

- [95] J. P. Collman, N. W. Hoffman, J. Am. Chem. Soc. 95, 2689 (1973).
 [96] J. P. Collman, S. R. Winter, R. G. Komoto, J. Am. Chem. Soc. 95, 249 (1973).
 [97] M. L. H. Green, L. C. Mitchard, M. G. Swanwick, J. Chem. Soc. A 1971, 794.
 [98] R. W. Johnson, R. G. Pearson, Inorg. Chem. 10, 2091 (1971).
 [99] F. L'Eplattenier, Inorg. Chem. 8, 965 (1969).
 [100] D. T. Thompson, R. Whyman in G. N. Schrauzer: Transition Metals in Homogeneous Catalysis. Dekker, New York 1971; vgl. auch G. Henrici-Olivé, S. Olivé, Transition Met. Chem. 1, 77 (1976).
 [101] R. Whyman, J. Organomet. Chem. 81, 97 (1974).
 [102] P. Chini, G. Longoni, V. G. Albano, Adv. Organomet. Chem. 14, 285 (1976).
 [103] L. Malatesta, M. Angoletta, F. Conti, J. Organomet. Chem. 33, C 43 (1971).
 [104] A. J. Drakesmith, R. Whyman, J. Chem. Soc. Dalton 1973, 362.
 [105] R. Whyman, J. Organomet. Chem. 94, 303 (1975).
 [106] M. Kubota, R. K. Rothrock, J. Geibel, J. Chem. Soc. Dalton 1973, 1267.
 [107] J. Schwartz, Tetrahedron Lett. 1972, 2803, und dort zitierte Literatur.
 [108] a) M. I. Bruce, J. Organomet. Chem. 44, 209 (1972); b) D. M. Fenton, P. J. Steinwand, J. Org. Chem. 39, 701 (1974); c) T. Saegusa, T. Tsuda, K. Isayama, ibid. 35, 2976 (1970); d) P. Koch, E. Perrotti, J. Organomet. Chem. 81, 111 (1974).
 [109] A. J. Rest, J. J. Turner, Chem. Commun. 1969, 375.
 [110] J. P. Collman, S. R. Winter, J. Am. Chem. Soc. 95, 4089 (1973).
 [111] a) T. Inglis, M. Kilner, J. Chem. Soc. Dalton 1976, 562; b) T. Inglis, M. Kilner, T. Reynoldson, E. E. Robertson, ibid. 1975, 924.
 [112] W. Jetz, R. J. Angelici, J. Am. Chem. Soc. 94, 3799 (1972).
 [113] F. Calderazzo, Inorg. Chem. 4, 293 (1965).
 [114] A. Rosenthal, I. Wender in I. Wender, P. Pino: Organic Syntheses via Metal Carbonyls. Wiley, New York 1968.
 [115] K. Noack, J. Organomet. Chem. 13, 411 (1968).
 [116] M. F. Faron, G. R. Camp, Inorg. Chim. Acta 3, 395 (1969).
 [117] D. Belli Dell'Amico, F. Calderazzo, Gazz. Chim. Ital. 103, 1099 (1973).
 [118] D. Belli Dell'Amico, F. Calderazzo, F. Marchetti, J. Chem. Soc. Dalton, im Druck.
 [119] D. Belli Dell'Amico, F. Calderazzo, F. Marchetti, S. Merlino, G. Perego, noch unveröffentlicht.
 [120] J. D. Corbett, L. F. Druding, J. Inorg. Nucl. Chem. 11, 20 (1959), und dort zitierte Literatur.
 [121] R. Hüttel, H. Reinheimer, K. Nowak, Chem. Ber. 101, 3761 (1968).

Das Pauli-Prinzip und seine Anwendung auf die chemische Bindung in Molekülen und Festkörpern^[**]

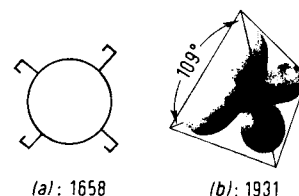
Von Laurens Jansen und Ruud Block^[*]

Ausgangspunkt dieses Beitrags ist eine Diskussion des Konzepts der Austausch-Wechselwirkung und seiner Beziehung zur chemischen Bindung und Wertigkeit. Anschließend untersuchen wir eine Klasse von Phänomenen der schwachen chemischen Bindung (Bindungsenergie $\lesssim 1$ eV) in Molekülen und Festkörpern, wobei als typisches Beispiel der „Superaustausch“ in nicht-leitenden Festkörpern mit paramagnetischen 3d-Kationen behandelt wird. Ein Modell „effektiver Elektronen“ wird für die schwache Bindung auf der Grundlage der Austausch-Störungstheorie entwickelt, bei dem das Pauli-Prinzip besonders berücksichtigt wird. Diese Modellvorstellungen werden angewendet auf: 1. Magnetische Wechselwirkungen in Festkörpern (Wechselwirkungsenergie 10^{-2} bis 10^{-4} eV), 2. Stabilität von Edalgashalogeniden (Bindungsenergie ungefähr 1 eV), 3. Rotationsschwellen in einfachen Molekülen (Höhe der Potentialschwelle in der Größenordnung von 0.1 eV).

1. Einleitung

Wenn auch die Vorstellung einer *chemischen Bindung* zwischen zwei Atomen A und B – in der chemischen Symbolsprache mit A—B bezeichnet – sehr alt ist, weiß man trotz 50 Jahren Quantenmechanik noch nicht genau, was dieses Konzept wirklich bedeutet. *Gassendi* hat in seinem Werk „Syntagma Philosophicum“ (1658) vorgeschlagen, daß sich Atome mit Hilfe von Häkchen an ihrer Oberfläche aneinander heften könnten (a); durch die Zahl der Häkchen werde bestimmt, was wir die „maximale Wertigkeit“ eines Atoms nennen.

In den rund zweieinhalb Jahrhunderten nach *Gassendi* hat das Verständnis der chemischen Bindung keinerlei Fortschritte gemacht; so war zu Zeiten *Kekulé's* – am Ende des 19. Jahrhunderts – das Bild eines Atoms ähnlich dem einer Billardkugel mit einer festgelegten Anzahl von „Knöpfen“ auf der Oberfläche, durch die die Atome miteinander verbunden werden konnten.



(a): 1658

(b): 1931

[*] Prof. Dr. L. Jansen, Dr. R. Block
 Institute of Theoretical Chemistry, University of Amsterdam
 170, Nieuwe Achtergracht, Amsterdam-C (Niederlande)

[**] Nach einem Vortrag bei der Konferenz „A-76: Exploring the Chemical Bond – New Developments“ der Chemical Physics Section der Atomic Physics Division, European Physical Society, in Amsterdam (30. August–1. September 1976).

