

- [95] M. Lewandowsky, *Z. Klin. Med.* 40 (1900) 480.
 [96] B. Deuticke, *Rev. Physiol. Biochem. Pharmacol.* 78 (1977) 1.
 [97] W. H. Oldendorf, *Brain Res.* 24 (1970) 372.
 [98] W. H. Oldendorf, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.* 147 (1974) 813.
 [99] C. Unger, H. Eibl, H. W. von Heyden, G. A. Nagel, *Cancer Res.* (1984), im Druck.
 [100] C. Unger, H. Eibl, H. W. von Heyden, G. A. Nagel in [36].
 [101] S. J. Rapoport, M. Hori, J. Klatzo, *Am. J. Physiol.* 223 (1972) 323.
 [102] J. F. Soodsma, C. Piantadosi, F. Snyder, *Cancer Res.* 30 (1970) 309.
 [103] H. U. Weltzien, P. G. Munder in H. K. Mangold, F. Paltauf: *Ether Lipids*, Academic Press, New York 1983, S. 277.
 [104] C. Unger, H. Eibl, *Cancer Res.*, im Druck.
 [105] F. Snyder, B. Malone, C. Piantadosi, *Biochim. Biophys. Acta* 316 (1973) 259.
 [106] H. Eibl, O. Westphal, H. van den Bosch, L. L. M. van Deenen, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 738 (1970) 161.
 [107] W. Diembeck, H. Eibl, *Chem. Phys. Lipids* 24 (1979) 237.
 [108] D. Bach, I. Bursuker, H. Eibl, I. R. Miller, *Biochim. Biophys. Acta* 514 (1978) 310.
 [109] C. W. Hufeland: *Die Kunst, das menschliche Leben zu verlängern*, Reimer Verlag, Berlin 1796.
 [110] R. Kunze, H. C. Buer, *Arzneim.-Forsch.* 1 (1941) 7.

Die chemische Bindung bei den höheren Hauptgruppenelementen

Von Werner Kutzelnigg*

Viele qualitative Konzepte zur Beschreibung der chemischen Bindung, die aus der Frühzeit der Theoretischen Chemie stammen, sind zwar durch quantenchemische Rechnungen an Molekülen mit Atomen von Elementen der zweiten Periode (Li bis Ne) gestützt worden, lassen sich aber – entgegen einer weit verbreiteten Auffassung – nicht ohne weiteres auf Moleküle mit Atomen von Elementen der höheren Perioden verallgemeinern. Insbesondere ist der Begriff der Hybridisierung bei den Atomen aus höheren Perioden nur mit Vorsicht zu verwenden. Der wesentliche Unterschied zwischen den Atomen aus der zweiten und denen aus höheren Perioden besteht darin, daß bei den einen die Rümpfe nur s-AOs, bei den letztgenannten aber zumindest s- und p-AOs enthalten. Das hat zur Folge, daß die s- und p-Valenz-AOs der Atome aus der zweiten Periode ungefähr im gleichen räumlichen Bereich lokalisiert sind, während sich bei den Atomen aus den höheren Perioden die p-Valenz-AOs deutlich weiter außen befinden. Hierauf beruht die größere Bedeutung der „lone-pair-Abstoßung“ und der „isovalenten Hybridisierung“ sowie schließlich die Schwäche von Einfachbindungen und die Stärke von Mehrfachbindungen bei den leichten Hauptgruppenelementen. Die Valenzausweitung (Verletzung der Oktettregel) bei Verbindungen der höheren Hauptgruppenelemente hängt nur sehr wenig mit der Verfügbarkeit von d-AOs zusammen, mehr mit der Größe dieser Atome und somit der geringeren gegenseitigen sterischen Hindernis von Liganden, etwas auch mit der geringeren Elektronegativität der schweren Atome. Jedenfalls kommt das Modell von Elektronenüberschuß-Mehrzentrenbindungen der Realität näher als dasjenige von Hybriden unter d-AO-Beteiligung. Die XO-Bindungen in Phosphanoxiden, Sulfoxiden, Oxosäuren und verwandten Verbindungen werden besser semipolar als als echte Doppelbindungen formuliert, auch wenn viele Eigenschaften die andere Vorstellung nahelegen. – Das zunehmende Interesse der Theorie an den Verbindungen der höheren Hauptgruppenelemente fällt zeitlich zusammen mit neuen und zum Teil spektakulären experimentellen Forschungsergebnissen aus der Chemie dieser Elemente.

