 32, 177 (1960).

## 2. Empirische Regeln zur Bestimmung der Bindungspolarität

### 2.1. Partieller Ionencharakter

Als Maß für die Polarität einer Bindung hat *Pauling* [2, 3] den Begriff des partiellen Ionencharakters eingeführt. Der partielle Ionencharakter  $I_{AB}$  einer Zweielektronenbindung A–B gibt an, wieviel negative Ladung (in % der Ladung eines Elektrons) durch die Bindung von einem Atom zum anderen übertragen wurde. Für eine ideale Ionenbindung ist demnach  $I_{AB} = 100\%$ , für eine ideale kovalente Bindung mit symmetrischer Ladungsverteilung ist  $I_{AB} = 0\%$ . Der partielle Ionencharakter ist keine experimentell zugängliche Größe; denn selbst wenn Ladungsverteilungen sich beliebig genau bestimmen ließen, so wäre immer noch eine mehr oder weniger willkürliche Aufteilung der Ladung eines Moleküls in zu den einzelnen Atomen gehörige Anteile nötig, um den partiellen Ionencharakter bestimmen zu können. Es ist daher erforderlich, den Ionencharakter einer Bindung durch andere, besser definierte Größen auszudrücken.

### 2.2. Bindungsmomente

Polare Bindungen weisen ein Dipolmoment auf. Es liegt nahe, dieses Bindungsmoment mit dem partiellen Ionencharakter in Beziehung zu setzen. *Pauling* [3] hat den partiellen Ionencharakter der Halogenwasserstoffe aus den beobachteten Dipolmomenten  $\mu$  und Kernabständen  $R$  aufgrund folgender Überlegung bestimmt: Für eine positive und eine negative Punktladung  $\delta e$  im Abstand  $R$  ist  $\mu = \delta e \cdot R$ , folglich sollte  $100 \mu / eR$  die Ladungsübertragung in % der Ladung  $e$  eines Elektrons angeben. Aus den experimentellen Daten für die Dipolmomente und Kernabstände (vgl. Tabelle 1) ergibt sich so ein Ionencharakter von 17% für HCl, 11% für HBr und 5% für HI, für HF schätzte *Pauling* den Ionencharakter auf 60%.

Der Wert des so bestimmten partiellen Ionencharakters muß jedoch fraglich erscheinen, da einerseits infolge der gegenseitigen Polarisierung der Ladungsverteilungen auch für eine ideale Ionenbindung das „theoretische“ Bindungsmoment  $\mu = eR$  (100% Ionencharakter) nicht erreicht wird [4], und da andererseits nicht nur die Ladungsübertragung einen Beitrag zum Bindungsmoment liefert. Formal läßt sich das Dipolmoment einer Bindung in vier Anteile zerlegen:

$$\mu = \mu_e + \mu_{at} + \mu_{hom} + \mu_{pol} \quad (1)$$

Das erste Glied  $\mu_e = \delta e \cdot R$  gibt den Anteil des Dipolmomentes wieder, der von der Übertragung der Ladung  $\delta e$  von einem Atom zum anderen herrührt, und

[2] L. Pauling, J. Amer. chem. Soc. 53, 1367 (1931).

[3] L. Pauling: The Nature of the Chemical Bond. Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1939.

[4] E. S. Rittner, J. chem. Physics 19, 1030 (1951).

der allein ein Maß für die Polarität oder den partiellen Ionencharakter der Bindung ist.  $\mu_{at}$  ist das atomare Dipolmoment, das die Unsymmetrie der Ladungsverteilung in Hybridorbitalen zum Ausdruck bringt (Abb. 1a).  $\mu_{hom}$  ist das von der verschiedenen Größe der Orbitale herrührende homöopolare Dipolmoment (Abb. 1b), und  $\mu_{pol}$  gibt die schon erwähnte gegenseitige Polarisierung der Ladungsverteilungen an. Praktisch lassen sich die einzelnen Beiträge zum Gesamtdipolmoment nur rechnerisch isolieren, und es zeigt sich, daß sie oft verschiedene Vorzeichen haben [5].

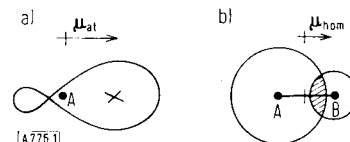


Abb. 1. a) Das atomare Dipolmoment eines Hybridorbitals. Der Atomkern A ist der Schwerpunkt der positiven Ladung, x ist der Schwerpunkt der negativen Ladung.

b) Das homöopolare Dipolmoment. Die Ladungsanhäufung in der Bindung tritt in dem schraffierten Überlappungsgebiet auf, das nicht symmetrisch zur Mitte der Kernverbindungsline ist.

Wie wenig das Dipolmoment einer Bindung als Maß für ihre Polarität geeignet ist, mag das folgende Beispiel aufzeigen. Da das C-Atom stärker elektronenanziehend ist als das H-Atom, hat man in einer C–H-Bindung des Methans eine Übertragung der Ladung  $\delta e$  von H zu C zu erwarten; für  $\delta e = 0.2 e$  ist  $\mu_e \approx 1$  D. Das atomare Moment läßt sich zu  $\mu_{at} \approx 2$  D abschätzen [5]; es ist dem von der Ladungverschiebung herrührenden  $\mu_e$  entgegengerichtet. Trotz der Polarität C–H<sup>+</sup> resultiert also für jede Bindung des Methans insgesamt ein Bindungsmoment, dessen Richtung durch  $\rightarrow$  C–H gegeben ist, d. h. trotz der Ladungsübertragung von H zu C bildet der Kohlenstoff das positive Ende des Dipols. Quantenchemische Rechnungen am Methan bestätigen diese Überlegungen. Die berechneten Zahlenwerte sind  $\delta e = 0.096 e$  und  $\mu_{CH} = 1.77$  D [6].

### 2.3. Kernquadrupol-Kopplungskonstanten [7]

Die Kernquadrupol-Kopplungskonstante  $eQq$  ist das Produkt des Quadrupolmomentes  $eQ$  eines Atomkerns und des Feldgradienten  $q$ , der die Abweichung des Potentials  $V$  am Ort des Kernes von der sphärischen Symmetrie angibt. s-Elektronen und abgeschlossene innere Schalen besitzen sphärische Ladungsverteilungen, d- und f-Elektronen beeinflussen die Ladungsdichte in der Nähe des Kernes praktisch nicht; eine Unsymmetrie des Potentials am Ort des Kernes wird daher im wesentlichen durch unvollständig besetzte p-Orbitale hervorgerufen [8], so daß  $q$  in guter Näherung ein Maß für die Besetzung der p-Orbitale eines Atoms ist und so zur Abschätzung des partiellen Ionencharakters herangezogen werden kann [8, 9].

[5] C. A. Coulson: Valence, 2. Aufl., Oxford University Press, London 1961, S. 218.

[6] M. Klessinger, unveröffentlicht.

[7] Vgl. die Übersichtsbeiträge von J. W. Orville-Thomas, Quart. Rev. (chem. Soc., London) 11, 162 (1957), und E. Scrocco, Advances Chem. Physics 5, 319 (1963).

[8] C. H. Townes u. B. P. Dailey, J. chem. Physics 17, 782 (1949).

[9] W. Gordy, Discussions Faraday Soc. 19, 14 (1955).

Für das freie Cl-Atom mit einem unbesetzten p-Orbital ist  $eQq = -110$  MHz, für das  $\text{Cl}^-$ -Ion mit sphärisch symmetrischer Ladungsverteilung dagegen ist  $eQq = 0$ . Aus dem für das Cl-Atom in  $\text{CH}_3\text{-Cl}$  gemessenen Wert  $eQq = -75$  MHz<sup>[10]</sup> folgt also, daß hier nicht wie im Cl-Atom ein unbesetztes p-Orbital vorliegt, sondern nur der Bruchteil  $(eQq)_{\text{CH}_3\text{-Cl}}/(eQq)_{\text{Cl}} = 0.68$  eines freien p-Orbitals.

In Tabelle 1 sind für einige zweiatomige Moleküle AB solche  $(eQq)_{\text{AB}}/(eQq)_{\text{B}}$ -Werte angegeben. Man kann diese Werte nun entweder so deuten, daß im Molekül AB  $[1 - (eQq)_{\text{AB}}/(eQq)_{\text{B}}]$  Elektronen vom Atom A zum Atom B übertragen worden sind, oder daß das unbesetzte Orbital am Atom B kein reines p-Orbital, sondern ein Hybridorbital mit  $100 \cdot [1 - (eQq)_{\text{AB}}/(eQq)_{\text{B}}]$  % s-Charakter ist. Sowohl der Ionencharakter einer Bindung als auch die Hybridisierung beein-

negativitätsdifferenz  $|\chi_{\text{A}} - \chi_{\text{B}}|$  anzunehmen. *Pauling*<sup>[3]</sup> hat dafür die Beziehung

$$I_{\text{AB}} = 100 \left[ 1 - e^{-\frac{1}{4} (\chi_{\text{A}} - \chi_{\text{B}})^2} \right] \quad (2)$$

eingeführt, eine andere Formel stammt von *Hannay* und *Smyth*<sup>[20]</sup>:

$$I_{\text{AB}} = 16 |\chi_{\text{A}} - \chi_{\text{B}}| + 3.5 |\chi_{\text{A}} - \chi_{\text{B}}|^2; \quad (3)$$

sie soll sich für große Werte von  $|\chi_{\text{A}} - \chi_{\text{B}}|$  besser eignen. *Gordy*<sup>[10, 16]</sup> hat eine lineare Beziehung

$$I_{\text{AB}} = 50 |\chi_{\text{A}} - \chi_{\text{B}}|, \quad (I_{\text{AB}} = 100 \text{ für } |\chi_{\text{A}} - \chi_{\text{B}}| \geq 2) \quad (4)$$

vorgeschlagen, während *Dailey* und *Townes*<sup>[15]</sup> einen s-förmigen Zusammenhang zwischen dem partiellen Ionencharakter und der Elektronegativitätsdifferenz

Tabelle 1. Elektronegativität und Ionencharakter zweiatomiger Moleküle A-B.

	R (Å)	$\mu$ (D)	$\mu/eR$	$\Delta\chi_{\text{P}}$	$\Delta\chi_{\text{M}}$	$I_{\text{AB}}$ [Gl. (2)]	$I_{\text{AB}}$ [Gl. (3)]	$(eQq)_{\text{AB}}/(eQq)_{\text{B}}$	$I_{\text{AB}}(\text{G})$	$I_{\text{AB}}(\text{DT})$
HF	0.917	1.91	0.43	1.66	1.69	50 (51)	36 (37)	—	—	—
HCl	1.274	1.03	0.17	0.98	0.74	21 (13)	19 (14)	—	—	—
HBr	1.414	0.79	0.11	0.73	0.41	12 (4)	14 (7)	0.69 [a]	31 [a]	19 [a]
HJ	1.604	0.38	0.05	0.21	0.31	1 (2)	4 (5)	0.79 [b]	21 [b]	7 [b]
FCI	1.628	0.88	0.11	0.75	0.95	13 (20)	14 (18)	1.33	—	26
BrCl	2.138	0.57	0.06	0.29	0.33	2 (3)	5 (6)	0.94	6	6
JCl	2.32	0.65	0.06	0.42	0.43	4 (5)	7 (8)	0.75	25	12
LiF	1.51	6.28 [c]	0.87	2.12	3.06	67 (90)	50 (82)	—	—	—
KCl	2.666	10.6	0.85	1.56	2.18	46 (69)	33 (52)	0	100	100

R = Kernabstand (nach [12]);  $\mu$  = Dipolmoment (nach [13]);  $\Delta\chi_{\text{P}}$  und  $\Delta\chi_{\text{M}}$  = Differenz  $|\chi_{\text{A}} - \chi_{\text{B}}|$  der Pauling- bzw. Mulliken-Elektronegativitäten (nach [14]);  $I_{\text{AB}}$  = Ionencharakter, berechnet aus  $\Delta\chi_{\text{P}}$  und aus  $\Delta\chi_{\text{M}}$  (Werte in Klammern);  $(eQq)_{\text{AB}}/(eQq)_{\text{B}}$  = Kernkopplungskonstanten (nach [15]);  $I_{\text{AB}}(\text{G})$  = Ionencharakter nach *Gordy* [10],  $I_{\text{AB}}(\text{DT})$  = Ionencharakter nach *Dailey* und *Townes* [15].