Bekanntlich haben 1915 *Kossel* und *Lewis* diesen romantischen Vorstellungen dadurch ein Ende bereitet, daß sie dem Strich zwischen den Atomen A und B eine bestimmte „Struk-

tur“ zuerkannt. Sie nahmen an, die Atome seien bestrebt, eine Edelgaskonfiguration ihrer Elektronen zu erhalten. Dieses Ziel kann erreicht werden, wenn entweder Elektronen von einem Atom zum anderen übergehen (wie in Na^+Cl^-) oder wenn sie beiden gemeinschaftlich verfügbar sind (wie in $\text{H}:\text{H}$). Im ersten Fall entsteht die ionische Bindung (*Kossel*), im zweiten die homöopolare Elektronenpaarbindung (*Lewis*). Die homöopolare Bindung schien aufgrund der Berechnung von *Heitler* und *London*^[1] für das H_2 -Molekül einen Anspruch auf die Bezeichnung „Urtyp der chemischen Bindung“ zu haben – aber statt *Lewis'* naiver Vorstellung von gemeinsamen Elektronen ergab sich eine komplexe Folge von Aussagen: Die Bindung im Wasserstoffmolekül ist das Resultat von *Austausch-Wechselwirkungen* der Atome. Diese wiederum beruhen auf dem Pauli-Prinzip, das besagt, daß die Wellenfunktion, welche das System beschreibt, ihr Vorzeichen bei Teilchenvertauschung ändert.

Chemiker malen immer noch Striche zwischen Atomsymbole und interpretieren diese als Elektronenpaarbindungen, da der zuletzt erwähnte Sachverhalt noch nicht in die Terminologie des Chemikers aufgenommen worden ist. Wenn der Grundzustand eines Atoms nicht die für eine bestimmte Zahl von Bindungen notwendige Elektronenkonfiguration aufwies, wurden „Valenzstrukturen“ konstruiert, um die experimentellen Befunde zu erklären. Ein Höhepunkt war 1931 *Paulings* sp^3 -Hybridisierungsmodell (*b*) für das Kohlenstoffatom^[2]. Dieses erinnert wiederum stark an *Gassendi*, nur wurden hierbei „Orbitallappen“ der Dichte ungepaarter Elektronen anstatt der dreihundert Jahre älteren „Häkchen“ eingeführt.

Ingeniöse Vorstellungen von Paarbindungen gibt es sowohl in der modernen anorganischen Komplexchemie als auch in der Festkörperchemie – in letzterem Fall werden auch sogenannte „dangling bonds“ an Oberflächen erörtert, wo keine vollständige Absättigung möglich ist. Man sollte sich darüber im klaren sein, daß die Interpretation chemischer Bindungen als Elektronenpaarbindungen mit entgegengesetzten Spins in keinem direkten Zusammenhang mit den Prinzipien der Quantenmechanik steht. Vielmehr erfährt bei dieser Art von Beschreibung die Quantenmechanik einen Kurzschluß und wird durch „chemische Intuition“ ersetzt, d. h. durch Begriffe vermeintlich allgemeiner Gültigkeit, die ein Eigenleben entwickeln und zu von denen der quantenmechanischen Theorie völlig verschiedenen Ergebnissen führen können.

Es ist jedoch nicht Zweck des vorliegenden Beitrags zu beweisen, daß eine solche Auffassung allzu primitiv und die einzig vernünftige Alternative die vollständige Lösung der Schrödinger-Gleichung für ein System wechselwirkender Atome ist. Wir möchten hier demonstrieren, daß das Paarbindungsschema, angewendet auf einige ausgewählte, noch einfache Probleme, entweder zu falschen oder – weit schlimmer – zu gar keinen Ergebnissen führt. Hingegen lassen sich auf diese Fragestellungen brauchbare Antworten finden, wenn man das Pauli-Prinzip wirklich ernst nimmt und es nicht auf ein Paarungsprinzip reduziert, ohne daß die Komplexität des Problems unnötig erhöht wird. Alle ausgewählten Probleme betreffen die sogenannte „schwache chemische Bindung“. Wir definieren sie als Bindung mit einer Energie von ungefähr 1 eV oder weniger. Diese Beschränkung wird durch die Anwendung von Störungsrechnungsverfahren, die von nicht-wechselwirkenden Atomen ausgehen, auferlegt. Wir wollen im folgenden diskutieren: 1. Magnetische Wechselwirkungen in Festkörpern mit 3d-Außenelektronen (Bindungsenergie von

10^{-2} bis 10^{-4} eV); 2. die Stabilität von Edalgashalogeniden wie XeF_2 und XeF_4 (Bindungsenergie ungefähr 1 eV pro Bindung); 3. Rotationsschwellen in einfachen Molekülen (Höhe der Potentialschwelle einige Zehntel eV).

2. Das Modell effektiver Elektronen für schwache chemische Bindungen

Das hier für schwache chemische Bindungen (schwache Austausch-Wechselwirkungen) diskutierte Modell wurde zuallererst entwickelt, um Kopplungsphänomene zwischen Elektronen mit ungepaarten Spins an verschiedenen paramagnetischen 3d-Kationen in nichtleitenden Festkörpern wie Mangansulfid zu analysieren. Das Mn^{2+} -Ion besitzt eine halbgefüllte 3d-Schale, das O^{2-} -Ion ist diamagnetisch. Betrachten wir nun eine Kopplung zwischen ungepaarten Elektronen zweier benachbarter Mangan(II)-Kationen in Gegenwart eines Sauerstoff-Anions. Mindestens ein Anion muß einbezogen werden, weil der Abstand sogar zwischen nächstbenachbarten Kationen zu groß für eine befriedigende Erklärung der bekannten Phänomene von *magnetischer Ordnung* bei tiefen Temperaturen in derartigen Festkörpern ohne Berücksichtigung des Anioneneinflusses ist. Bei genügender Abkühlung (je nach Substanz sogar unterhalb wenige Kelvin) ordnen sich die Spins der Kationen in einem bestimmten Muster an. Offensichtlich kommt diese Kopplung durch das Anion zustande. Wir bezeichnen dieses Phänomen als „indirekten Austausch“ oder „Superaustausch“, es ist ein beliebtes Studienobjekt in der Festkörperphysik.