1. Einleitung

Die Molekül-Chemie^[1] der höheren Hauptgruppenelemente hat in den letzten Jahren einen unerwarteten Aufschwung genommen. Hervorgehoben sei die Synthese und Charakterisierung von Verbindungen mit „echten“^[2] Doppelbindungen, an denen Elemente wie Si oder P beteiligt sind^[4-16] und die lange als nicht existenzfähig galten, z. B. SiC^[7-9], SiSi^[10, 11] oder PP-Doppelbindungen^[12-16]. Auch die relativ junge Chemie der Phosphor-Ketten, -Ringe und

-Polycyclen^[17] sei erwähnt, z. B. die Synthese eines substituierten Tetraphosphabicyclobutans^[18], sowie auch Fortschritte in der Chemie von hypervalenten Verbindungen mit „unechten“^[2] Doppelbindungen wie OSF₂^[19], RNSF₄^[20-22], H₂CSF₄^[23] oder sogar Dreifachbindungen wie NSF₃^[24].

Parallel zu diesen Fortschritten auf experimentellem Gebiet hat sich auch die Quantenchemie zunehmend mit den höheren Hauptgruppenelementen befaßt. Dies wurde einerseits durch leistungsfähigere ab-initio-Programme ermöglicht, für welche die große Zahl von Elektronen in den schweren Atomen kein unüberwindliches Hindernis ist, andererseits durch die Vervollkommenung der „Pseudopotentialmethoden“, bei deren Anwendung die Atomrümpe

[*] Prof. Dr. W. Kutzelnigg
 Lehrstuhl für Theoretische Chemie der Universität
 Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

nicht explizit auftreten, so daß man sich auf die Valenzelektronen in einem „effektiven Feld“ beschränken kann, wobei z. B. die Berechnung von SnH_2 nicht mehr Rechenzeit verlangt als die von CH_2 (vgl. Abschnitt 2.4).

Semiempirische Verfahren (z. B. vom Typ CNDO), die bei den Atomen aus der zweiten Periode recht erfolgreich waren, haben sich bei den Atomen aus höheren Perioden nicht so gut bewährt, vor allem weil die Festlegung der Parameter für d-AOs sehr problematisch ist. Deshalb ist eine zuverlässige Auskunft über die Beteiligung von d-AOs an der Bindung nur aus ab-initio-Rechnungen zu gewinnen.

Inzwischen sind auch relativistische Rechnungen möglich geworden, die bei den schwersten Atomen (z. B. Pb) unumgänglich sind. Die relativistische Quantenmechanik ist sozusagen eine Kombination von gewöhnlicher Quantenmechanik und spezieller Relativitätstheorie. Bekanntlich gilt die klassische Mechanik für die Beschreibung der Bewegung von Teilchen nur näherungsweise, wobei die Näherung um so besser ist, je kleiner die Geschwindigkeit (relativ zur Lichtgeschwindigkeit) und je größer die Dimension der Bewegung (im Vergleich mit atomaren Dimensionen, z. B. Bindungslängen) ist. Für Bewegungen in atomaren Dimensionen (aber mit kleinen Geschwindigkeiten) wird statt der klassischen Mechanik die Quantenmechanik zuständig, für Bewegungen mit großen Geschwindigkeiten (aber in makroskopischen Dimensionen) statt der klassischen Mechanik die spezielle Relativitätstheorie. Für Bewegungen in atomaren Dimensionen mit Geschwindigkeiten in der Größenordnung der Lichtgeschwindigkeit eignet sich die relativistische Quantenmechanik, die die gewöhnliche Quantenmechanik ebenso wie die spezielle Relativitätstheorie als Grenzfälle enthält.