[a] Bezogen auf DBr; [b] bezogen auf DJ; [c] nach [17].

flussen den Wert der Kopplungskonstante, beide Größen lassen sich jedoch nicht aus einem Meßwert bestimmen<sup>[11]</sup>. Aussagen über den Ionencharakter sind folglich nur zu erhalten, wenn man plausible Annahmen für die Hybridisierung machen kann.

## 2.4. Elektronegativität<sup>[18]</sup>

Nach *Pauling*<sup>[3, 19]</sup> ist die Elektronegativität  $\chi_{\text{A}}$  die Fähigkeit des Atoms A, in einem Molekül Elektronen an sich zu ziehen. Aufgrund dieser Definition liegt es nahe, einen Zusammenhang zwischen dem Ionencharakter  $I_{\text{AB}}$  einer Bindung A-B und der Elektro-

negativitätsdifferenz  $|\chi_{\text{A}} - \chi_{\text{B}}|$  anzunehmen. *Pauling*<sup>[3]</sup> hat dafür die Beziehung

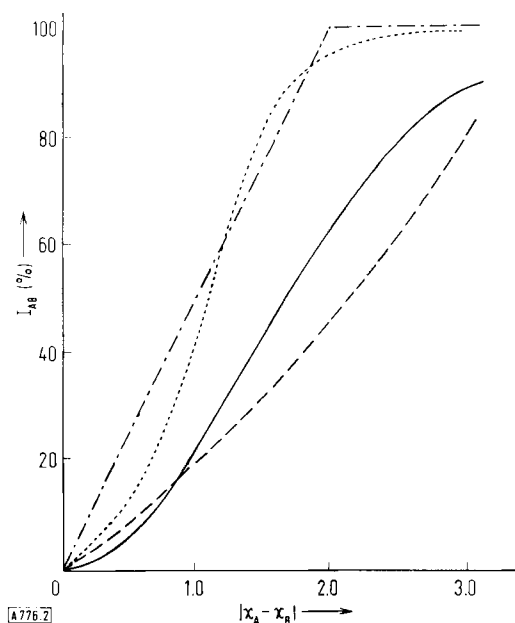


Abb. 2. Graphische Darstellung des Zusammenhanges zwischen Ionencharakter und Elektronegativitätsdifferenz: — nach *Pauling* [3], --- nach *Hannay* und *Smyth* [20], - · - nach *Gordy* [10, 16], · · · nach *Dailey* und *Townes* [15].

[20] N. B. Hannay u. C. P. Smyth, J. Amer. chem. Soc. 68, 171 (1946).

[10] W. Gordy, J. chem. Physics 19, 792 (1951).

[11] K. Ito, D. Nakamura, Y. Kurita, K. Ito u. M. Kubo, J. Amer. chem. Soc. 83, 4526 (1961).

[12] L. E. Sutton: Tables of Interatomic Distances, Special Publications No. 11 (1958), 18 (1965). The Chemical Society, London.

[13] J. W. Smith: Electric Dipole Moments. Butterworth, London 1955.

[14] J. Hinze, Fortschr. chem. Forsch. 9, 448 (1968).

[15] B. P. Dailey u. C. H. Townes, J. chem. Physics 23, 118 (1955).

[16] W. Gordy, J. chem. Physics 22, 1470 (1954).

[17] R. F. W. Bader u. W. H. Henneker, J. Amer. chem. Soc. 87, 3063 (1967).

[18] Übersicht: vgl. [14].

[19] L. Pauling, J. Amer. chem. Soc. 54, 3570 (1932).

Gl. (2) und Gl. (3) wurden anhand der aus den Dipolmomenten bestimmten Werte für den partiellen Ionencharakter der Halogenwasserstoffe abgeleitet<sup>[21]</sup>. Gordy sowie Dailey und Townes hingegen gingen von Werten für den Ionencharakter aus, die aus Kernquadrupol-Kopplungskonstanten erhalten wurden, berücksichtigten jedoch die Hybridisierung in unterschiedlicher Weise.

Es ist klar, daß die genannten vier Beziehungen mit allen den Ungenauigkeiten belastet sind, die für die Bestimmung der Polarität einer Bindung aus den Bindungsmomenten oder den Kernquadrupol-Kopplungskonstanten gelten. Hinzu kommt, daß die Elektronegativität selbst keine meßbare physikalische Größe, sondern eine nicht streng definierbare, empirische Rechengröße in bestimmten stark vereinfachten Modellen der chemischen Bindung ist. Es ist daher von vornherein aussichtslos, Elektronegativitätsdifferenzen mit großer Präzision bestimmen zu wollen.

In Tabelle 1 sind unter  $\Delta\chi_P$  die Differenzen der von Pauling<sup>[3]</sup> aus Bindungsenergien bestimmten Elektronegativitätswerte für einige zweiatomige Moleküle angegeben, unter  $\Delta\chi_M$  die Differenzen der nach Mulliken<sup>[22]</sup> durch das Ionisationspotential  $I_A$  und die Elektronenaffinität  $E_A$  des Valenzzustandes nach

$$\chi_A = 1/2 (I_A + E_A) \quad (5)$$

definierten Absolutwerte für die Elektronegativität.

Die Spalten 6 und 8 der Tabelle 1 enthalten die nach Gl. (2), Gl. (3) und Gl. (4) berechneten Werte für den partiellen Ionencharakter. Aus den Daten dieser Tabelle und vorangegangenen Bemerkungen geht deutlich hervor, daß der Begriff des partiellen Ionencharakters – so wie er hier als empirische Größe definiert wurde – für qualitative Betrachtungen sicher von Nutzen sein kann, daß aber den in vielen Lehrbüchern anzutreffenden quantitativen Angaben über den Ionencharakter (Be–F 79%, Be–O 63% etc.) wohl kaum eine größere Bedeutung zukommt.

### 3. Theoretische Grundlagen der Bestimmung des partiellen Ionencharakters

#### 3.1. VB-Methode

Der Begriff des partiellen Ionencharakters ist historisch eng mit dem VB(valence bond)-Ansatz für die Wellenfunktion  $\Psi$  eines zweiatomigen Moleküls A–B verknüpft, der sich in der Form

$$\Psi = C_1 \{ \varphi_A(1)\varphi_B(2) + \varphi_B(1)\varphi_A(2) \} + C_2 \varphi_A(1)\varphi_A(2) + C_3 \varphi_B(1)\varphi_B(2) \quad (6)$$

schreiben läßt<sup>[23]</sup>, wobei die Konstanten  $C_1$ ,  $C_2$  und  $C_3$  nach dem Variationsprinzip so zu bestimmen sind, daß die mit der Wellenfunktion  $\Psi$  berechnete Energie

[21] Hannay und Smyth haben ihre Gleichung aufgrund des von ihnen erstmals bestimmten Dipolmomentes von HF aufgestellt, das einem Ionencharakter  $I_{HF} = 43\%$  entspricht, während Pauling  $I_{HF} = 60\%$  geschätzt hatte.

[22] R. S. Mulliken, J. chem. Physics 2, 782 (1934); 3, 573 (1935).

[23] S. Weinbaum, J. chem. Physics 1, 593 (1933).

ein Minimum annimmt. Das erste Glied in Gl. (6), die Heitler-London-Funktion<sup>[24]</sup>, wird als kovalenter Anteil der Wellenfunktion bezeichnet und bringt zum Ausdruck, daß sich je eines der nicht unterscheidbaren Elektronen 1 und 2 am Atom A bzw. am Atom B aufhält und durch das Atomorbital (AO)  $\varphi_A$  bzw.  $\varphi_B$  dieses Atoms beschrieben werden kann. Das zweite und das dritte Glied berücksichtigen den Fall, daß sich beide Elektronen am Atom A bzw. am Atom B befinden und charakterisieren somit den ionischen Anteil der Wellenfunktion.

Ist A stärker elektronenanziehend als B, so wird die Wahrscheinlichkeit, beide Elektronen am Atom B anzutreffen, sehr klein sein, so daß das dritte Glied in Gl. (6) vernachlässigt und die Wellenfunktion in der Form

$$\Psi = \psi_{\text{kov}} + \lambda \psi_{\text{ion}} \quad (7)$$

geschrieben werden kann.  $\lambda$  wird dann als Maß für die Polarität der Bindung angesehen und  $100 \lambda^2 / (1 + \lambda^2)$  als Definition des prozentualen Ionencharakters<sup>[2]</sup>.

So einleuchtend dieses theoretische Modell auf den ersten Blick erscheint, so fragwürdig ist jedoch seine physikalische Bedeutung<sup>[25, 26]</sup>. Um das einzusehen, muß man sich daran erinnern, daß alle physikalischen Zustände als Eigenzustände eines Hamilton-Operators durch orthogonale Wellenfunktionen beschrieben werden. Der kovalente und der ionische Anteil  $\psi_{\text{kov}}$  und  $\psi_{\text{ion}}$  in Gl. (7) sind aber nicht orthogonal zueinander, sondern linear abhängig<sup>[27]</sup>.  $\psi_{\text{kov}}$  und  $\psi_{\text{ion}}$  beschreiben also keine physikalisch realisierbaren Zustände; sie lassen sich auf beliebig viele Weisen in zueinander orthogonale Komponenten zerlegen, wobei in dem hier verwendeten Modell nicht entschieden werden kann, welche dieser Zerlegungen physikalisch sinnvoll ist.

Am besten läßt sich die lineare Abhängigkeit von  $\psi_{\text{kov}}$  und  $\psi_{\text{ion}}$  am theoretisch gut untersuchten Beispiel des  $H_2$ -Moleküls geometrisch demonstrieren. Eine normierte<sup>[28]</sup> Wellenfunktion  $\psi$  kann als Einheitsvektor im Funktionenraum dargestellt werden. Das Skalarprodukt zweier solcher Vektoren  $\psi_1$  und  $\psi_2$  ist durch  $\int \psi_1^* \psi_2 d\tau = S_{12} = \cos \theta$  gegeben, wobei  $\theta$  der von  $\psi_1$  und  $\psi_2$  aufgespannte Winkel ist; sind  $\psi_1$  und  $\psi_2$  orthogonal, so bedeutet dies:  $S_{12} = 0$  und  $\theta = 90^\circ$ . Für das  $H_2$ -Molekül sind die normierten Wellenfunktionen für den kovalenten und den ionischen Anteil der Bindung

$$\psi_{\text{kov}} = \frac{1}{\sqrt{2(1+S^2)}} [\varphi_A(1)\varphi_B(2) + \varphi_B(1)\varphi_A(2)]$$

und

$$\psi_{\text{ion}} = \frac{1}{\sqrt{2(1+S^2)}} [\varphi_A(1)\varphi_A(2) + \varphi_B(1)\varphi_B(2)]$$

da aus Symmetriegründen in Gl. (6)  $C_2 = C_3$  gelten muß.  $S = \int \varphi_A^*(1)\varphi_B(1)dv_1$  ist das Überlappungsintegral der AOs  $\varphi_A$  und  $\varphi_B$ , und es gilt

$$\int \psi_{\text{kov}} \psi_{\text{ion}} d\tau = \frac{2S}{1+S^2} \quad (9)$$

[24] H. Heitler u. F. London, Z. Physik 44, 455 (1927).

[25] R. McWeeny, Proc. Roy. Soc. (London) A 223, 63 (1954).

[26] H. Shull, J. appl. Physics Suppl. 33, 290 (1962).

[27] J. C. Slater, J. chem. Physics 19, 220 (1951).

[28] Eine Wellenfunktion  $\psi$  wird als normiert bezeichnet, wenn  $\int \psi^* \psi d\tau = 1$ , wobei  $\int d\tau$  die Integration über den gesamten Definitionsbereich aller Variablen bedeutet.

Für den Gleichgewichtsabstand entspricht dies etwa einem Winkel  $\theta = 20^\circ$ . In Abbildung 3 sind diese Verhältnisse graphisch wiedergegeben, wobei die x-Achse der korrekten Wellenfunktion für den Grundzustand des  $H_2$ -Moleküls entspricht, der per definitionem rein kovalent ist, während die y-Achse den dazu orthogonalen, rein ionischen Zustand definiert<sup>[29]</sup>. Man ersieht aus dieser Vektordarstellung, daß zwar  $\psi_{kov}$  eine gute Näherung für den kovalenten Grundzustand bedeutet, daß aber  $\psi_{ion}$  weit davon entfernt ist, den ionischen Zustand zu beschreiben.