Vor der Analyse dieses Phänomens möchten wir eine Bemerkung einflechten. Das Pauli-Prinzip ist eine *Symmetriebedingung* für die Wellenfunktion, die ein System einer beliebigen Anzahl von Elektronen beschreibt: wenn man den vollständigen Satz der Quantenzahlen zweier beliebiger Teilchen (Elektronen sind Fermionen) vertauscht, muß die Gesamtwellenfunktion ihr Vorzeichen ändern. Natürlich gibt es im allgemeinen viel mehr Bedingungen, welche durch andere Symmetrien als Permutationen dargestellt werden, insbesondere Rotationen, Spiegelungen, Translationen in Festkörpern etc. Um den Leser nicht mit abstrakten Vorstellungen zu belasten, werden wir von einer allgemeinen Diskussion der Symmetrieregeln absehen – der tiefer interessierte Leser sei auf weiterführende Literatur^[3] verwiesen.

Als nächstes erörtern wir die Annahmen des Modells, die den numerischen Berechnungen zugrundegelegt worden sind. Wir beschränken uns auf Phänomene der schwachen chemischen Bindung und gehen dabei zunächst von der Voraussetzung aus, daß keine Wechselwirkung zwischen den Atomen, Ionen oder Molekülen vorliegt und die gegenseitigen Beeinflussungen nachträglich als Störungen des Anfangszustandes berechnet werden können. Die Auswirkungen des Pauli-Prinzips werden nicht wie bisher nur auf zwei Elektronen in Eielektronenzustände, sondern auf das Gesamtsystem bezogen. Wir verwenden lokalisierte Orbitale um die Systeme zu beschreiben, das heißt, wir delokalisieren diese Orbitale nicht über alle beteiligten Atome, wie es beim MO-Modell üblich ist.

Störungsrechnungen, die das Pauli-Prinzip berücksichtigen (Austausch-Störungstheorie), sind für wechselwirkende Atome, Ionen sowie Moleküle in mehreren Versionen entwickelt worden; wir wählen hier eine Rayleigh-Schrödinger-Variante^[4]

aus, die mit der Standard-Störungstheorie, in der Effekte des Pauli-Prinzips vernachlässigt werden, große Ähnlichkeit besitzt. Die übliche Behandlung von van-der-Waals-Kräften ist ein Beispiel für diese Theorie.

Die Annahmen unseres Modells seien nun explizit erläutert. Die Gültigkeit der Voraussetzungen ist teils hypothetisch, teils empirisch, sie muß letztlich durch Vergleich mit den experimentellen Fakten bewiesen werden.

- (A) Schwache Austausch-Wechselwirkungen können durch Anwendung von Störungsrechnungsmethoden, ausgehend von Wellenfunktionen für freie Ionen, bestimmt werden.
- (B) Das Pauli-Prinzip wird auf das gesamte System angewendet und bestimmt so die wichtigen Charakteristika der schwachen Austausch-Wechselwirkungen.
- (C) Die Eigenschaften der (schwachen) Austausch-Wechselwirkungen sind nicht primär auf die Zahl der ungepaarten Elektronen pro Atom oder Ion zurückzuführen. Als Konsequenz davon können wir an jedem paramagnetischen Kation seine ungepaarten Elektronen durch ein „effektives Elektron“ ersetzen. Die Anzahl der ungepaarten Elektronen wird indirekt durch die „magnetische Größe“ des Orbitals dieses effektiven Elektrons repräsentiert.

Die Annahmen (A) und (B) wurden bereits besprochen, Annahme (C) erscheint weniger hypothetisch, wenn man berücksichtigt, daß stabile magnetische Ordnungen bei nichtleitenden Festkörpern mit Kationen mit 3d-Außenelektronen alle antiferromagnetisch sind; für Festkörper mit der Struktur B1 (NaCl) sind diese Ordnungen alle von der sogenannten zweiten Art (Ausnahme: CrN), und ihre Néel-Punkte liegen alle im gleichen Temperaturbereich (Größenordnung 100 K). Da bei den betrachteten 3d-Kationen (Ni, Co, Mn, Fe usw.) die Anzahl von ungepaarten Elektronen variiert, zeigt diese experimentelle Tatsache, daß grundsätzliche Eigenschaften der magnetischen Ordnung durch die Einführung eines „effektiven ungepaarten Elektrons“ pro Kation beschreibbar sein dürften. Entsprechend dieser Annahme ersetzen wir die Elektronen des Anions durch zwei „spingepaarte effektive Elektronen“. Für das einfachste System, das den Superaustausch von zwei Kationen und einem Anion ermöglicht, erhält man das sogenannte 3-Zentren-4-Elektronen-Modell, das schon 1934 von Kramers^[5] vorgeschlagen wurde. Man beachte, daß die Wellenfunktionen nullter Ordnung für die freien Ionen notwendigerweise *nicht orthogonal* zueinander sind.

3. Anwendungen des Modells

3.1. Indirekte Austausch-Wechselwirkungen in Festkörpern, die Kationen mit unvollständigen 3d-Elektronenschalen enthalten

Das Modell der schwachen chemischen Bindung ist für die Beschreibung von magnetischen Kopplungen in nichtleitenden Festkörpern entwickelt worden, daher wenden wir es natürlich zuerst auf dieses Phänomen an^[6, 7]. Betrachtet werden zwei paramagnetische Kationen A und B, jedes mit einem effektiven Elektron, und ein diamagnetisches Anion C mit zwei spingepaarten effektiven Elektronen. Wir bezeichnen diese effektiven Elektronen mit 1, 2, 3 und 4, wobei sich Elektron 1 am Atom A, Elektron 2 am Atom B und die Elektronen 3 und 4 am Atom C befinden sollen. Nach den üblichen Standardmethoden kann man leicht eine Wellenfunktion für den Zustand

von drei nicht-wechselwirkenden Ionen konstruieren, die dem Pauli-Prinzip genügt. Man beachte jedoch, daß es zwei Funktionen für diesen Fall gibt: eine, bei der die Spins der beiden ungekoppelten „effektiven Elektronen“ parallel sind, und eine weitere, bei der die Spins antiparallel sind. Anschließend wird die Wechselwirkung zwischen Elektronen verschiedener Ionen durch Störungsrechnung erster, zweiter, etc. Ordnung – sehr ähnlich der üblichen Rayleigh-Schrödinger-Analyse ohne Austausch (d. h., das Pauli-Prinzip wird vernachlässigt) – behandelt. Es wird von der Annahme ausgegangen, daß Wechselwirkungen nach der Störungsrechnung zweiter Ordnung nicht mehr ins Gewicht fallen.