Die 1s-Elektronen in den Atomen von Elementen der höchsten Perioden erreichen durchaus Geschwindigkeiten, die der Lichtgeschwindigkeit nahekommen, so daß für sie nur die relativistische Quantenmechanik zuständig ist. Deren Formulierung für Mehrteilchenprobleme ist keineswegs völlig geklärt^[25], aber relativistische Hartree-Fock-Rechnungen sind schon durchführbar und zeigen eindeutig, daß für die Unterschiede im chemischen Verhalten bei den Elementen der 5. und der 6. Periode (Rb bis Xe bzw. Cs bis Rn) relativistische Effekte ausschlaggebend sind, daß jedoch die relativistischen Effekte (von denen neben dem Geschwindigkeits-Masseneffekt vor allem die Spin-Bahn-Wechselwirkung wichtig ist) bei den leichteren Atomen eine wesentlich geringere Rolle spielen. Die Bedeutung relativistischer Effekte für die Chemie – besonders der Elemente der 6. Periode – wurde bereits in Übersichtsartikeln^[26–28] dargestellt.

Die Sonderstellung der Elemente der 2. Periode, die wir in diesem Bericht bevorzugt erörtern wollen, hat mit relativistischen Effekten aber nichts zu tun.

In Anbetracht des aktuellen Interesses an Molekülen mit Atomen von Hauptgruppenelementen der dritten und höheren Perioden kommt der Frage nach den Bindungsverhältnissen in diesen Molekülen wieder eine besondere Bedeutung zu. Zwar hat bereits Pauling^[29] für die Unterschiede im chemischen Verhalten der Elemente der zweiten Periode (Li bis Ne) und denen höherer Perioden eine plausible Deutung gefunden, doch ist die Theorie der chemischen Bindung, wie sie in modernen Lehrbüchern präsentiert wird, weitgehend auf die Hauptgruppenelemente

der 2. Periode (und die Übergangselemente der 4. Periode) beschränkt geblieben. Man hat sich daran gewöhnt, die Bindungsverhältnisse, die man von den Elementen Li bis Ne kennt, als normal anzusehen, und man muß feststellen, daß sich die schwereren Elemente „nicht normal“ verhalten. Wir werden im folgenden zum Schluß kommen – das sei schon vorweggenommen –, daß eher die schweren Elemente ein normales Verhalten zeigen und eigentlich die Elemente der zweiten Periode in mancher Hinsicht aus dem Rahmen fallen.

In diesem Fortschrittsbericht wird versucht, die Frage nach den Unterschieden der chemischen Bindung bei den Hauptgruppenelementen der zweiten und der höheren Perioden im Lichte neuerer Daten und quantenchemischer Rechnungen zu beantworten. Dabei wollen wir aus der Fülle interessanter Befunde und ihrer Erklärungen einige wenige herausgreifen, die besonders wichtig und grundlegend erscheinen:

1. Für eine Reihe von Verbindungen von Elementen der zweiten Periode haben die analogen Verbindungen von Elementen der höheren Perioden deutlich verschiedene geometrische Parameter und physikalische Eigenschaften. Beispiele dafür sind die Paare $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{S}$ oder NH_3/PH_3 , aber auch CH_2/SiH_2 .
2. Gewisse Bindungstypen, die bei leichten Atomen häufig vorkommen, lassen sich bei Elementen der höheren Perioden nur schwer realisieren, z. B. Mehrfachbindungen. Besonders auffällig ist die unterschiedliche Fähigkeit von C und Si zur Bildung von Doppelbindungen, die die Chemie des Kohlenstoffs und des Siliciums grundverschieden macht.
3. Gewisse andere Bindungstypen sind nur bei den schwereren Atomen verwirklicht, vor allem in hypervalenten Verbindungen wie PF_5 oder SF_6 .
4. Schließlich gibt es Bindungen, die formal sowohl bei Elementen der zweiten als auch bei denen der höheren Perioden auftreten, die sich aber doch sehr unterscheiden, z. B. die semipolaren Bindungen in R_3NO und R_3PO .

Auch die Unterscheidung „echter“ und „unechter“ Mehrfachbindungen^[2] werden wir im Zusammenhang mit den Punkten 2 und 4 diskutieren.