Man könnte annehmen, daß sich das anschauliche Modell retten läßt, wenn man in Gl. (8)  $\varphi_A$  und  $\varphi_B$  durch orthogonale AOs  $\bar{\varphi}_A$  und  $\bar{\varphi}_B$  ersetzt; denn dann ist folgerichtig  $S = 0$ , und  $\bar{\psi}_{kov}$  und  $\bar{\psi}_{ion}$  sind orthogonal. Doch beschreibt  $\bar{\psi}_{kov}$  einen Zustand, der — wie die Rechnung zeigt — nichtbindend ist<sup>[27]</sup>, und der sich keinesfalls zur Definition des partiellen Ionencharakters eignet (vgl. Abb. 3)<sup>[25]</sup>.

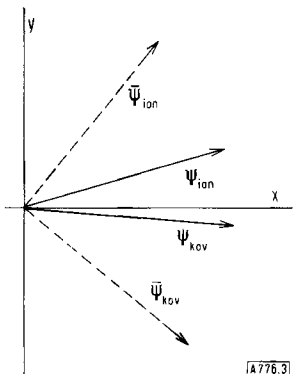


Abb. 3. Vektordarstellung der kovalenten und ionischen Anteile  $\psi_{kov}$  und  $\psi_{ion}$  (nicht-orthogonale AOs  $\varphi_A$  und  $\varphi_B$  in Gl. (8)) sowie  $\bar{\psi}_{kov}$  und  $\bar{\psi}_{ion}$  (orthogonale AOs  $\bar{\varphi}_A$  und  $\bar{\varphi}_B$  in Gl. (8)) der Wellenfunktion für das  $H_2$ -Molekül (nach [27]).

### 3.2. Populationsanalyse

Die Polarität einer Bindung ist bekannt, sobald sich die Elektronenladung an den einzelnen Atomen bestimmen läßt. Daher scheint die spinfreie Einelektronen-Dichtefunktion  $P(1)$ , welche die Elektronenverteilung in einem Molekül beschreibt, ein geeigneterer Ausgangspunkt für eine Diskussion der Bindungspolarität zu sein als der von *Pauling* gewählte, sehr spezielle VB-Ansatz. Unabhängig vom jeweiligen quantenchemischen Näherungsverfahren ist  $P(1)$  für jede beliebige  $N$ -Elektronen-Wellenfunktion  $\Psi(1, \dots, N)$  durch

$$P(1) = N \int |\Psi(1, \dots, N)|^2 ds_1 d\tau_2 \dots d\tau_N \quad (10)$$

definiert<sup>[25, 30]</sup>;  $\int ds_1$  bedeutet die Integration über die Spinkoordinaten des Elektrons 1 und  $\int d\tau_2 \dots d\tau_N$  die Integration über die (Orts- und Spin-) Koordinaten aller übrigen Elektronen.

$P(1)dv_1$  ist die Wahrscheinlichkeit, ein Elektron mit beliebigem Spin und unabhängig vom Ort und Spin der übrigen Elektronen im Volumenelement  $dv_1$  anzutreffen. Integriert man  $P(1)$  über ein das Atom A umschließendes Volumen, so erhält man die Anzahl  $\bar{N}_A$

[29] Nur diese beiden Zustände können als Lösung der Schrödinger-Gleichung erhalten werden, wenn man als Ansatz eine Wellenfunktion mit einem kovalenten und einem ionischen Anteil verwendet.

[30] R. McWeeny, Rev. mod. Physics 32, 335 (1960).

der Elektronen in der Umgebung von A. Die Anzahl der aus der Umgebung von A in die Umgebung von B übertragenen Elektronen ist dann gleich  $1/2 |\bar{N}_A - \bar{N}_B|$ , so daß der partielle Ionencharakter einer Bindung A–B durch  $I_{AB} = 50 \cdot |\bar{N}_A - \bar{N}_B|$  gegeben ist. Die methodische Schwierigkeit liegt jetzt einzig und allein in der Abgrenzung der „Umgebung von A“.

Eine solche Abgrenzung der Umgebung eines Atoms bezweckt die von *Mulliken*<sup>[31]</sup> eingeführte Populationsanalyse, der folgende Idee zugrundeliegt: Bei fast allen quantenchemischen Rechnungen geht man von einer Basis von Atomorbitalen  $\varphi_\mu$  aus, d.h. man entwickelt die Gesamtwellenfunktion eines Moleküls nach Funktionen, welche an den einzelnen Atomen zentriert sind, also jeweils nur in der Umgebung eines Atoms wesentlich von Null verschieden sind. Bei der Berechnung von  $P(1)$  treten dann quadratische Glieder  $|\varphi_\mu(1)|^2$  und Kreuzterme  $\varphi_\mu^*(1)\varphi_\nu(1)$  auf, welche bei entsprechender Normierung als Orbital- und Überlappungsdichten

$$\rho_\mu(1) = |\varphi_\mu(1)|^2 \quad \text{und} \quad \rho_{\mu\nu}(1) = \varphi_\mu^*(1)\varphi_\nu(1)/S_{\mu\nu} \quad (11)$$

bezeichnet werden<sup>[32]</sup>, wobei  $S_{\mu\nu} = \int \varphi_\mu^*(1)\varphi_\nu(1)dv_1$  das Überlappungsintegral der AOs  $\varphi_\mu$  und  $\varphi_\nu$  ist.

$\rho_\mu(1)$  beschreibt die Elektronenverteilung im Orbital  $\varphi_\mu$  (also in der Umgebung des Atoms A, wenn  $\varphi_\mu$  an A zentriert ist),  $\rho_{\mu\nu}(2)$  beschreibt die Elektronenverteilung in dem Bereich, wo  $\varphi_\mu$  und  $\varphi_\nu$  beide von Null verschieden sind (also zwischen den Atomen A und B, wenn  $\varphi_\mu$  an A und  $\varphi_\nu$  an B zentriert ist).

Mit Hilfe dieser Orbital- und Überlappungsdichten läßt sich  $P(1)$  in der Form

$$P(1) = \sum_\mu q_\mu \rho_\mu(1) + \frac{1}{2} \sum_{\mu \neq \nu} \sum_\nu q_{\mu\nu} \rho_{\mu\nu}(1) \quad (12)$$

schreiben, wobei wegen der Normierung von  $\rho_\mu(1)$  und  $\rho_{\mu\nu}(1)$  aus

$$N = \int P(1)dv_1 = \sum_\mu q_\mu \int \rho_\mu(1)dv_1 + \frac{1}{2} \sum_{\mu \neq \nu} \sum_\nu q_{\mu\nu} \int \rho_{\mu\nu}(1)dv_1$$

für die Orbital- und Überlappungsladungen (Populationen)  $q_\mu$  und  $q_{\mu\nu}$  die Beziehung

$$\sum_\mu q_\mu + \frac{1}{2} \sum_{\mu \neq \nu} \sum_\nu q_{\mu\nu} = \sum_\mu (q_\mu + \frac{1}{2} \sum_{\nu \neq \mu} q_{\mu\nu}) = N \quad (13)$$

folgt. Definiert man eine formale Ladung  $p_\mu$  des Orbitals  $\varphi_\mu$  durch

$$p_\mu = q_\mu + \frac{1}{2} \sum_{\nu \neq \mu} q_{\mu\nu} \quad (14)$$

so ist  $\sum_\mu p_\mu = N$ , d.h. die formalen Ladungen addieren sich zur Gesamtzahl der Elektronen im Molekül<sup>[33]</sup>. Die Summation der formalen Ladungen aller am Atom A zentrierten AOs  $\varphi_\mu$  ergibt die formale Atomladung

$$P_A = \sum_{\mu(A)} p_\mu \quad (15)$$

[31] R. S. Mulliken, J. chem. Physics 23, 1833 (1955).

[32] R. McWeeny, J. chem. Physics 19, 1614 (1951).

[33] Nach *Ruedenberg* [34] werden die Anteile  $q_\mu$  und  $1/2 \sum_\nu q_{\mu\nu}$  in Gl. (14) als „valence inactive fraction“ bzw. „valence active fraction“ der formalen Ladung bezeichnet, da eine chemische Bindung durch eine Anhäufung von Ladung zwischen den Atomen hervorgerufen wird.

[34] K. Ruedenberg, Rev. mod. Physics 34, 326 (1962).

die eine Aufteilung der gesamten Ladungsdichte in zu den einzelnen Atomen gehörige Anteile ermöglicht. Die von Atom A nach Atom B übertragene Ladung ist dann gleich  $1/2|p_A - p_B|$  und der partielle Ionencharakter ist durch  $I_{AB} = 50 |p_A - p_B|$  gegeben.

Als Beispiel seien für ein Molekül AB mit den AOs  $\varphi_A$  und  $\varphi_B$  ( $\mu = A$  bzw. B) die Dichtefunktion  $P(1)$ , die Orbital- und Überlappungsladungen  $q_A$ ,  $q_B$  und  $q_{AB}$  sowie die formalen Atomladungen  $p_A$  und  $p_B$  für eine Heitler-London-Funktion  $\psi(1,2) = 1/\sqrt{2(1+S^2)} \{ \varphi_A(1)\varphi_B(2) + \varphi_B(1)\varphi_A(2) \}$  und für eine einfache MO-Funktion  $\Phi(1,2) = \{ c_A\varphi_A(1) + c_B\varphi_B(1) \} \{ c_A\varphi_A(2) + c_B\varphi_B(2) \}$  berechnet:

**VB-Funktion:**

$$\begin{aligned} P(1) &= N \int \psi^2(1,2) dv_2 \\ &= \frac{2}{2(1+S^2)} [ \int \varphi_A^2(1)\varphi_B^2(2) dv_2 + \\ &\quad 2 \int \varphi_A(1)\varphi_B(1)\varphi_B(2)\varphi_A(2) dv_2 + \int \varphi_B^2(1)\varphi_A^2(2) dv_2 ] \\ &= \frac{1}{1+S^2} [ \varphi_A^2(1) + 2S\varphi_A(1)\varphi_B(1) + \varphi_B^2(1) ] \end{aligned}$$

$$\text{d. h. } q_A = q_B = \frac{1}{1+S^2}, \quad q_{AB} = \frac{2S^2}{1+S^2} \text{ und}$$

$$p_A = p_B = \frac{1}{1+S^2} + \frac{S^2}{1+S^2} = 1$$

**MO-Funktion:**

$$\begin{aligned} P(1) &= N \int \Phi^2(1,2) dv_2 \\ &= 2 \int [ c_A^2 \varphi_A^2(1) + 2c_A c_B \varphi_A(1)\varphi_B(1) + c_B^2 \varphi_B^2(1) ] \\ &\quad [ c_A^2 \varphi_A^2(2) + 2c_A c_B \varphi_A(2)\varphi_B(2) + c_B^2 \varphi_B^2(2) ] dv_2 \\ &= 2 [ c_A^2 \varphi_A^2(1) + 2c_A c_B \varphi_A(1)\varphi_B(1) + c_B^2 \varphi_B^2(1) ] \end{aligned}$$

$$\text{d. h. } q_A = 2c_A^2, \quad q_B = 2c_B^2, \quad q_{AB} = 4S c_A c_B \text{ und}$$

$$p_A = 2[c_A^2 + S c_A c_B], \quad p_B = 2[c_B^2 + S c_A c_B]$$

Für homonucleare zweiatomige Moleküle ist  $c_A = c_B = 1/\sqrt{2(1+S^2)}$ , und es folgt  $p_A = p_B = 1$ , in Übereinstimmung mit dem Ergebnis der VB-Rechnung und der Definition des partiellen Ionencharakters, der hier gleich Null sein muß.

Allgemein nimmt Gl. (15) im Rahmen der LCAO-MO-Methode die Form

$$p_A = \sum_i \eta_i \sum_{\mu(A)} [ c_{\mu i}^2 + \sum_{\nu} c_{\mu i} c_{\nu i} S_{\mu\nu} ] \quad (16)$$

an<sup>[31]</sup>, wobei die Summe über i sich über alle MOs  $\Phi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \varphi_{\mu}$  mit der Besetzungszahl  $\eta_i$  ( $\eta_i = 2, 1$  oder 0) erstreckt. Gl. (16) ist die Definition der von Mulliken eingeführten „gross atomic population“, die also mit der in Gl. (14) und (15) etwas allgemeiner definierten formalen Ladung identisch ist. ( $q_A = \sum_i \eta_i \sum_{\mu(A)} c_{\mu i}^2$  wird von Mulliken als „net atomic population“ bezeichnet.)