In Anbetracht der Tatsache, daß hierbei nur zwei ungepaarte Elektronen erfaßt werden, erweist sich die Berechnung der Wechselwirkungsenergie nach der Störungsrechnung erster Ordnung als besonders einfach. Es macht natürlich einen Unterschied, ob die Spins der ungepaarten „effektiven Elektronen“ der beiden Kationen parallel oder antiparallel sind. Die Wechselwirkungsenergie $E^{(1)}$ kann durch den Ausdruck

$$E^{(1)} = M + N \cdot \begin{cases} +1/4 & \text{für parallele Spins} \\ -3/4 & \text{für antiparallele Spins} \end{cases} \quad (1)$$

beschrieben werden, worin M und N spinunabhängige Größen bedeuten. Wir haben (1) für Slater-Funktionen $r^{(n-1)} \exp(-pr)$ an jedem der Zentren A, B und C berechnet^[8]. Es stellte sich in der Tat heraus, daß die Ergebnisse für $n=1, 2, 3$ und 4 sehr ähnlich sind, so daß wir uns im folgenden auf 1s-Funktionen ($n=1$) beschränkt haben. Wir berücksichtigen nur Konfigurationen von A, B und C, für welche die Distanzen zwischen A und C sowie B und C gleich groß sind. Der Öffnungswinkel θ am Anion C wird zwischen 40° und 180° variiert, die Wahl der Parameter fällt auf die Werte

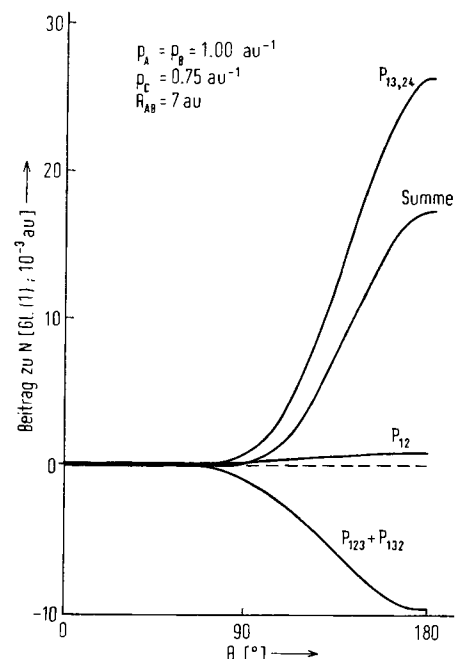


Abb. 1. Beiträge zur Singulett-Triplett-Aufspaltung im 3-Zentren-4-Elektronen-Modell, berechnet aus Permutationen unter Einbeziehung beider Elektronen mit ungepaartem Spin (1, 2), sowie ihre Summe als Funktion des Öffnungswinkels θ am Anion. Die Parameter p_A , p_B (Kationen) und p_C (Anion) der 1s-Orbitale (Slater-Orbitale) sind aufgeführt. Die Energieeinheit ist 10^{-3} au ($1 \text{ au} \approx 0.3 \cdot 10^6 \text{ kT}$). Positive Energiewerte charakterisieren den stabilen Singulett-, negative den stabilen Triplett-Zustand.

$p_A = p_B = 1.00 \text{ au}^{-1}$, $p_C = 0.75 \text{ au}^{-1}$ und $R_{AB} = 7.00 \text{ au}$. Die Resultate zeigt Abbildung 1. Aus (1) läßt sich ablesen, daß für einen positiven Beitrag von N die antiparallele Konfiguration (Singulett), für einen negativen Beitrag die parallele Konfiguration (Triplett) stabiler ist. Die Einheit der Energie ist 10^{-3} au ($1 \text{ au} \approx 0.3 \cdot 10^6 \text{ kT}$; T in K, k ist die Boltzmann-Konstante).

Wir sehen, daß die Austausch-Wechselwirkung erster Ordnung die antiparallele Kopplung der Spins begünstigt, außer für eine Region schwacher ferromagnetischer Ausrichtung in der Nähe von $\theta = 80^\circ$. Die Permutationen $P_{13,24}$ und P_{12} führen immer zu Antiferromagnetismus, während P_{123} ($= P_{132}$) immer parallele Spins begünstigt. Für große Öffnungswinkel θ ist die Kopplung – in Übereinstimmung mit experimentellen Daten – stark antiferromagnetisch.

Von besonderem Interesse für den Vergleich der Berechnungen mit dem Experiment ist der schmale θ -Bereich schwacher ferromagnetischer Kopplung (parallele Spins). Wenn man insbesondere die Ergebnisse für $\theta = 85^\circ$ ($-0.078 \cdot 10^{-3} \text{ au}$) und $\theta = 95^\circ$ ($+0.178 \cdot 10^{-3} \text{ au}$) herausgreift, zeigt sich, daß im ersten Fall schwach ferromagnetische, im zweiten Fall schwach antiferromagnetische Kopplung stattfindet. Es ist aus experimentellen Daten bekannt, daß die Art der Kopplung tatsächlich äußerst stark vom Öffnungswinkel θ gerade in diesem Bereich abhängig ist. Man beachte, daß in der Berechnung die Winkelabhängigkeit der Austauschwechselwirkung nur aufgrund der Anwendung des Pauli-Prinzips auf ein System kugelsymmetrischer Wellenfunktionen hervorgerufen wird.

Auf der Basis des oben beschriebenen einfachen Modells ist der indirekte Austausch ($\theta = 180^\circ$) in Festkörpern der Zusammensetzung XMF_3 und X_2MF_4 ($\text{X} = \text{Kalium, Rubidium, Thallium}$; $\text{M} = \text{Mangan, Cobalt, Nickel}$) berechnet⁽⁹⁾ und mit experimentellen Befunden verglichen worden. Die zur Verfügung stehenden Ergebnisse zeigen, daß die „Austauschkonstanten“ J/k [J entspricht $-N/2$ aus Gl. (1), k ist die Boltzmann-Konstante] für Mn^{2+} , Co^{2+} und Ni^{2+} das inter-

Die Resultate für den 180° -Superaustausch sind sehr viel besser als die bisher von anderen Modellen gelieferten. Wir konnten dieses Modell auch auf die drei Modifikationen des Mangan(II)-sulfids (B1 – Kochsalz-Gitter, B3 – Sphalerit-Gitter, B4 – Wurtzit-Struktur) anwenden⁽⁷⁾. Alle drei Modifikationen sind bei tiefen Temperaturen in verschiedener Weise antiferromagnetisch geordnet. Es wurde vermutet, daß unterschiedlicher kovalenter Charakter der MnS-Bindung für die Unterschiede in den Anordnungen verantwortlich ist. Die Anwendung des Modells effektiver Elektronen zeigt, daß die ionische MnS-Bindung sehr gut für die Phänomene verantwortlich gemacht werden kann, wenn wir die Unterschiede in der Drei-Ionen-Austauschwechselwirkung berücksichtigen.