2. Unterschiede bei den freien Atomen homologer Hauptgruppenelemente

2.1. Orbitalenergien

In Abbildung 1 sind schematisch die Energieniveaus von s, p und d-Atomorbitalen (AOs) für einige Elemente der 2., 3. und 4. Periode dargestellt. Man erkennt in jeder Gruppe einen deutlichen Sprung von der 2. zur 3. Periode, während sich beim Übergang von der dritten zu den höheren Perioden wenig ändert (mit Ausnahme einer zunehmenden Spin-Bahn-Aufspaltung zwischen den $p_{1/2}$ - und $p_{3/2}$ -Niveaus bei den ganz hohen Perioden, die wir nicht dokumentiert haben).

Nimmt man an, daß Hybridisierung um so leichter möglich ist, je kleiner die Promotionsenergie ist, so würde man erwarten, daß Hybridisierung bei den schwereren Atomen

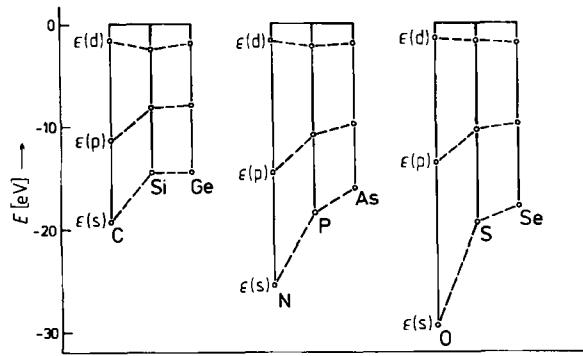


Abb. 1. Energien von s-, p- und d-Valenz-AOs einiger Hauptgruppenelemente. Die angegebenen $\epsilon(p)$ -Werte sind (bis auf das Vorzeichen) gleich den experimentell ermittelten Ionisationspotentialen für die Ionisation aus einem p-AO. $\epsilon(s)$ ist gleich $\epsilon(p)$ minus der niedrigsten s \rightarrow p-Anregungsenergie (unter Erhaltung der Spinzahldoppelheit). Entsprechend ist $\epsilon(d)$ gleich $\epsilon(p)$ plus der niedrigsten p \rightarrow d-Anregungsenergie (unter Erhaltung der Spinzahldoppelheit). Die Hartree-Fock-Orbitalenergien unterscheiden sich nur um einige eV von den hier angegebenen $\epsilon(s)$ - und $\epsilon(p)$ -Werten. Alle Daten entstammen den Moerschen Tabellen [31]. Nach Mulliken [32] besteht ein Zusammenhang zwischen Ionisationspotentialen und Elektronegativitäten.

etwas leichter zu erreichen wäre, was bekanntlich nicht der Fall ist.

2.2. Größe der Atome

Sehr wichtig für das chemische Verhalten ist die „Größe“ eines Atoms. Ein mögliches Maß für diese Größe ist der Erwartungswert (Mittelwert) $\langle r \rangle$ des Abstandes der Valenzelektronen vom Kern. Quantenchemisch berechnete^[30] Werte von $\langle r \rangle$ für s- und p-Valenz-AOs sind in Abbildung 2 graphisch wiedergegeben.

Die berechneten $\langle r \rangle_s$ -Werte stimmen bei den Elementen der 4. und 5. Hauptgruppe gut mit den Paulingschen^[29] Kovalenzradien überein, sie variieren aber stärker als Funktion der Gruppe und sind bei der 3. Gruppe deutlich größer und bei der 7. Gruppe deutlich kleiner als die empirisch bestimmten Radien nach Pauling.

Wir nehmen zunächst zur Kenntnis, daß $\langle r \rangle_s$ und $\langle r \rangle_p$ sich bei der zweiten Periode nur wenig voneinander unterscheiden (um ca. 10%), während bei den höheren Perioden die Unterschiede größer sind (20–33% in der 3. Periode, 24–40% in der 4. und 5. Periode, 36–55% in der 6. Periode).