Qualitativ läßt sich innerhalb der MO-Methode auch eine Beziehung zwischen dem durch die formalen Ladungen definierten Ionencharakter und der Elektronegativität herleiten<sup>[35]</sup>, doch ist trotz dieses offenbar in sich geschlossenen Zusammenhanges zwischen formaler Ladung, Ionencharakter und Elektronegativitätsdifferenz die auf der Grundlage der Populationsanalyse gegebene Definition des partiellen Ionencharakters noch immer nicht voll zufriedenstellend.

[35] Vgl. z. B. [14].

Denn die Ergebnisse der Populationsanalyse können sehr von der Wahl der AOs  $\varphi_{\mu}$  abhängen; es sind nur dann physikalisch sinnvolle Ergebnisse zu erwarten, wenn für jedes Atom eine entsprechend seiner Elektronenstruktur ausreichende Anzahl AOs und zusätzlich noch solche AOs verwendet werden, welche die Polarisierung der atomaren Ladungsverteilung bei der Molekülbildung beschreiben können. Eine solche Basis wird nach Mulliken<sup>[36]</sup> als formal ausgewogen bezeichnet („formally balanced basis set“)<sup>[37]</sup>.

Wie schwer es ist zu entscheiden, ob eine Basis formal ausgewogen ist, zeigt das Beispiel zweier sehr ausgedehnter Rechnungen am HF-Molekül<sup>[39,40]</sup>, die beide nahezu die exakte Hartree-Fock-Energie ( $E = -100.0575$  bzw.  $E = -100.0571$  at. E.) und praktisch die gleiche Elektronendichtefunktion  $P(1)$  ergeben. Die Populationsanalyse führt jedoch für die formale Ladungsdichte am H-Atom zu den sehr unterschiedlichen Werten  $p_H = 0.52$  und  $p_H = 0.77$ <sup>[41]</sup>. Man muß daraus schließen, daß bei einer Rechnung (oder bei beiden) eine formal nicht ausgewogene Basis von Atomorbitalen verwendet wurde.

Mit der Mullikenschen Populationsanalyse ist es also prinzipiell möglich, die gesamte Elektronendichte im Molekül in einzelne, den verschiedenen Atomen zugehörige Anteile aufzuteilen. Ihre praktische Anwendung setzt jedoch voraus, daß in jedem Falle – etwa durch schrittweise Erhöhung der Anzahl der Basis-AOs – geprüft wird, ob wirklich eine formal ausgewogene Basis vorliegt.

## 4. Graphische Darstellung der Elektronenverteilung

### 4.1. Einelektronen-Dichtefunktion $P(1)$

Während das Ergebnis der Populationsanalyse von der Wahl der AOs abhängen kann, ist die Dichtefunktion  $P(1)$  unabhängig davon, sobald eine ausreichende Genauigkeit der Rechnung (die „Hartree-Fock-Näherung“) erreicht ist<sup>[42]</sup>. Es liegt daher nahe, die Dichtefunktion  $P(1)$  direkt zur Charakterisierung einer Bin-

[36] R. S. Mulliken, J. chem. Physics 36, 3428 (1962).

[37] Die Wellenfunktion eines Moleküls läßt sich nach einem beliebigen vollständigen Satz von Basisfunktionen entwickeln, also auch nach solchen AOs, die alle am gleichen Atom A zentriert sind. Mit Erfolg werden solche Einzentren-Entwicklungen für Moleküle mit einem schweren Zentralatom wie  $\text{CH}_4$  oder  $\text{NH}_3$  durchgeführt [38]; dabei können im Prinzip für physikalische Größen wie Energie, Dipolmoment etc. und auch für die Dichtefunktion  $P(1)$  beliebig genaue Ergebnisse erzielt werden. Die Populationsanalyse dagegen ergibt für das Atom A die formale Ladung  $p_A = N$ , und für alle anderen Atome R ist  $p_R = 0$ . Nach Mulliken spricht man daher bei einer Einzentren-Entwicklung von einer physikalisch ausgewogenen, aber formal unausgewogenen Basis.

[38] D. M. Bishop, Advances Quantum Chemistry 3, 25 (1967).

[39] E. Clementi, J. chem. Physics 36, 33 (1962).

[40] R. K. Nesbet, J. chem. Physics 36, 1518 (1962).

[41] C. W. Kern u. M. Karplus, J. chem. Physics 40, 1374 (1964).

[42] Das geht nicht nur aus dem in Abschnitt 3.2 erwähnten Beispiel der beiden Hartree-Fock-Rechnungen am HF-Molekül hervor, sondern es läßt sich ganz allgemein zeigen [41], daß die Hartree-Fock-Dichtefunktion sich von der wahren Dichtefunktion höchstens in Gliedern unterscheidet, die von 2. Ordnung klein sind. Bader und Chandra [43] haben überdies für das  $\text{H}_2$ - und das  $\text{Li}_2$ -Molekül explizit gezeigt, wie minimal die Änderungen in  $P(1)$  sind, wenn man über die Hartree-Fock-Näherung hinausgeht.

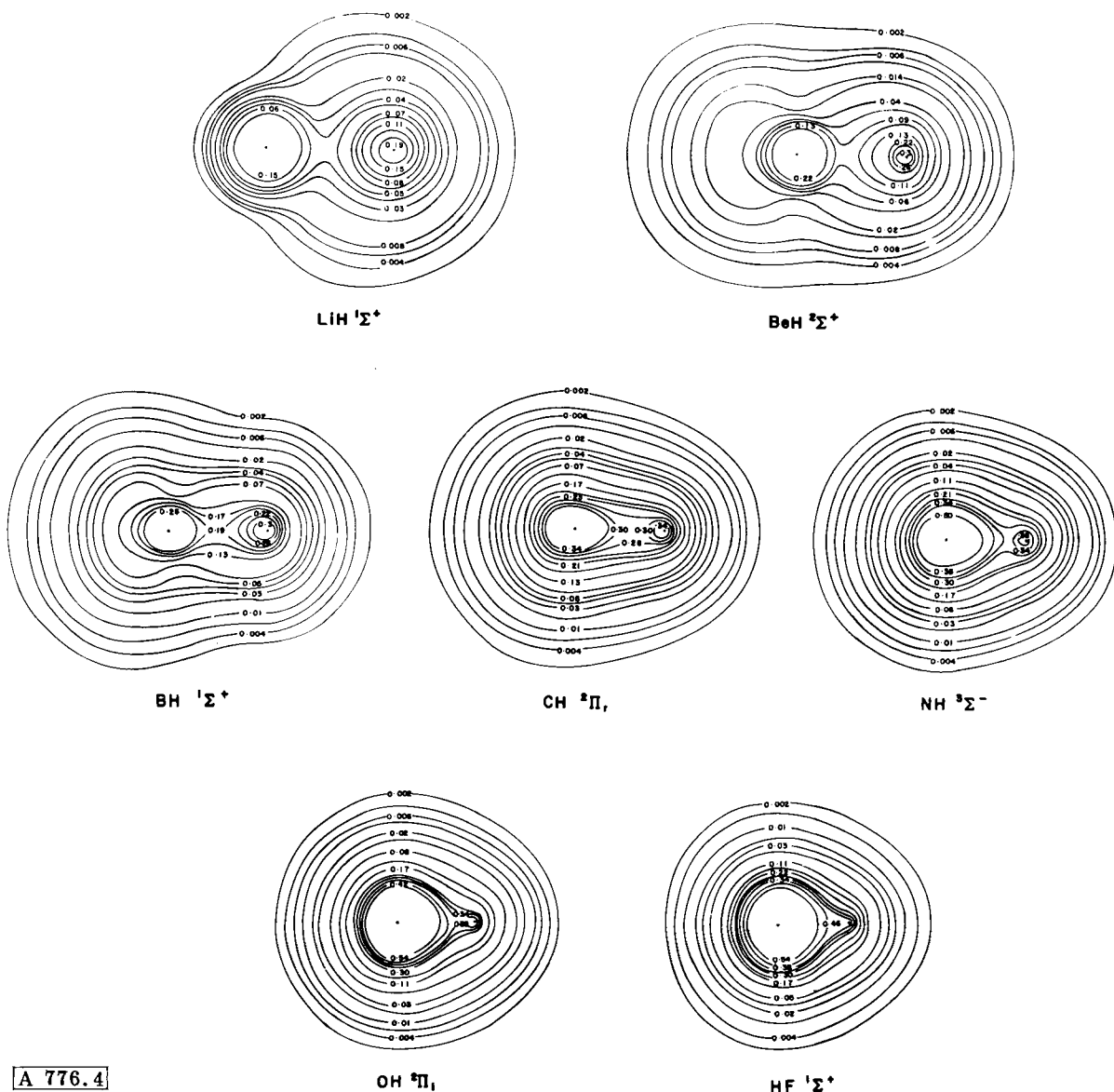


Abb. 4. Konturdiagramme der Dichtefunktion  $P(1)$  für die zweiatomigen Hydride  $AH$  der 2. Periode (nach [45]; Kern A ist in diesen und den folgenden Diagrammen immer links).

dung heranzuziehen, statt zu versuchen, aus ihr einfache Zahlenwerte wie die formale Ladung abzuleiten. In Abbildung 4 sind für die zweiatomigen Hydride  $AH$  der 2. Periode die Dichtefunktionen  $P(1)$  in Form von Konturdiagrammen dargestellt. Diese und die folgenden Diagramme wurden von Bader et al. [44–46] berechnet und basieren auf molekularen Hartree-Fock-Rechnungen von Cade et al. [47]; die Genauigkeit der Diagramme reicht also aus, um alle wesentlichen Merkmale der chemischen Bindung zum Ausdruck zu bringen.

Aus Abbildung 4 läßt sich die Ausdehnung  $r_A$  und  $r_H$  der Dichtefunktion  $P(1)$  am Atom A bzw. H entlang

[43] R. F. W. Bader u. A. K. Chandra, *Canad. J. Chem.* 46, 953 (1968).

[44] R. F. W. Bader, W. H. Henneker u. P. E. Cade, *J. chem. Physics* 46, 3341 (1967).

[45] R. F. W. Bader, I. Keaveny u. P. E. Cade, *J. chem. Physics* 47, 3381 (1967).

[46] P. E. Cade, R. F. W. Bader, W. H. Henneker u. I. Keaveny, *J. chem. Physics* 50, 5313 (1969).

[47] P. E. Cade, K. D. Sales u. A. C. Wahl, *J. chem. Physics* 44, 1973 (1966); P. E. Cade u. W. M. Huo, *ibid.* 47, 614, 634 (1967),

der Molekülachse in der von der Bindung abgewandten Richtung (gemessen bis zur letzten hier gezeichneten Konturlinie, die  $0.002 \text{ e/a}_0^3 \approx 0.01 \text{ e/\text{Å}^3}$  entspricht; vgl. Abb. 6) ablesen.

Die Differenzen  $\Delta r_A$  und  $\Delta r_H$  zwischen diesen Größen für die Moleküle und die isolierten Atome sind in Abbildung 5 für die zweiatomigen Hydride der 2. und 3. Periode dargestellt (die Dichtediagramme der Hydride der 3. Periode [46])

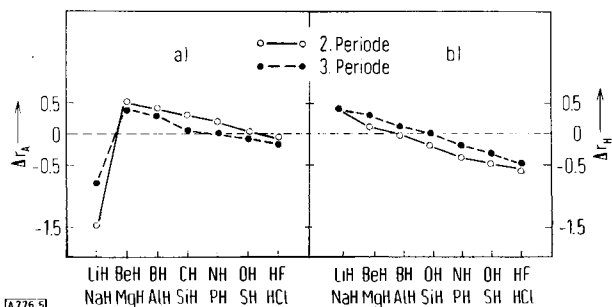


Abb. 5. Ausdehnung der Dichtefunktion  $P(1)$  für die zweiatomigen Hydride  $AH$  der 2. und 3. Periode: a) Differenz  $\Delta r_A$  zwischen  $r_A$  im Molekül  $AH$  und im isolierten Atom A, b) Differenz  $\Delta r_H$  zwischen  $r_H$  im Molekül  $AH$  und im isolierten H-Atom [in Bohr-Radien  $a_0$  ( $1a_0 = 0.52917 \text{ \AA}$ )] (nach [46]).

sind denen der Hydride der 2. Periode so ähnlich, daß sich ihre Wiedergabe hier erübrigt). In beiden Reihen nehmen die  $r_A$ - und  $r_H$ -Werte ebenso wie die  $\Delta r_A$ - und  $\Delta r_H$ -Werte mit zunehmender Ordnungszahl des Atoms A ab, die Ladungsdichte ist in wachsendem Maße an den Atomkernen konzentriert. Lediglich LiH und NaH am Anfang der Reihe scheinen eine Ausnahme zu machen, was die Ladung am Li- bzw. Na-Kern betrifft; diese Ausnahmestellung läßt sich leicht damit erklären, daß Li und Na nur ein Valenzelektron besitzen, welches im Hydrid offenbar zum H-Atom übertragen wurde.