3.2. Stabilität von Edalgashalogeniden als Beispiel einer selektiven Valenz

Anwendungen unseres Modells auf Bindungen in Molekülen führen zu Ergebnissen, die sich eher mit der Vorstellung von gerichteten „Valenzen“ vergleichen lassen. Wir haben die Edalgashalogenide als Paradebeispiel ausgesucht, da ihre Existenz die Oktettregel von Lewis außer Kraft zu setzen scheint und somit an den Grundfesten der traditionellen Vorstellungen von „Valenz“ rüttelt.

Seit 1962 ist bekannt, daß XeF_2 , XeF_4 , XeF_6 , KrF_2 und KrF_4 stabile Moleküle mit Bindungsenergien von ungefähr 30 kcal/mol für die Xenon- und 15 kcal/mol für die Kryptonverbindungen sind. Theoretische Betrachtungen auf Basis der Elektronenpaarbindung sind von vorneherein praktisch aussichtslos. Zur Beschreibung solcher Bindungen müßten mehr und mehr Elektronen aus inneren Schalen für den Aufbau von Valenz-Elektronenpaarbindungen „promoviert“ werden. Die Anwendung der MO-Methode führt zwar zu stabilen Molekülen; jedoch ist die berechnete Selektivität in bezug auf stabile geometrische Konfigurationen viel zu wenig ausgeprägt um überzeugend zu wirken. Insbesondere ist es sehr schwierig zu erklären, warum XeF_4 die quadratisch-planare und nicht die tetraedrische Konfiguration bevorzugt. Das Fehlen von Edalgaschloriden ist nach dieser Methode nicht zu begründen.

Hier ist ebenfalls das Drei-Atom-Austauschmodell, das wir für die Analyse von magnetischen Ordnungen in Festkörpern vorgestellt haben, anwendbar^(10, 11). Ein Halogenatom besitzt eine unvollständige p-Schale mit dem Spin $1/2$, im Modell repräsentiert durch ein effektives Elektron. Das Edelgasatom hat vollständig aufgefüllte Schalen, welche durch zwei gepaarte effektive Elektronen repräsentiert werden. Wir können also die Verbindungen XRX ($\text{X} = \text{Halogen}$, $\text{R} = \text{Edelgas}$) durch dasselbe 3-Zentren-4-Elektronen-Modell beschreiben, das wir bereits ausführlich bei der Analyse von magnetischen Ordnungen diskutiert haben. Die Erweiterung des Modells auf Moleküle des Typs RX_n ($n > 2$) ist eine logische Konsequenz. Für den räumlichen Anteil der Wellenfunktion der effektiven Elektronen wird eine einfache Gauß-Funktion benutzt⁽¹²⁾:

$$\phi(r) = (\beta/\pi^{1/2})^{3/2} \exp(-\beta^2 r^2/2)$$

(r = Abstand der effektiven Elektronen vom Kern; β = Parameter, der für die Größe des Atoms charakteristisch ist; β ist der Parameter für das Edelgas-, β' der Parameter für das Halogenatom).

Tabelle 1. Vergleich der aus experimentellen Daten ermittelten Austauschkonstanten J/k mit den für 180° -Superaustausch vom „effektiven Elektronenmodell“ vorhergesagten Werten (in Klammern: experimentelle Ungenauigkeit). R ist der Abstand zwischen zwei direkt benachbarten Kationen. Man beachte, daß in der ersten Verbindung das Anion Cl^- , in der letzten Verbindung das Kation Fe^{2+} ist.

| Verbindung | R [Å] | berechnet | J/k experimentell |
|----------------------------|-------|-----------|------------------------|
| Cs_2MnCl_4 | 5.130 | – 5.0 | – 5.0 (2) |
| TiMnF_3 | 4.250 | – 3.1 | – 3.0 (3) |
| KCoF_3 | 4.058 | – 17.6 | – 19.2 (20) |
| K_2NiF_4 | 3.992 | – 50 | – 51.5 (3) |
| Rb_2FeF_4 | 4.214 | – 6.1 | – 6.5 (15) |

polierte Verhältnis 1:3.6:7.7 besitzen (berechnet für den Kationenabstand $R = 4.074 \text{ au}$) und daß sie von R wie $|J/k| \sim R^{-n}$ (n ungefähr 12) abhängen. Wenn man die Werte der Slater-p-Parameter für diese Kationen aus bekannten Self-Consistent-Field-Berechnungen und den diamagnetischen Suszeptibilitäten bestimmt, liefert das Modell „effektiver Elektronen“ ein Verhältnis von 1:3.3:7.6 und einen Wert für n von nahezu 12. Neueste Ergebnisse für eine Anzahl anderer Verbindungen – wobei unter anderem Fluor durch Chlor ersetzt und Verbindungen mit Fe^{2+} -Ionen einbezogen werden – sind in Tabelle 1 aufgeführt.

$\gamma = (\beta/\beta')^2$ ist ein Maß für das relative Größenverhältnis der Atome; so ist für $\gamma < 1$ das Halogenatom, für $\gamma > 1$ das Edelgasatom größer. Anhand einer Austausch-Störungsrechnung erster und zweiter Ordnung wird die Wechselwirkungsenergie für Komplexe XXR berechnet^[4]. Aus Abbildung 2 läßt sich die Selektivität dieser Drei-Atom-Austauschwechselwirkung ablesen. Im Diagramm ist die berechnete Energie pro Bindung für lineare Edelgashalogenide im Singulett-Zustand als Funktion des Parameters γ aufgetragen. Die Rechnungen wurden für $\beta \cdot R_0 = 1.1$ durchgeführt (R_0 = Halogen-Edelgas-Abstand). Geschätzte Werte^[10] von γ sind für XeF_2 ungefähr 2.5, für KrF_2 1.8 und für XeCl_2 1.0. Für andere Halogenide müßten noch kleinere γ -Werte angenommen werden.

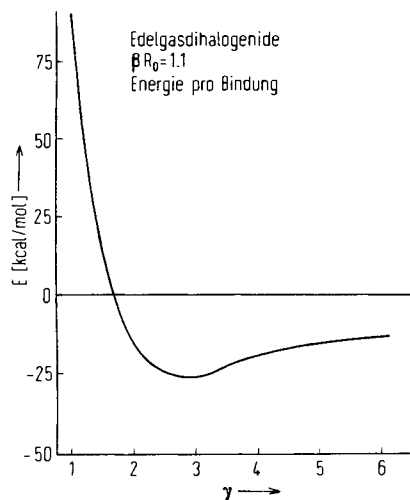


Abb. 2. Summe der Wechselwirkungsenergien erster und zweiter Ordnung für Xenondihalogenide als Funktion des Größenparameters γ .