Wir sehen ferner, daß $\langle r \rangle_{p_{3/2}}$ und $\langle r \rangle_{p_{1/2}}$ in den ersten vier Perioden um weniger als 2% voneinander abweichen, in der 5. Periode um ca. 5%, aber in der 6. Periode um ca. 15%. In der „gewöhnlichen“ nichtrelativistischen Quantenmechanik, etwa bei herkömmlichen Hartree-Fock-Rechnungen, gibt es keinen Unterschied zwischen $p_{1/2}$ und $p_{3/2}$, das p-Niveau ist 6fach entartet (3fach bahnentartet und 2fach spinentartet). Die Aufspaltung in ein 2fach entartetes $p_{1/2}$ -Niveau und ein 4fach entartetes $p_{3/2}$ -Niveau ist ein relativistischer Effekt aufgrund der sogenannten Spin-Bahn-Wechselwirkung. In der 6. Periode unterscheiden sich die beiden möglichen p-Zustände voneinander schon fast so wie s von p (in den Orbitalenergien wirkt sich das noch stärker aus als in den Radien). Dieser relativistische Effekt hat beachtliche Konsequenzen für das chemische Verhalten der ganz schweren Elemente^[26–28].

Vereinfachend gesagt, liegen bei den Atomen aus der zweiten Periode s- und p-Valenzelektronen ungefähr im gleichen räumlichen Bereich, bei den Atomen aus höheren Perioden befinden sich hingegen die Valenzelektronen vom p-Typ deutlich weiter außerhalb.

Der Grund für die unterschiedliche „Größe“ von s- und p-Valenzorbitalen ist nicht ohne weiteres zu verstehen^[33]. In Abschnitt 2.4 wird eine einfache Erklärung im Rahmen des Pseudopotentialmodells gegeben.

Eine Warnung davor, die $\langle r \rangle$ -Werte von Abbildung 2 zu überinterpretieren, ist angebracht. Sie basieren auf relativistischen SCF-Rechnungen^[30], d. h. relativistische Effekte sind zwar berücksichtigt, in der SCF-Näherung wurde jedoch jedem Elektron eine Einelektronenfunktion (ein Orbital) zugeordnet und die Abstoßung zwischen den Elektronen nur gemittelt erfaßt. Eine genaue Erfassung der Elektronenwechselwirkung ist sehr aufwendig und nur mit der Konfigurations-Wechselwirkungs(configuration interaction, CI)-Methode oder der Näherung der gekoppelten Elektronenpaare (coupled-electron pair approximation, CEPA) möglich^[34]. Die Effekte, die in der SCF-Näherung vernachlässigt werden, bezeichnet man als „Elektronenkorrelation“^[34]. Tatsächlich hat die Elektronenkorrelation einen merklichen Einfluß auf die „Größe“ des Atoms (d. h. auf die mittleren Radien $\langle r \rangle_s$ und $\langle r \rangle_p$), vor allem bei den Alkali- und Erdalkalimetallatomen (wo die Elektronenkorrelation $\langle r \rangle$ um ca. 10% erniedrigt^[37]), weniger aber bei den Atomen von Elementen der 4. bis 6. Hauptgruppe. Jedenfalls sind $\langle r \rangle_s$ und $\langle r \rangle_p$ reine Rechengrößen, die nicht