Die Ladungsübertragung von Li oder Na auf H kommt auch in den „ungebundenen Ladungen“  $\tilde{p}_A$  und  $\tilde{p}_H$  zum Ausdruck, wobei  $\tilde{p}_A$  bzw.  $\tilde{p}_H$  der Anteil der Ladung ist, der sich in Abbildung 6 im schraffierten Bereich am Atom A bzw. H befindet; für ein isoliertes Atom A ist  $\tilde{p}_A$  also gerade gleich der halben Kernladungszahl  $Z_A$ .

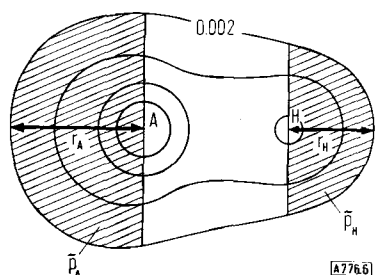


Abb. 6. Zur Definition der Ausdehnung  $r_A$  bzw.  $r_H$  der Dichtefunktion  $P(1)$  und der ungebundenen Ladung  $\tilde{p}_A$  bzw.  $\tilde{p}_H$ .

Aus Abbildung 7 ist zu ersehen, daß die Abnahme  $\Delta\tilde{p}_A$  der ungebundenen Ladung  $\tilde{p}_A$  gegenüber dem isolierten Atom für LiH und NaH nahezu 0,5e beträgt, wie es für eine ideale Ionenbindung zu erwarten wäre. Auch für BeH und MgH ist  $\Delta\tilde{p}_A$  negativ; für die übrigen Hydride der 2. und 3. Periode dagegen ist  $\Delta\tilde{p}_A$  positiv,  $\tilde{p}_A$  ist nahezu konstant um 0,22 bzw. 0,1e größer als im freien Atom. Die Differenz  $\Delta\tilde{p}_H$  zwischen der ungebundenen Ladung am Proton im Molekül und am isolierten H-Atom nimmt von positiven Werten für LiH und NaH zu negativen Werten für HF und HCl ab.

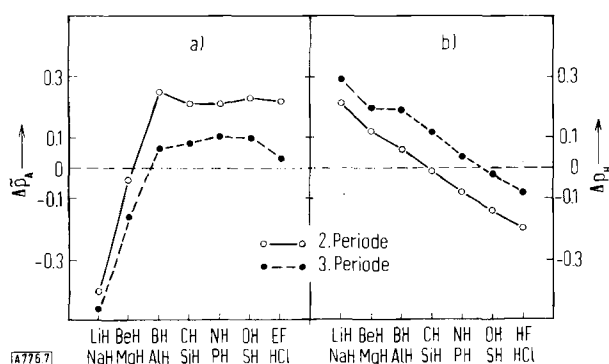


Abb. 7. Ungebundene Ladung für die zweiatomigen Hydride AH der 2. und 3. Periode: a) Differenz  $\Delta\tilde{p}_A$  zwischen  $\tilde{p}_A$  im Molekül AH und im isolierten Atom A, b) Differenz  $\Delta\tilde{p}_H$  zwischen  $\tilde{p}_H$  im Molekül AH und im isolierten H-Atom [in Ladungseinheiten e des Elektrons] (nach [46]).

Sowohl die Ausdehnung der Dichtefunktion als auch die ungebundenen Ladungen weisen darauf hin, daß in LiH und NaH Ladung vom schweren Atom auf H übertragen wird, in der Reihe BeH bis HF dagegen in zunehmendem Maße ein Ladungsübergang in der entgegengesetzten Richtung stattfindet, also vom Proton zum schweren Atom; dies wird zugleich durch die Abnahme der Anzahl von Konturlinien bestätigt, die nur das Proton umschließen. In SiH bis HCl sind die Ladungsübertragungen nur gering.

Die in Abbildung 4 gezeigten Dichtediagramme geben ein gutes Bild der Gesamtladungsverteilung im Molekül, doch treten viele Feinheiten darin nur ungenügend hervor. Ein sehr viel detaillierteres Bild von der mit der Molekülbildung verknüpften Ladungsumordnung resultiert, wenn man von der Dichtefunktion des Moleküls  $P(1)$  die Dichtefunktionen  $P_R(1)$  der isolierten Atome R im gleichen Kernabstand subtrahiert<sup>[48]</sup>. Solche Dichtedifferenz-Diagramme, d.h. Konturdiagramme der Funktion  $\Delta P(1) = P(1) - \sum_R P_R(1)$ , sind in Abbildung 8 zusammen mit dem Profil der Ladungsdichtedifferenz  $\Delta P(1)$  für LiF und N<sub>2</sub> als typische Vertreter von Molekülen mit einer ionischen und einer homonuclearen kovalenten Bindung dargestellt<sup>[44]</sup>. Der Unterschied in der äußeren Erscheinungsform dieser Diagramme für die beiden extremen Bindungstypen ist evident.

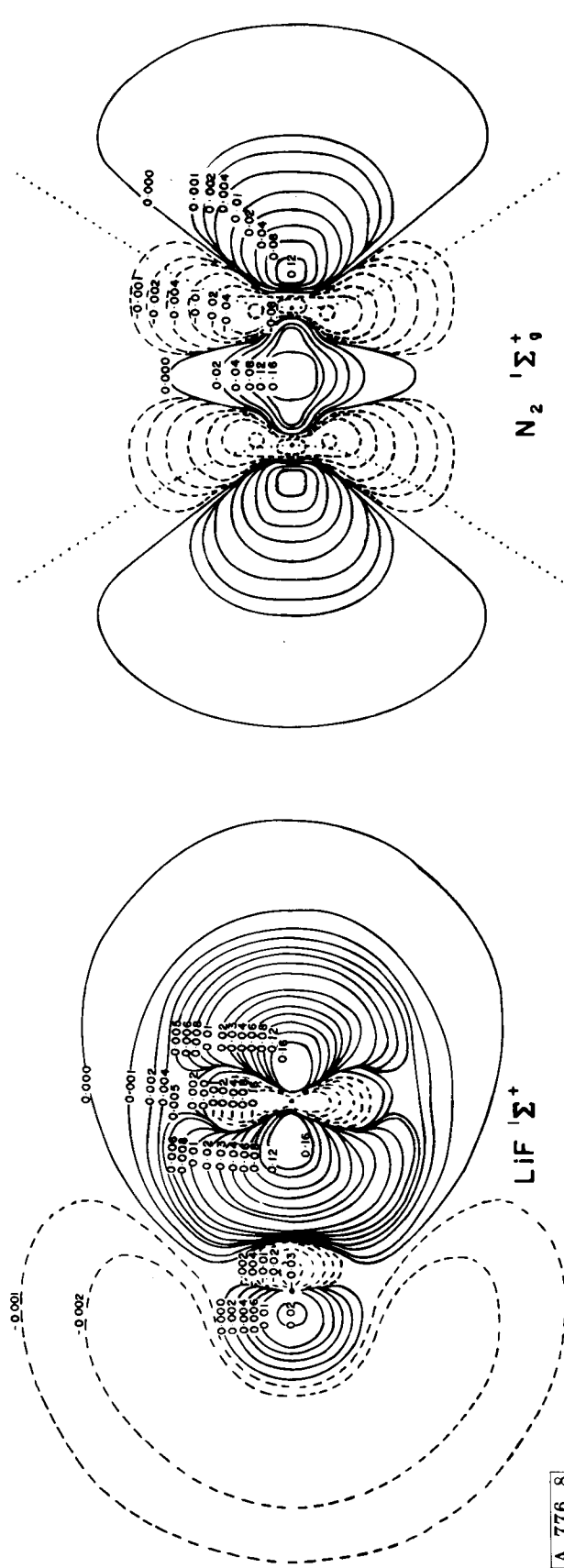
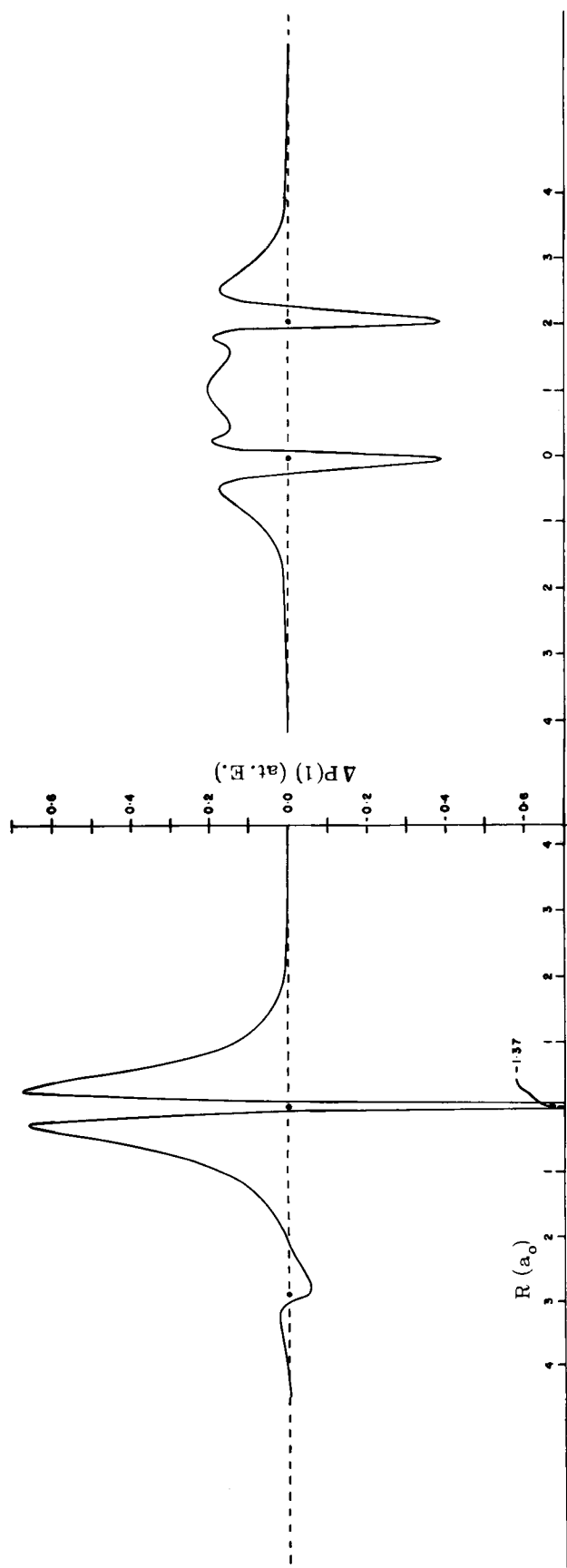
Jede chemische Bindung, ob kovalent oder ionisch, resultiert aus einer Ladungsanhäufung zwischen den Atomkernen, die ausreicht, den Kernabstoßungskräften die Waage zu halten. Bei der rein kovalenten Bindung wird das elektrostatische Gleichgewicht dadurch erreicht, daß Ladung von den Atomen entfernt und symmetrisch zwischen den Kernen konzentriert wird; zugleich erfährt die an den Atomen verbleibende Ladung eine starke Polarisierung in der von der Bindung abgewandten Richtung (Abb. 8). Bei der ionischen Bindung hingegen wird das elektrostatische Gleichgewicht durch eine stark unsymmetrische Ladungsumordnung erzielt: Die Ladungszunahme ist im wesentlichen an einem Kern konzentriert, d.h. die Nullkontur des Gebietes der Ladungszunahme umschließt nur einen Kern; außerdem tritt eine Polarisierung der Ladung in Gegenrichtung der Ladungsübertragung auf (vgl. Abschnitt 5.2).

Abbildung 9 zeigt die Dichtedifferenz-Diagramme für die zweiatomigen Hydride AH der 2. Periode<sup>[45]</sup>, welche den entsprechenden Diagrammen für die Hydride der 3. Periode weitgehend gleichen<sup>[46]</sup>.