Diese Kurve zeigt hervorragende Übereinstimmung mit dem Experiment, da aus ihr die Existenzfähigkeit von XeF_2 und KrF_2 , die Instabilität von XeCl_2 sowie die Nicht-Existenz von anderen Edelgasdihalogeniden abzulesen ist. Die Bindungsenergie in KrF_2 ist beträchtlich kleiner als in XeF_2 – ebenfalls im Einklang mit dem Experiment. Außerdem wurde gefunden, daß die Bindung in hohem Maße stereospezifisch

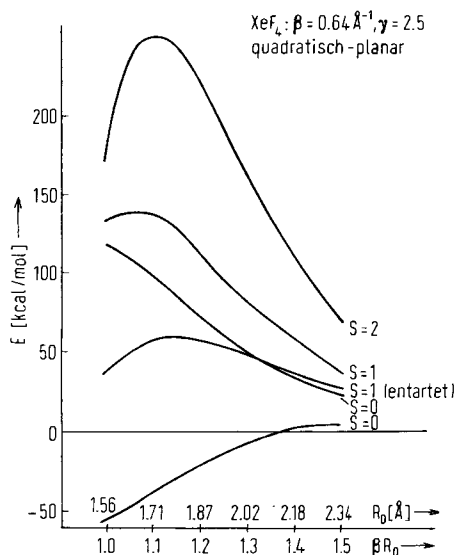


Abb. 3. Berechnete Energiewerte pro Bindung für XeF_4 in quadratisch-planarer Konfiguration als Funktion des dimensionslosen Parameters βR_0 (R_0 ist der Xe–F-Abstand).

ist, z. B. weist ein XeF_2 -Molekül mit einem Öffnungswinkel von $\theta = 90^\circ$ überhaupt keine Bindung auf. Triplett-Zustände der Dihalogenide sind alle instabil.

Um die Konfigurationen von Edelgashalogeniden mit Koordinationszahlen > 2 zu untersuchen, haben wir Berechnungen für XeF_4 mit tetraedrischer und mit quadratisch-planarer Geometrie durchgeführt^[11], wobei verschiedene Gesamtspins zu berücksichtigen waren. Abbildung 3 zeigt die Befunde für die quadratisch-planare, Abbildung 4 für die tetraedrische Anordnung ($\beta \cdot R_0$ beträgt hier ungefähr 1.15; S symbolisiert Gesamtspin).

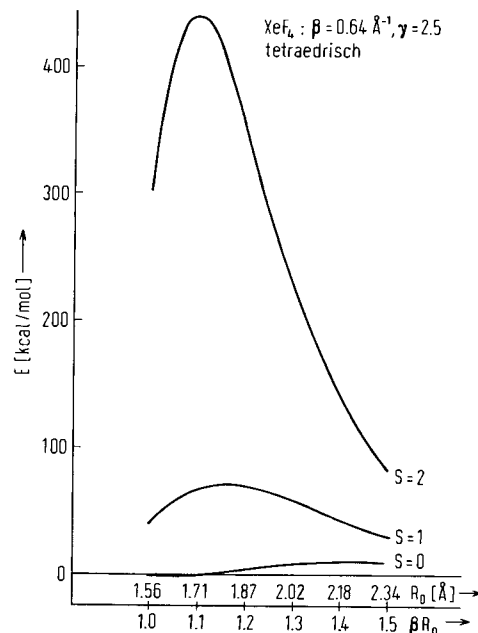


Abb. 4. Berechnete Energiewerte pro Bindung für XeF_4 in tetraedrischer Konfiguration als Funktion des dimensionslosen Parameters βR_0 (vgl. Abb. 3).

Offensichtlich stimmen diese Vorhersagen sehr gut mit den experimentellen Befunden überein, sowohl in bezug auf die Geometrie als auch auf die Bindungsenergie (experimentell: 30 kcal/mol pro Bindung). Die Einführung eines Parameters für die relativen Größen potentieller Bindungspartner als wichtiges Maß für die Bindungsstabilität ist in der Theorie nichts Neues. So hängt beim Goldschmidt-Modell (1927) die Stabilität ionischer Kristalle stark vom Verhältnis der Kationen- und Anionenradien R_+/R_- ab, wobei die Ionen als starre Kugeln betrachtet werden. Dieses Konzept wurde ebenso von van Arkel et al. bei der Analyse von Eigenschaften anorganischer Moleküle und Festkörper benutzt^[13]. Der Erfolg der Drei-Atom-Austauschwechselwirkung scheint also in einem gewissen Sinne einige alte Ideen von Bindung und Valenz zu rehabilitieren.

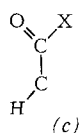
3.3. Rotationsbarrieren in kleinen Molekülen

Die letzte Anwendung unseres Viel-Atom-Austauschwechselwirkungs-Modells beschäftigt sich mit der Berechnung von Rotationsschwellen in einfachen organischen und anorganischen Molekülen. Das Thema „Rotationsbarrieren“ läßt sich bis zu den Anfängen der Stereochemie zurückverfolgen. Van't Hoff (1874) postulierte unbehinderte Rotation um C–C-Einfachbindungen, während Drehungen um C=C-Doppelbin-

dungen erschwert seien. Heute – ein Jahrhundert später – finden sich diese Vorstellungen durch viele Experimente bestätigt. Um ein spezielles Beispiel herauszugreifen: die Rotation um eine C—C-Einfachbindung ist, wenn auch nicht völlig frei, weitgehend unbehindert (Höhe der Rotationsbarriere: einige wenige kcal/mol), während die Rotationsschwellenenergie für Ethylen viel höher liegt (65 kcal/mol). Vielversprechende theoretische Ansätze zur Berechnung der Rotationsschwellenhöhe wurden erst 1963 von *Pitzer* und *Lipscomb*^[14] formuliert. Sie berechneten eine Schwellenhöhe von 3.3 kcal/mol für Ethan (experimentell: 2.8 kcal/mol). *Pitzer*, *Kern* et al. erhielten bei Rechnungen an Ethan^[15] und Methanol^[16] aufgrund eines Orbital-Bindungskonzepts die interessante Information, daß für das Auftreten der Energieschwelle hauptsächlich die Austauschwechselwirkung verantwortlich sei. Wenn die Wellenfunktion nicht antisymmetrisiert wird, so bekommt man für die Energieschwelle das falsche Vorzeichen.