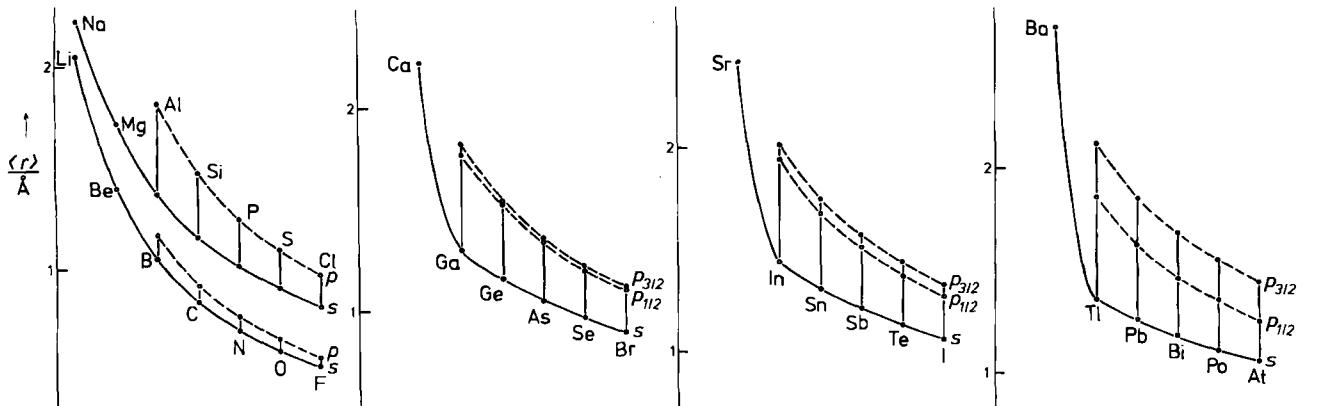


Abb. 2. Erwartungswerte $\langle r \rangle_s$ und $\langle r \rangle_p$ für s- und p-Valenz-AOs. Die Indices 1/2 und 3/2 bei p-AOs kennzeichnen die beiden Komponenten als Folge der Spin-Bahn-Wechselwirkung (vgl. Text). Die angegebenen Werte stammen aus relativistischen Hartree-Fock-Rechnungen von Desclaux [30].

unmittelbar mit physikalischen Meßgrößen gleichzusetzen sind.

2.3. Polarisierbarkeiten

Zu den in diesem Zusammenhang interessierenden Eigenschaften der Atome gehört noch ihre Polarisierbarkeit (Tabelle 1). Bei den Polarisierbarkeiten sind Korrelationseffekte berücksichtigt. Die Werte ändern sich beträchtlich beim Übergang von der zweiten zu den höheren Perioden; noch ausgeprägter ist die Abhängigkeit von der Gruppe im Periodensystem. Beschränken wir uns auf die Hauptgruppen 3 bis 5, so ist ein signifikanter Sprung von der 2. zur 3. Periode nicht zu übersehen.

Tabelle 1. Dipol-Polarisierbarkeiten in atomaren Einheiten (1 a.u. = 0.1482 Å³) [a].

Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
164.5	37.8	20.5	11.8	7.4	5.4	3.8	2.7
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
165.0	71.3	56.3	36.3	24.5	19.6	14.7	11.1
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
287.6	153.9	54.8	41.0	29.1	25.4	20.1	16.7
Rb	Sr				1	Xe	
333.0	169				(34)		27.3
Cs	Ba						
416.5	209						

[a] Werte für die Atome Li bis Ca aus genauen quantenchemischen Rechnungen von Werner und Meyer [136] oder Reinsch und Meyer [137] (CEPA-Rechnungen unter Berücksichtigung der Interschalen-Korrelationseffekte), für Rb und Cs nach Maeder und Kutzelnigg [37] (Pseudopotential-Rechnungen), für Ge bis Br nach Miller und Bederson [138], für die übrigen Atome nach Teachout und Pack [139]. Für die Alkalimetallatome sind die experimentell von Molof et al. [140] bestimmten Werte sehr ähnlich.

2.4. Pseudopotentiale

Die bloße Existenz eines Periodensystems der Elemente ist bereits ein Hinweis darauf, daß nur die Valenzelektronen unmittelbar für das chemische Verhalten der Atome maßgeblich sind, während die Rumpfelektronen eine Art effektives Potential erzeugen, in dem sich die Valenzelektronen bewegen. Hellmann^[38] und unabhängig von ihm Gombas^[39] haben dies als erste quantitativ formuliert und einfache Ansätze für das „effektive Potential“ entwickelt. Dieses Potential muß auch dem Besetzungsverbot im Sinne des Pauli-Prinzips Rechnung tragen, etwa dadurch, daß die Valenz-AOs zu den Rumpf-AOs orthogonal sein müssen, was einer Abstoßung entspricht, die um so stärker ist, je mehr das Valenzelektron in den Rumpf „eindringt“, und die der erhöhten (weniger abgeschirmten) Anziehung durch den Kern in Rumpfnähe entgegenwirkt.

Das effektive Potential, das die Valenzelektronen „spüren“, wird meistens als „Pseudopotential“ oder „Modellpotential“ bezeichnet^[40].