Die Diagramme für LiH und NaH, die sich deutlich von denen der übrigen Moleküle unterscheiden, weisen große Ähnlichkeit mit dem entsprechenden Diagramm für LiF auf und deuten so auf eine ionische Bindung der Art  $\text{Li}^+\text{H}^-$  bzw.  $\text{Na}^+\text{H}^-$ . In den Reihen BeH bis HF und MgH bis HCl überwiegen die Charakteristika der kovalenten Bindung, doch sind auch — vor allem bei den Hydriden der 2. Periode — in zunehmendem Maße Unterschiede zum Diagramm der ersten Glieder der Reihen zu beobachten: Die wesentliche Ladungszunahme tritt immer zwischen den Kernen auf; während sie in BH praktisch beide Kerne umfaßt, ist sie in HF bereits klar erkennbar am schweren Atom konzentriert, entsprechend einer Polarität  $\text{F}^-\text{H}^+$ . Parallel dazu verläuft in der Reihe BH bis HF eine deutlich immer stärker ausgeprägte Ladungsabnahme auf der von der Bindung abgewandten Seite des Protons. Der Ionencharakter der A—H-Bindung nimmt also von BH bis HF stetig zu. BeH sowie MgH und AlH haben eine schwer zu charakterisierende Stellung inne zwischen der Ionenbindung in LiH bzw. NaH und der kovalenten Bindung in BH bzw. SiH, PH, SH und HCl.

[48] M. Roux, S. Besnainou u. R. Daudel, J. Chim. Phys. 54, 218 (1956); M. Roux, M. Cornille u. L. Burnelle, J. chem. Physics 37, 933 (1962).





A 776.8

Abb. 8. Konturdiagramme und Profil der Dichtedifferenzfunktion  $\Delta P(1)$  für LiF und  $N_2$  als Beispiele für eine ionische und eine kovalente Bindung (nach [44]).

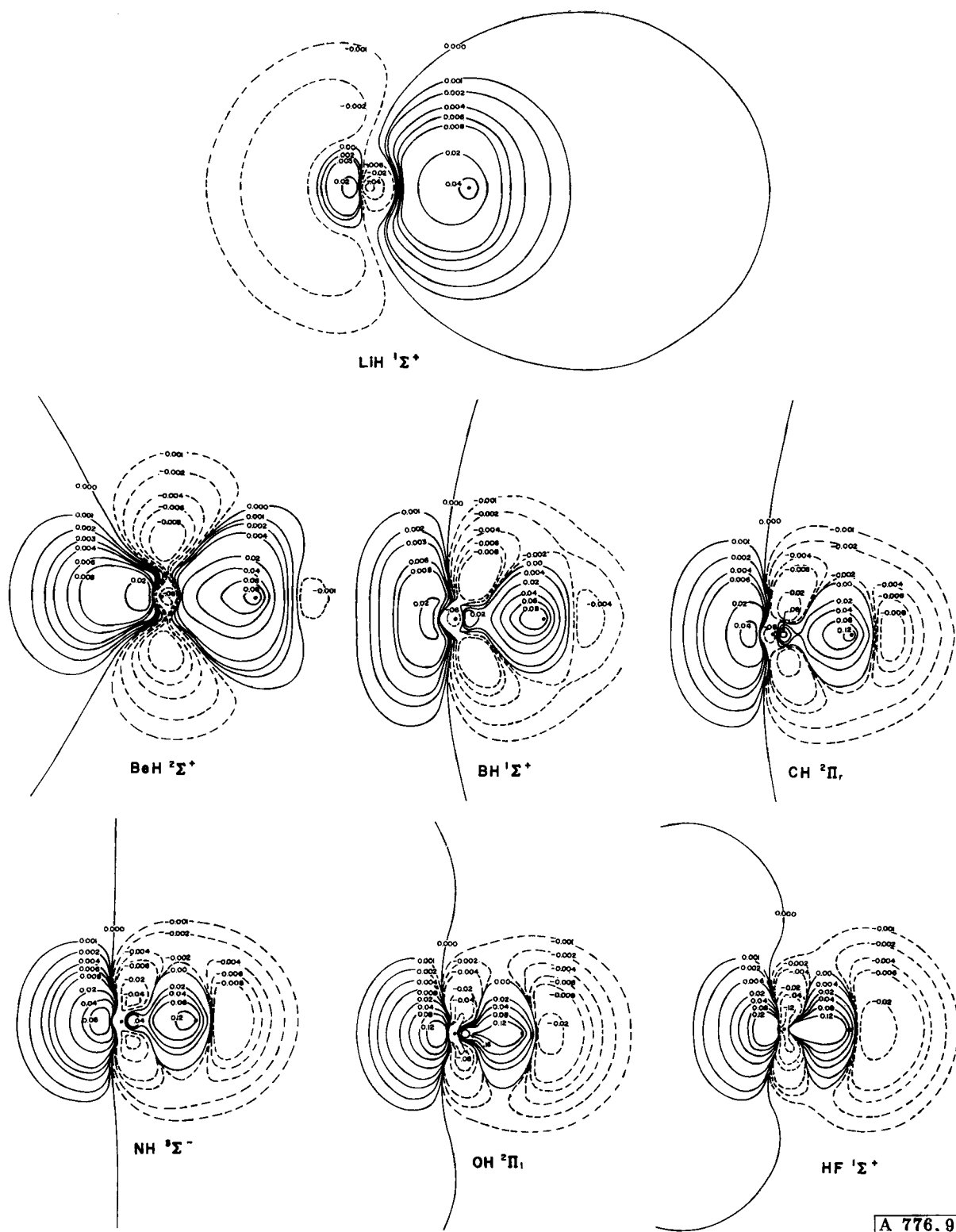


Abb. 9. Dichtedifferenz-Diagramme für die zweiatomigen Hydride AH der 2. Periode (nach [45]).

## 5. Hellmann-Feynman-Theorem und die auf die Atomkerne wirkenden Kräfte

Aus den Dichtedifferenz-Diagrammen ist ersichtlich, daß für die Diskussion der Polarität einer Bindung nicht nur die Anzahl der Elektronen an den einzelnen Atomen, sondern auch die räumliche Ausdehnung der Bereiche der Ladungszunahme oder -abnahme von Bedeutung ist. Beides, die Ladungsmenge und ihre

genaue Verteilung, wird bei der Bestimmung der Kräfte berücksichtigt, welche die Atomkerne eines Moleküls zusammenhalten.

### 5.1. Hellmann-Feynman-Theorem

Nach dem Hellmann-Feynman-Theorem<sup>[49, 50]</sup> ist für zwei Atome A und B im Abstand R die auf den Kern A mit der Kernladungszahl  $Z_A$  wirkende Kraft  $F_A(R)$  gleich der mit Hilfe der klassischen Elektrostatik aus

der Elektronendichteverteilung  $P(1)$  und der Punktladung  $Z_B$  am Kern B berechneten Kraft:

$$F_A(R) = \frac{Z_A}{R^2} \left[ Z_B - R^2 \int \frac{P(1) \cos \theta_A}{r_A^2} dv_1 \right] \quad (17)$$

$r_A$  ist der Abstand des Elektrons 1 vom Kern A und  $\theta_A$  der Winkel zwischen der Kernverbindungsline und der Richtung von  $r_A$ . Durch Einführung der Abkürzung

$$f_A = R^2 \int \frac{P(1) \cos \theta_A}{r_A^2} dv_1 \quad (18)$$

läßt sich die auf das Atom A wirkende Kraft in der Form

$$F_A(R) = \frac{Z_A}{R^2} [Z_B - f_A] \quad (19)$$

schreiben<sup>[51]</sup>.  $f_A/R^2$  ist die elektrostatische Kraft, welche die Ladungsdichte  $P(1)$  auf jede Kernladungseinheit des Kernes A ausübt;  $f_A$  hat die Dimension einer Ladung und ist numerisch gleich der Punktladung  $q_B$  am Kern B, welche die gleiche elektrostatische Kraft auf A ausüben würde.  $f_A$  kann daher als Ladungsäquivalent der auf A wirkenden Kraft bezeichnet werden.

Für ein zweiatomiges Molekül AB gilt für jeden Kernabstand R

$$F_A(R) = -F_B(R) \quad (20)$$

d.h. die auf die Kerne A und B wirkenden Kräfte sind einander entgegengerichtet und dem Betrage nach gleich. Für  $R = \infty$  und für den Gleichgewichtsabstand  $R_e$  verschwinden die Kräfte, so daß nach Gl. (19) gilt:

$$f_A = Z_B; \quad f_B = Z_A \quad (\text{für } R = R_e \text{ und } R = R_\infty) \quad (21)$$

## 5.2. Zerlegung der Ladungsäquivalente

Geht man davon aus, daß zur Berechnung von  $P(1)$  eine Basis von AOs  $\varphi_\mu$  verwendet wurde, so ergeben sich für ein zweiatomiges Molekül A–B entsprechend der Zerlegung der Ladungsdichte nach Gl. (12) drei additive Anteile für  $f_A$  (und analog für  $f_B$ )<sup>[44]</sup>:

1. der atomare Anteil  $f_A^{(AA)}$ , der von der Ladungsdichte  $\sum_{\mu(A)} q_\mu \rho_\mu(1)$  am Atom A herrührt,
2. der Überlappungsanteil  $f_A^{(AB)}$ , der von der Überlappungsdichte  $\frac{1}{2} \sum_{\mu \neq \nu} q_{\mu\nu} \rho_{\mu\nu}(1)$  herrührt, und
3. der Abschirmungsanteil  $f_A^{(BB)}$ , der von der Ladungsdichte  $\sum_{\mu(B)} q_\mu \rho_\mu(1)$  am Atom B herrührt und angibt, wieviele positive Ladungseinheiten des Kernes

B durch diese Ladungsverteilung abgeschirmt werden<sup>[52]</sup>.

Ein Vergleich der atomaren, Überlappungs- und Abschirmungsanteile der Ladungsäquivalente für ein Molekül im Gleichgewichtsabstand  $R_e$  mit den Grenzwerten für die getrennten Atome ( $R \rightarrow \infty$ ) läßt die Änderungen der Ladungsverteilung deutlich werden, die für die Molekülbildung verantwortlich sind. Die auf die Atomkerne wirkenden Kräfte und die Ladungsanordnung, wie sie durch die  $\Delta P(1)$ -Diagramme veranschaulicht wird, sind einander ergänzende Charakterisierungen einer Bindung.

Für die getrennten Atome ( $R = \infty$ ) eines Moleküls A–B sind die atomaren Anteile  $f_A^{(AA)}$  und  $f_B^{(BB)}$  sowie die Überlappungsanteile  $f_A^{(AB)}$  und  $f_B^{(AB)}$  gleich Null, für die Abschirmungsanteile gilt  $f_A^{(BB)} = Z_B$  und  $f_B^{(AA)} = Z_A$ ; das elektrische Feld der Elektronenverteilung eines isolierten neutralen Atoms muß das Feld des Kernes also genau kompensieren.

Bei einer kovalenten Bindung sind beide Atomkerne unvollständig abgeschirmt, und die dadurch resultierende gegenseitige Abstoßung der Kerne wird von den Kräften aufgehoben, die von der Ladungsanhäufung zwischen den Kernen herrühren. Für das  $N_2$ -Molekül als Beispiel einer rein kovalenten Bindung ergeben sich folgende Zahlenwerte<sup>[44]</sup>: Der Abschirmungsanteil  $f_A^{(BB)} = 5.136$  ist wesentlich kleiner als die Kernladungszahl  $Z_N = 7$ , jedoch wird die Abstoßung der unvollständig abgeschirmten Kerne durch den Überlappungsanteil  $f_A^{(AB)} = 3.853$  mehr als kompensiert. Der atomare Anteil ( $f_A^{(AA)} = -1.943$ ) muß folglich negativ sein, entsprechend einer Polarisierung der Ladung in der von der Bindung abgewandten Richtung, damit nach Gl. (21)  $f_A \equiv f_A^{(AA)} + f_A^{(AB)} + f_A^{(BB)} = Z_B$  gilt<sup>[53]</sup> (vgl. das  $\Delta P(1)$ -Diagramm in Abb. 8).

Für eine ideale ionische Bindung  $A^+B^-$  sollten die Überlappungsanteile  $f_A^{(AB)}$  und  $f_B^{(AB)}$  verschwinden, während infolge der Ladungsübertragung für die Abschirmungsanteile des Anions und des Kations  $f_A^{(BB)} = Z_B + 1$  bzw.  $f_B^{(AA)} = Z_A - 1$  gelten sollte. Damit aber  $f_A = Z_B$  und  $f_B = Z_A$  ist, muß also  $f_A^{(AA)} = -1$  und  $f_B^{(BB)} = +1$  sein, d.h. die erhöhte Abschirmung des Anions übt eine Anziehung auf den Kern des Kations aus, die durch eine Polarisierung der Ladung am Kation in der von der Bindung abgewandten Richtung kompensiert wird; umgekehrt wird die Abstoßung des Kernes des Anions durch den unvollständig abgeschirmten Kern des Kations durch eine Polarisierung der Ladung am Anion in die Bindung aufgehoben (vgl. das  $\Delta P(1)$ -Diagramm in Abb. 8).