Wir haben für ungefähr 40 einfache Moleküle – unter anderem Ethan, seine Halogenderivate, anorganische Verbindungen wie B₂Cl₄, Si₂Cl₆ etc. – Modellrechnungen von Rotationsbarrieren durchgeführt^[17]. Der Einfluß von Atomen, die sich auf der Rotationsachse befinden, wurde vernachlässigt. Die Elektronen der restlichen Atome (Wasserstoff oder Halogen) wurden durch jeweils ein effektives Elektron ersetzt, wobei die Spins parallel ausgerichtet wurden. Im allgemeinen konnte eine befriedigende Übereinstimmung der Rechnung mit dem Experiment festgestellt werden. Wir wollen hier nicht näher auf die Ergebnisse eingehen, da wir es in allen diesen Fällen mit Rotationsschwellen zu tun haben, welche durch überwiegend abstoßende Kräfte zwischen Atomgruppen auf beiden Seiten der Rotationsachse hervorgerufen werden.

Sehr komplex sind die Phänomene, denen man bei der Untersuchung von Rotationsbarrieren in Molekülen mit C=O-Doppelbindung begegnet, wobei neben dem einfachsten Beispiel, dem Acetaldehyd, auch die Säurehalogenide der Essigsäure studiert wurden^[18]. Die stabilste Molekülgeometrie bei solchen Verbindungen ist die *trans*-Konfiguration (*c*), bei der sich die C—X-Bindung (X=Halogen) in *trans*-Anordnung zu einer C—H-Bindung mit der C=O-Bindung in einer Ebene befindet. Diese bevorzugte Konformation kann nicht durch einfache Abstoßung zwischen nicht direkt verbundenen Atomen erklärt werden. Wir sprechen hier von einer „überwiegend durch Anziehung“ hervorgerufenen Schwelle. Die für die Erklärung der besonderen Stabilität der Konformation (*c*) notwendigen attraktiven Vielkörper-Austauschwechselwirkungen können von unserer Theorie des Superaustausches in Festkörpern übernommen werden (vgl. Abschnitt 3.1): Auf diesen Fall übertragen heißt das, daß die C=O-Bindung das diamagnetische Anion, die Atome H und X (Halogen) die beiden Kationen ersetzen. Wir verwenden wiederum die einfachen Gauß-Funktionen für die Zustände der vier effektiven Elektronen, wobei β_{ab} der charakteristische Parameter für die Doppelbindung sei.



Wir fanden, daß die Barriere tatsächlich von Veränderungen des Parameters β_{ab} abhängig ist und das richtige Vorzeichen

trägt. Für die Homologen H₃C—COX (X=H, F, Cl, Br, I) variiert der „beste“ β_{ab} -Wert nur sehr wenig mit dem Substituenten und ergibt relativ gute Übereinstimmung mit dem Experiment (Barrierenhöhe: 1 bis 2 kcal/mol). Die Gesamtenergie wurde auch durch Berechnung der Anteile von Wechselwirkungen zwischen zwei Zentren (E_2), drei Zentren (ΔE_3) und – um die Methylgruppe miteinzubeziehen – vier und fünf Zentren (ΔE_4 und ΔE_5) ermittelt, wobei nur die Störung erster Ordnung berücksichtigt wurde. In Abbildung 5 sind diese Ergebnisse als Funktion des Rotationswinkels θ ($\theta=0^\circ$ bedeutet *cis*-Anordnung der C—H- und C=O-Bindungen) dargestellt.

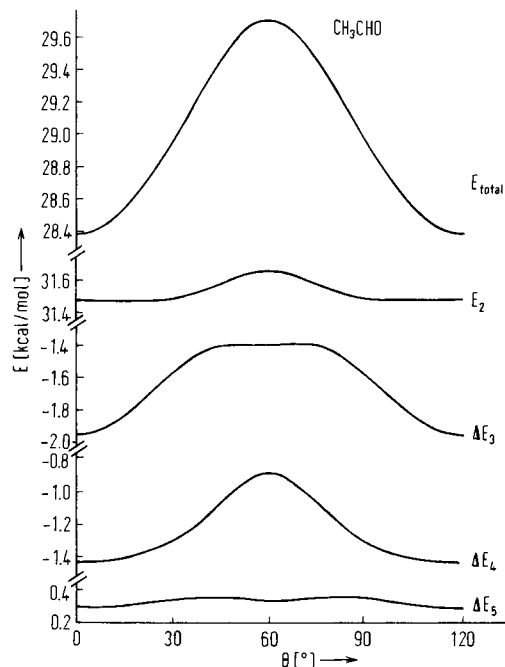


Abb. 5. Zerlegung der Energie erster Ordnung für das Molekül CH₃CHO in Terme der Wechselwirkungen zwischen zwei Atomen (E_2), gleichzeitiger Wechselwirkungen zwischen drei (ΔE_3), vier (ΔE_4) und fünf (ΔE_5) Atomen als Funktion des Diederwinkels θ (bei $\theta=0^\circ$ liegen die C=O- und eine C—H-Bindung der Methylgruppe in einer Ebene). Man achte auf den Skalenwechsel der Ordinate!

Der Abbildung kann man entnehmen, daß E_2 repulsiv ist und wenig mit θ variiert; ΔE_3 ist negativ und bei $\theta=0^\circ$ stark anziehend; das gleiche gilt für ΔE_4 ; ΔE_5 weist nur sehr kleine Werte auf und ist praktisch unabhängig vom Winkel θ . Ferner konnten wir feststellen, daß ΔE_3 tatsächlich durch den Superaustausch in der HC—COX-Einheit bedingt ist.

Es ist also möglich, alle drei hier von uns untersuchten Beispiele quantitativ durch Anwendung unseres einfachen Modells zu verstehen, bei dem konsequent die Permutationssymmetrie der Wellenfunktionen, das Pauli-Prinzip, beachtet wird, und in dem weder räumlich orientierte Einelektronenorbitale noch kovalente Effekte eine Rolle spielen.

Eingegangen am 23. August,
in veränderter Form am 27. Dezember 1976 [A 164]
Übersetzt von Dr. Cornelia Neidl, Basel, und Dipl.-Chem. Ludwig Neidl,
Frankfurt am Main

- [1] W. Heitler, F. London, Z. Phys. 44, 455 (1927).
- [2] L. Pauling, J. Am. Chem. Soc. 53, 1367 (1931).
- [3] Siehe z. B. L. Jansen, M. H. Boon: Theory of Finite Groups – Applications to Physics. North-Holland, Amsterdam 1967, Kap. III.
- [4] L. Jansen, Phys. Rev. 162, 63 (1967); W. Byers Brown, Chem. Phys. Lett. 2, 105 (1968); D. S. Farberov, V. Ya. Mitrofanov, A. N. Men, Int. J. Quantum Chem. 6, 1057 (1972).