Für eine reine Ionenbindung in LiF wären aufgrund dieser Überlegungen die in der ersten Zeile der

[52]  $\sum_{\mu(A)}$  bedeutet wie in Gl. (15), daß über diejenigen  $\mu$  summiert werden soll, die sich auf am Atom A zentrierte AOs  $\varphi_\mu$  beziehen.

[53] Die Abweichung der auf jeden der Atomkerne A wirkenden Kraft  $F_A$  von Null ist ein Maß dafür, wie gut eine gegebene Wellenfunktion das Hellmann-Feynman-Theorem erfüllt. Da das Hellmann-Feynman-Theorem nicht nur für die exakte Wellenfunktion, sondern auch für die Hartree-Fock-Funktion gilt [50], kann man anhand der  $f_A$ - und  $f_B$ -Werte feststellen, wie genau eine gegebene Wellenfunktion die Hartree-Fock-Näherung erfüllt.

[49] H. Hellmann: Einführung in die Quantenchemie. Deuticke, Leipzig und Wien, 1937; R. P. Feynman, Physic. Rev. 56, 340 (1939).

[50] Vgl. A. C. Hurley in P. O. Löwdin u. B. Pullman: Molecular Orbitals in Chemistry, Physics and Biology. Academic Press, New York 1964, S. 161.

[51] R. W. F. Bader u. G. A. Jones, Canad. J. Chem. 39, 1253 (1961).

Tabelle 2 angegebenen f-Anteile zu erwarten, aus der Rechnung ergeben sich jedoch die in der zweiten Zeile angegebenen Werte. Nun geht aus dem Dichtedifferenz-Diagramm für LiF (Abb. 8) hervor, daß die Ladungszunahme im Bereich zwischen den Atomen vollständig am F-Atom lokalisiert ist. Berücksichtigt man dies, indem man die Überlappungsanteile  $f_{\text{Li}}^{(\text{LiF})}$  und  $f_{\text{F}}^{(\text{LiF})}$  zu den von der Ladungsdichte am F-Atom herrührenden Anteilen  $f_{\text{Li}}^{(\text{FF})}$  und  $f_{\text{F}}^{(\text{FF})}$  addiert, so resultieren die in der dritten Zeile der Tabelle 2 angegebenen f-Werte, in sehr guter Übereinstimmung mit dem Modell der reinen Ionenbindung.

im Gegensatz zur 2. Periode übt hier die Überlappungsdichte auf das Proton eine größere Kraft aus als auf den Kern A. BH und CH sind typische Repräsentanten für Moleküle mit einer kovalenten Bindung: beide Kerne sind unvollständig abgeschirmt, und die Überlappungsanteile der auf beide Kerne wirkenden Kräfte sind groß und nahezu gleich. Von NH bis HF wird die Bindung zunehmend polarer, wobei der Kern A immer mehr die gesamte Ladungsverteilung bestimmt. In der 3. Periode dagegen überwiegt der Einfluß des Kernes A auf die Ladungsverteilung nicht, und deutlich polare Bindungen wie bei OH und HF werden nicht beob-

Tabelle 2. Anteile der Ladungsäquivalente der auf die Kerne wirkenden Kräfte für LiF, LiH und NaH (nach [44–46]).

AB	Auf das Kation A wirkende Kräfte			Auf das Anion B wirkende Kräfte			
	$f_{\text{A}}^{(\text{AA})}$	$f_{\text{A}}^{(\text{AB})}$	$f_{\text{A}}^{(\text{BB})}$	$f_{\text{B}}^{(\text{BB})}$	$f_{\text{B}}^{(\text{AB})}$	$f_{\text{B}}^{(\text{AA})}$	
LiF	–1.0	0.0	10.0 (= $Z_{\text{F}}+1$ )	1.0	0.0	2.0 (= $Z_{\text{Li}}-1$ )	[a]
	–0.710	0.346	9.511	0.068	0.985	2.041	[b]
	–0.71	—	9.86	1.05	—	2.04	[c]
LiH	–1.0	0.0	2.0 (= $Z_{\text{H}}+1$ )	1.0	0.0	2.0 (= $Z_{\text{Li}}-1$ )	[a]
	–0.616	0.732	0.890	0.225	0.573	2.226	[b]
	–0.62	—	1.62	0.80	—	2.23	[c]
NaH	–1.0	0.0	2.0 (= $Z_{\text{H}}+1$ )	1.0	0.0	10.0 (= $Z_{\text{Na}}-1$ )	[a]
	–0.392	0.105	1.354	0.528	0.410	10.059	[b]
	–0.39	—	1.46	0.94	—	10.06	[c]

[a] Ideale Ionenbindung. [b] Berechnet; Zerlegung nach Gl. (12). [c] Berechnet; Zerlegung nach  $\Delta P(1)$ .

### 5.3. Zweiatomige Hydride der 2. und 3. Periode

In Tabelle 3 sind die f-Werte und ihre einzelnen Anteile für die zweiatomigen Hydride AH der 2. und 3. Periode<sup>[45,46]</sup> zusammengestellt.

In der 3. Periode ist die unvollständige Abschirmung des Kernes A (vgl. die Spalte  $Z_{\text{A}}-f_{\text{H}}^{(\text{AA})}$  in Tabelle 3) stärker ausgeprägt als in der 2. Periode; so beträgt z. B. die nicht abgeschirmte Kernladung des F-Atoms in HF 0.88 Ladungseinheiten im Vergleich zu 2.05 für das Cl-Atom in HCl. Parallel dazu verläuft eine stärkere Abschirmung des Protons in den Hydriden der 3. Periode im Vergleich mit denen der 2. Periode; in NaH, MgH und AlH ist die effektive Ladung des Protons sogar um 0.35, 0.17 bzw. 0.09 Einheiten erhöht.

Die Überlappungsanteile nehmen in der 2. Periode zunächst zu, durchlaufen für BH ein Maximum und fallen dann bis zu HF wieder ab. Bei den Hydriden der 3. Periode steigen die Überlappungsanteile kontinuierlich von NaH bis HCl, und

achtet; die Moleküle SiH bis HCl weisen alle Merkmale typisch kovalenter Bindungen auf. Doch wird bei ihnen die Verteilung der Valenzelektronen in sehr viel stärkerem Maße durch das Proton bestimmt als bei CH und BH.

Die einzelnen Anteile der  $f_{\text{A}}$ - und  $f_{\text{H}}$ -Werte für LiH und NaH hingegen weisen die am Beispiel des LiF-Moleküls aufgezeigten Charakteristika einer ionischen Bindung auf. Berücksichtigt man auch bei LiH und NaH, daß aufgrund des Dichtedifferenz-Diagramms die Ladungszunahme im Bereich zwischen den Kernen vollständig am Proton lokalisiert ist, so erhält man für die atomaren und Abschirmungsanteile von  $f_{\text{A}}$  und  $f_{\text{H}}$  die in der sechsten und neunten Zeile der Tabelle 2 angegebenen Werte, die nicht sehr verschieden sind von denen, die für eine ideale Ionenbindung zu

Tabelle 3. Anteile der Ladungsäquivalente der auf die Kerne wirkenden Kräfte für die zweiatomigen Hydride der 2. und 3. Periode (nach [45, 46]).

AH	$f_{\text{H}}^{(\text{HH})}$	$f_{\text{H}}^{(\text{AH})}$	$f_{\text{H}}^{(\text{AA})}$	$Z_{\text{A}}-f_{\text{H}}^{(\text{AA})}$	$F_{\text{H}}$ [a]	$f_{\text{A}}^{(\text{AA})}$	$f_{\text{A}}^{(\text{HA})}$	$f_{\text{A}}^{(\text{HH})}$	$Z_{\text{H}}-f_{\text{A}}^{(\text{HH})}$	$F_{\text{A}}$ [a]
LiH	0.225	0.573	2.226	0.774	–0.003	–0.616	0.732	0.890	0.110	–0.002
BeH	0.279	0.925	2.808	1.192	–0.002	–0.762	1.044	0.701	0.299	–0.010
BH	0.283	1.097	3.664	1.336	–0.008	–0.912	1.350	0.596	0.404	–0.031
CH	0.177	1.007	4.880	1.120	–0.014	–0.584	1.283	0.341	0.659	–0.053
NH	0.133	0.940	5.999	1.001	–0.019	–0.496	1.275	0.259	0.741	–0.069
OH	0.109	0.897	7.076	0.924	–0.024	–0.424	1.254	0.201	0.799	–0.074
HF	0.093	0.864	8.124	0.876	–0.026	–0.369	1.233	0.161	0.839	–0.075
NaH	0.528	0.410	10.059	0.941	+0.0002	–0.392	0.105	1.354	–0.354	–0.0582
MgH	0.615	0.858	10.574	1.426	–0.0043	–0.407	0.286	1.168	–0.168	–0.0451
AlH	0.617	1.006	11.426	1.574	–0.0050	–0.430	0.257	1.090	–0.090	+0.1005
SiH	0.614	1.227	12.214	1.786	–0.0067	–0.433	0.378	0.942	0.058	+0.1903
PH	0.562	1.388	13.156	1.844	–0.0144	–0.406	0.528	0.773	0.227	+0.2204
SH	0.540	1.529	14.029	1.971	–0.0151	–0.390	0.659	0.642	0.358	+0.2090
HCl	0.502	1.613	14.949	2.051	–0.0108	–0.337	0.742	0.537	0.463	+0.1833

[a] Kräfte in at. E.,  $e^2/a_0^2 = 8.2378 \cdot 10^{-3}$  dyn.

erwarten wären<sup>[54]</sup>. Die vom Li- bzw. Na-Atom auf das Proton wirkenden Kräfte entsprechen einer Punktladungsverteilung  $\text{Li}^{+0.8}\text{H}^{-0.8}$  und  $\text{Na}^{+0.9}\text{H}^{-0.9}$ , nahe dem ionischen Grenzwert, wie er z. B. bei  $\text{Li}^{+1}\text{F}^{-1}$  vorliegt. Da die Ladungsverteilung am Anion sehr diffus, diejenige am Kation aber sehr kompakt ist (beidesmal im Vergleich zum neutralen Atom), erscheint eine molekulare Ladungsverteilung mehr oder weniger ionisch, je nachdem, ob man sie durch das auf das Anion oder das Kation wirkende elektrische Feld beschreibt. So entsprechen nach Tabelle 3 die auf den Li- bzw. Na-Kern wirkenden Kräfte in LiF, LiH und NaH einer Punktladungsverteilung  $\text{Li}^{+0.9}\text{F}^{-0.9}$ ,  $\text{Li}^{+0.6}\text{H}^{-0.6}$  und  $\text{Na}^{+0.5}\text{H}^{-0.5}$ . Jetzt ist NaH weniger ionisch als LiH – ein Ergebnis der in NaH im Vergleich zu LiH diffuseren Ladungszunahme am Proton.

Aus den Dipolmomenten erhält man für den Ionencharakter der Moleküle LiH und HF die Werte  $I_{\text{LiH}} = 77\%$  und  $I_{\text{HF}} = 39\%$ , aus den Elektronegativitätsdifferenzen dagegen ergibt sich  $I_{\text{LiH}} = 26\%$  und  $I_{\text{HF}} = 59\%$ . Die gleichen Überlegungen, die gezeigt haben, daß die Bindung in LiH im wesentlichen ionisch und die in HF im wesentlichen kovalent ist, machen verständlich, warum Dipolmoment und Elektronegativitätsdifferenz zu unterschiedlichen Ergebnissen für den Ionencharakter führen<sup>[55]</sup>. In LiH sind die Überlappungsanteile  $f_{\text{Li}}^{(\text{LiH})}$  und  $f_{\text{H}}^{(\text{LiH})}$  weniger verschieden als die entsprechenden Größen in HF, so daß von daher für HF ein stärkerer Ionencharakter zu erwarten ist als für LiH. Aber im Gegensatz zu HF weisen in LiH die Atomanteile – wie für eine ionische Bindung zu erwarten – auf eine Polarisierung der Ladung in einer der Ladungsübertragung entgegengesetzten Richtung, so daß aus dem Dipolmoment für LiH ein sehr viel stärkerer Ionencharakter abgeleitet wird als aus der Elektronegativitätsdifferenz.

Die letzten Beispiele machen deutlich, warum alle Versuche, den Ionencharakter einer Bindung durch eine Zahl oder Prozentangabe zu charakterisieren, ohne Erfolg bleiben müssen: Der Typ einer chemischen Bindung wird durch die gesamte räumliche Ladungsverteilung im Molekül bestimmt; diese Ladungsverteilung läßt sich aber nicht durch eine einfache Zahl beschreiben.

## 6. Mehratomige Moleküle

Zum Abschluß soll kurz angedeutet werden, inwieweit die in den letzten Abschnitten geschilderten Ergebnisse auf mehratomige Moleküle übertragen werden können.

[54] Interessant ist ein Vergleich der Bindung in LiH und HF, das dem ionischen Grenzfall  $\text{A}^-\text{H}^+$  am nächsten kommt. Addiert man wie beim LiH den Überlappungsanteil der auf das Kation wirkenden Kraft zu dem entsprechenden Abschirmungsanteil, so erhält man beim HF einen Wert (8.988), der kleiner ist als die Kernladung  $Z_{\text{F}} = 9$ , während für eine ionische Bindung  $Z_{\text{F}} + 1 = 10$  zu erwarten wäre. Während die Bindung im LiH als ionisch mit geringem kovalenten Anteil zu bezeichnen ist, muß man also die Bindungen in der Reihe NH, OH und HF als kovalent mit zunehmendem Ionencharakter ansehen.

[55] R. W. F. Bader u. W. H. Henneker, J. Amer. chem. Soc. 88, 280 (1960).

Denn es ist klar, daß der Begriff der Polarität einer Bindung in der Chemie nur dann von Nutzen sein kann, wenn seine Anwendbarkeit nicht auf zweiatomige Moleküle beschränkt ist.

Dichte- und Dichtedifferenz-Diagramme lassen sich auch für mehratomige Moleküle berechnen, doch bringt ihre Interpretation neue Schwierigkeiten mit sich. Will man etwa die Eigenschaften der Bindungen A–B und B–C eines dreiatomigen Moleküls A–B–C diskutieren, so muß man entscheiden, durch die Ausbildung welcher der beiden Bindungen die charakteristische Ladungsumordnung am Zentralatom hervorgerufen wurde. Das wird aber in vielen Fällen nicht ohne weiteres möglich sein. (Ähnliche Überlegungen gelten auch für die auf die einzelnen Atomkerne wirkenden Kräfte.)

Voraussetzung für jede Diskussion der Eigenschaften einzelner Bindungen eines mehratomigen Moleküls ist daher eine Zerlegung des quantenmechanischen Vielelektronenproblems in eine Reihe von Zweielektronenproblemen. Auf diese Weise wird eine getrennte Behandlung einer jeden Bindung möglich, wobei der Einfluß der Rumpfelektronen und der Elektronen anderer Bindungen durch ein effektives Potential für die Bindungselektronen berücksichtigt wird.

Solchen Ideen entspricht ein Vorschlag von Hurley, Lennard-Jones und Pople<sup>[56]</sup>, die Wellenfunktion  $\Psi(1, \dots, N)$  eines mehratomigen Moleküls als antisymmetrisiertes Produkt lokalisierter Zweielektronenfunktionen  $\Phi_{\text{R}}(1,2)$  zu schreiben:

$$\Psi(1, \dots, N) = \mathcal{A} [\Phi_{\text{A}}(1,2)\Phi_{\text{B}}(3,4) \dots \Phi_{\text{R}}(N-1,N)] \quad (22)$$

Dieser Ansatz liegt der Methode der selbstkonsistenten Gruppenfunktionen (SCGF-Methode) zugrunde<sup>[57]</sup>, die auch die Berücksichtigung von Mehrelektronengruppen gestattet, und die alle Voraussetzungen für eine Diskussion der Polarität der Bindungen mehratomiger Moleküle in der hier für die zweiatomigen Moleküle beschriebenen Weise erfüllt.

Bisher wurden SCGF-Rechnungen nur mit einer minimalen Basis von Atomorbitalen durchgeführt, doch lassen bereits diese Ergebnisse erkennen, daß von einer systematischen Analyse der Bindungspolarität mehratomiger Moleküle interessante Ergebnisse zu erwarten sind<sup>[58]</sup>. So ergibt eine Populationsanalyse, daß die Polarität der CH-Bindung in substituierten Methanen  $\text{CH}_3\text{--X}$  in charakteristischer Weise von der Natur der Gruppe X abhängt<sup>[59]</sup>, oder daß bei Mehrfachbindungen die Ladungsübertragung in der  $\sigma$ -Bindung in der aufgrund der Elektronegativitätsdifferenz zu erwartenden Richtung erfolgt, während in den  $\pi$ -Bindungen häufig eine geringere Ladungsübertragung in der entgegengesetzten Richtung auftritt<sup>[60]</sup>.

[56] A. C. Hurley, J. Lennard-Jones u. J. A. Pople, Proc. Roy. Soc. (London) A 220, 446 (1953).

[57] M. Klessinger u. R. McWeeny, J. chem. Physics 42, 3343 (1965).

[58] M. Klessinger, Symp. Faraday Soc. 2, 73 (1968).

[59] M. Klessinger, J. chem. Physics 53, Juli 1970 im Druck.

[60] M. Klessinger, Int. J. Quantum Chem. 4, 191 (1970).

Andere Ansätze zur Interpretation der Ladungsverteilung eines mehratomigen Moleküls beruhen auf einer Konstruktion von in den Bindungen lokalisierten Orbitalen aus einer delokalisierten Gesamtwellenfunktion des Moleküls<sup>[61]</sup>. Doch können solche lokalisierten Orbitale nicht ohne willkürliche Zusatzannahmen erhalten werden, daher liefern verschiedene Lokalisierungsverfahren in einzelnen Fällen recht unterschiedliche Ergebnisse.

## 7. Schluß

1951 sagte Coulson<sup>[62]</sup>: „It might humorously be said that there is a kind of uncertainty relation about our knowledge of molecular structure: the more closely we

[61] J. Lennard-Jones, Proc. Roy. Soc. (London) A 198, 1, 14 (1949); für eine Übersicht über die verschiedenen Methoden s. K. Ruedenberg, Mod. Quantum Chemistry 1, 85 (1965).

[62] C. A. Coulson, Proc. Roy. Soc. (London) A 207, 63 (1951).

try to describe the molecule, the less clearcut becomes our description of its constituent bonds“. Es scheint aber so, daß Arbeiten der hier beschriebenen Art imstande sein werden, die Gültigkeit dieser „Unbestimmtheitsrelation“ in Frage zu stellen. Denn in dem gleichen Maße, wie Rechnungen ausreichender Genauigkeit an immer mehr und immer größeren Molekülen durchgeführt werden, werden wir auch lernen, aus der für ein Molekül charakteristischen Ladungsverteilung die darin enthaltene Information herauszulesen. Entscheidend ist dabei, daß die Dichtefunktion  $P(1)$  ganz allgemein und unabhängig vom jeweiligen quantenchemischen Näherungsverfahren definiert ist. Auch die Ergebnisse der kompliziertesten quantenchemischen Rechnungen lassen sich deshalb durch Dichtediagramme anschaulich darstellen, die sehr viel weiterreichende, für die Chemie wichtige Informationen enthalten, als man anhand zu stark vereinfachter Modelle durch die Zahlenwerte einiger Parameter ausdrücken kann.

Eingegangen am 3. Oktober 1969 [A 776]

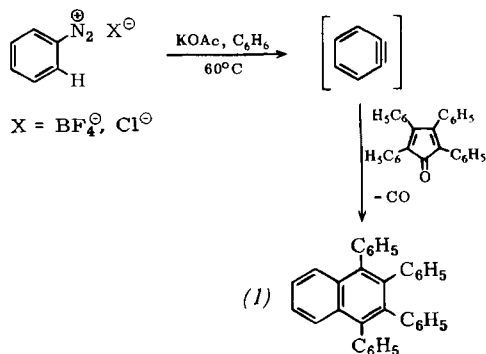
## ZUSCHRIFTEN

### Dehydrobenzol aus aromatischen Diazoniumsalzen<sup>[1]</sup>

Von Christoph Rüchardt und C. C. Tan<sup>[\*]</sup>

Kürzlich zeigten wir, daß kristallines Benzol-diazonium-*p*-chlorbenzoat, das durch Isomerisierung aus *p*-Chlor-*N*-nitrosobenzanilid in  $\text{CCl}_4$  dargestellt wurde, bei der Umsetzung mit Tetracyclon in  $\text{CCl}_4$  bei 70 °C 46 % Tetraphenyl-naphthalin (1) lieferte<sup>[2]</sup>.

Einfacher und präparativ günstiger gestaltete sich die Synthese von (1) durch portionsweises Eintragen von 10 mmol kristallinem Benzol-diazonium-tetrafluoroborat bzw. -chlorid in eine Mischung von 1.92 g (5.0 mmol) Tetracyclon, 0.1 g Eisessig und 1.0 g wasserfreiem Kaliumacetat in Benzol bei 60 °C unter kräftigem Rühren. Innerhalb 2.5 Std. war die Stickstoffentwicklung beendet. Nach Neutralwaschen und Chromatographie an saurem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  analysierte man gaschromatographisch 1.52 g (3.52 mmol, 70 %) bzw. 1.60 g (3.70 mmol, 74 %) Tetraphenyl-naphthalin (1). Die Isolierung gelang in hoher Ausbeute durch Einengen und Umlösen aus Dioxan/Äthanol. Fp: [197 °C (3); 197 °C] bzw. 202 °C (4); 204 °C] und IR-Vergleich sicherten die Konstitution.



Bei analogen Umsetzungen mit Anthracen analysierte man 9 % bzw. 41 % (Isolierung 36 %) Triptycen [Fp = 249–251 °C (3); 254 °C].

Wir deuten diese Synthesen durch Bildung von Dehydrobenzol als  $\text{E}_2$ -Eliminierung, die wegen der gut austretenden Gruppe  $\text{N}_2$  bereits von der schwachen Base Acetat ausgelöst wird.

Der Erfolg dieser Synthesen läßt vermuten, daß die von Cadogan et al. beschriebenen Synthesen von (1) (17–34 %) bzw. Triptycen (1–3 %) aus *N*-Nitroso-acetanilid nicht, wie ursprünglich vermutet, einer „Arinoid-Zwischenstufe“ zuzuschreiben sind, sondern Dehydrobenzol<sup>[5]</sup>. Dessen Vorstufe, Benzol-diazonium-acetat, zerfällt jedoch in Anwesenheit von *N*-Nitroso-acetanilid<sup>[6]</sup> rasch konkurrierend zu Phenylradikalen in einer Kettenreaktion<sup>[2b]</sup>. Unterdrückte man diese Zersetzungsreaktion durch langsames Eintropfen einer eiskalten benzolischen *N*-Nitroso-acetanilid-Lösung (10 mmol/30 ml bzw. 15 ml) zu einer 60 °C warmen Lösung von Tetracyclon (5 mmol/30 ml) bzw. Anthracen (5 mmol/15 ml) unter Zusatz von festem Kaliumacetat innerhalb 20 min, so isolierte man 88 % (1) (gaschromatographische Analyse 96 %) bzw. 14–18 % Triptycen (gaschromatographisch bestimmt).

Eingegangen am 16. April 1970 [Z 209]

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[\*] Prof. Dr. Ch. Rüchardt u. Dipl.-Chem. C. C. Tan  
Organisch-chemisches Institut der Universität  
44 Münster, Orléans-Ring 23

[1] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt

[2] a) Ch. Rüchardt, C. C. Tan u. B. Freudenberg, Tetrahedron Letters 1968, 4019; b) Ch. Rüchardt u. C. C. Tan, Chem. Ber., im Druck.

[3] L. Friedmann u. F. M. Logullo, J. org. Chemistry 34, 3089 (1969).

[4] H. Herwig, W. Metlesics u. H. Zeiss, J. Amer. chem. Soc. 81, 6203 (1959).

[5] D. L. Brydon, J. I. G. Cadogan, D. M. Smith u. J. B. Thomson, Chem. Commun. 1967, 727; s. a. R. W. Franck u. K. Yanagi, J. Amer. chem. Soc. 90, 5814 (1968); siehe jedoch J. I. G. Cadogan, J. Cook, M. J. P. Harger u. J. T. Sharp, Chem. Commun. 1970, 299.

[6] G. R. Chalfont u. M. J. Perkins, J. Amer. chem. Soc. 89, 3054 (1967).