- [5] H. A. Kramers, *Physica (Utrecht)* 1, 182 (1934).
 [6] R. Ritter, L. Jansen, E. Lombardi, *Phys. Rev. B* 8, 2139 (1973).
 [7] L. Jansen, R. Ritter, E. Lombardi, *Physica (Utrecht)* 71, 425 (1974).
 [8] R. Block, L. Jansen in J. L. Calais, J. Linderberg, O. Goscinski, Y. Ohrn: *Quantum Science: Methods and Structure*. Plenum, New York 1976, S. 123.
 [9] L. J. de Jongh, R. Block, *Physica (Utrecht)* 79 B, 568 (1975).
 [10] E. Lombardi, R. Ritter, L. Jansen, *Int. J. Quantum Chem.* 7, 155 (1973).
 [11] E. Lombardi, L. Pirola, G. Tarantini, L. Jansen, R. Ritter, *Int. J. Quantum Chem.* 8, 335 (1974).
 [12] Diese Berechnungen wurden in Genf mit Computerprogrammen für Gauß-Funktionen durchgeführt. Eine spätere Überprüfung mit anderen

Problemen ergab bei Verwendung von Slater-Funktionen keine qualitativen Unterschiede.

- [13] Siehe z.B. A. E. van Arkel, J. H. de Boer: *Chemische Bindung als elektrostatische Erscheinung*. Hirzel, Leipzig 1931.
 [14] R. M. Pitzer, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* 39, 1995 (1963).
 [15] O. J. Sovers, C. W. Kern, R. M. Pitzer, M. Karplus, *J. Chem. Phys.* 49, 2592 (1968).
 [16] C. W. Kern, R. M. Pitzer, O. J. Sovers, *J. Chem. Phys.* 60, 3538 (1974).
 [17] E. Lombardi, G. Tarantini, L. Pirola, L. Jansen, R. Ritter, *J. Chem. Phys.* 61, 894 (1974).
 [18] E. Lombardi, G. Tarantini, L. Pirola, R. Ritter, *J. Chem. Phys.* 63, 2553 (1975).

ZUSCHRIFTEN

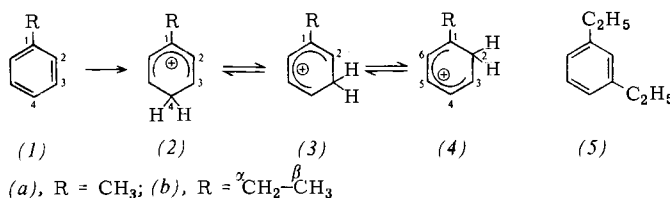
Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einreichung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vorzügliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

ortho-para-Protonierung von Toluol und Ethylbenzol in Supersäuren

Von Dan Farcaşiu, M. T. Melchior und Lynne Craine[*]

Aus Veröffentlichungen über die Protonierung von Monoalkylbenzolen (1) in Supersäuren geht eine überwältigende Bevorzugung der para-Protonierung zu (2) hervor^[1]. Der schnelle intramolekulare Austausch der aromatischen Wasserstoffatome bedingt jedoch eine kleine Gleichgewichtskonzentration der meta- und ortho-protonierten Isomere (2) ⇌ (3) ⇌ (4)^[1a, 2]. Beim Abkühlen unter -97°C wurde aber stets nur das ¹H-NMR-Spektrum des para-protonierten Isomers „ausgefroren“^[1a, 1b]; nachweisbare Mengen der ortho-protonierten Spezies (4) im Gleichgewicht mit (2) fanden sich nicht. Andererseits deutete eine Untersuchung der Protonierung von Alkylbenzolen in der Gasphase an^[3], daß meßbare Mengen (4) in der Mischung vorhanden sein sollten. Wir

berichten hier über eine Neuuntersuchung der Protonierung von Toluol (1a) und Ethylbenzol (1b) in zwei supersauren Medien [Säure A: HF-SbF₅ (1:1) mit SO₂FCI; Säure B: HF-TaF₅ (30:1)] mit Hilfe der ¹³C-NMR-Spektroskopie^[4].



Lösungen von Ethylbenzol (1b) in beiden Säuren zeigten bei niedriger Temperatur das für para-Protonierung zu (2b) erwartete Spektrum^[1a, 1c]. Das Spektrum in Säure A enthielt jedoch zusätzlich Signale des ortho-protonierten Ethylbenzols (4b) an den Stellen, die aufgrund der Spektren von (2b) und protoniertem m-Diethylbenzol (5)^[1c] zu erwarten waren (Tabelle 1 und Abb. 1).

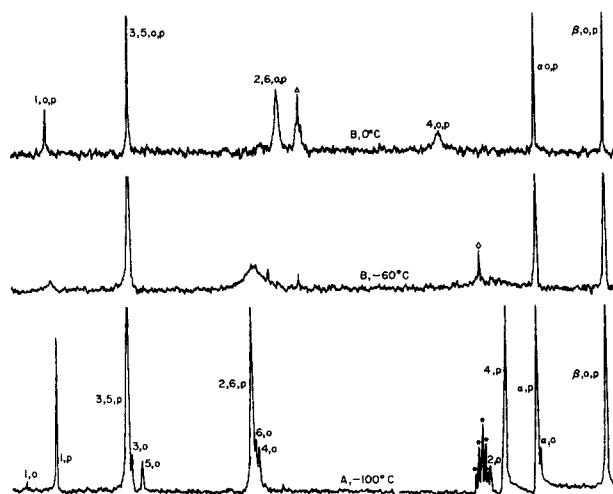


Abb. 1. ¹³C-NMR-Spektren der protonierten Ethylbenzole. A: Säure A; B: Säure B. Externer Standard: + CD₂Cl₂; ◇ CH₂Cl₂; △ CD₃CN. Die Zahlen an den Signalen bedeuten Kohlenstoffatome, o und p kennzeichnen ortho- (4b) bzw. para-protoniertes Isomer (2b).

[*] Dr. D. Farcaşiu [†], Dipl.-Chem. L. Craine
 Corporate Research Laboratories
 Exxon Research and Engineering Company
 P.O. Box 45, Linden, N. J. 07036 (USA)
 Dr. M. T. Melchior
 Analytical and Information Division
 Exxon Research and Engineering Company

[†] Korrespondenzautor.