Die Pseudopotential-Näherung ist nicht exakt, insbesondere gilt dies für die Übertragbarkeit der atomaren Pseudopotentiale auf molekulare Probleme, sie erweist sich aber häufig als eine erstaunlich gute Näherung. Man unterscheidet nach der analytischen Form drei Typen von Pseudopotentialen, nämlich „lokale“, „semilokale“ und „nichtlokale“. Ein lokales Pseudopotential ist (wie ein ech-

tes Potential) einfach eine Funktion $V(r)$ des Abstandes r des Elektrons vom Kern (die sich für große Werte von r wie das Coulomb-Potential der durch die Rumpfelektronen abgeschirmten Kernladung verhält, die aber für kleine Werte von r die Möglichkeit des „Eindringens“ und die „Pauli-Abstoßung“ berücksichtigt); ein nichtlokales Pseudopotential ist (ähnlich wie z. B. der Austauschoperator der Hartree-Fock-Theorie) nur als Integraloperator darstellbar. Die meisten der heute verwendeten Pseudopotentiale sind vom semilokalen Typ

$$V = \sum_l V_l(r) P_l \quad (1)$$

wobei l die Nebenquantenzahl für den Bahndrehimpuls bedeutet ($l=0$ entspricht den s-AOs, $l=1$ den p-AOs etc.) und P_l einen sogenannten Projektionsoperator (zu AOs des jeweiligen l). Für jedes gegebene l ist das Pseudopotential also „lokal“. Für $l>2$ (oder $l>1$) wählt man $V_l(r)$ l -unabhängig als einfaches Coulomb-Potential, so daß nur noch $V_0(r)$ (für s-AOs) und $V_1(r)$ (für p-AOs) sowie gegebenenfalls $V_2(r)$ zu bestimmen sind. Zur Festlegung der Pseudopotentiale (der in ihnen enthaltenen Parameter) gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten, entweder ab-initio-Berechnung unter Einschluß aller Elektronen oder semiempirische Anpassung an experimentelle Daten.

Beispielsweise kann man eine Form von V_0 und V_1 wählen, die jeweils nur einen freien Parameter enthält, und diesen so bestimmen^[37], daß die aus dem Experiment bekannten niedrigsten Ionisationspotentiale für s- und p-AOs richtig wiedergegeben werden. Mit einem solchen semiempirischen 2-Parameter-Potential lassen sich für Alkali- und Erdalkalimetallatome nicht nur die „Größe“, die Polarisierbarkeit und Frequenzen sowie Oszillatorenstärken des Elektronenspektrums sehr gut beschreiben^[37], sondern dieses Pseudopotential ist auch für Rechnungen an Molekülen geeignet^[51]. Daher erscheint es durchaus nicht abwegig, für die Unterschiede im chemischen Verhalten von Atomen mit der gleichen Zahl von Valenzelektronen in erster Näherung nur zwei Parameter wie z. B. die unterschiedlichen Ionisationspotentiale der s- und p-Valenzelektronen oder auch die unterschiedliche räumliche Ausdehnung der s- und p-Orbitale verantwortlich zu machen.

Ab-initio-Pseudopotentiale sind aus rein theoretischer Sicht die bessere Alternative zu den semiempirischen Modellpotentialen. Die ersten Potentiale dieser Art wurden aus nichtrelativistischen Hartree-Fock-Rechnungen an Atomen gewonnen, und man konnte mit ihnen solche Rechnungen an Molekülen (mit erheblich verringertem Aufwand) reproduzieren^[43-46]. Die Übereinstimmung mit dem Experiment war aber in den meisten Fällen weniger gut als bei semiempirisch angepaßten Pseudopotentialen, weil diese implizit relativistische Effekte sowie die sogenannte Rumpfpolarisation miterfassen. Seitdem man auch relativistische ab-initio-Pseudopotentiale bestimmen kann^[47, 48] und es auch ab-initio-Verfahren zur Erfassung der Rumpfpolarisation gibt^[49], ist zu erwarten, daß die Zukunft den ab-initio-Pseudopotentialen gehören wird.

Bei den Elementen der höheren Perioden lassen ab-initio-Rechnungen unter Berücksichtigung aller Elektronen wegen deren großer Zahl noch kaum auf Erfolg hoffen. Mit Pseudopotentialen ist hier viel zu gewinnen. Das zu-

nehmende Interesse an Verbindungen der schweren Elemente und die verfügbaren theoretischen Erkenntnisse gehen mit der Vervollkommnung der Pseudopotentialmethoden im letzten Jahrzehnt einher.

Im Rahmen des Pseudopotentialmodells kann man, wie schon angekündigt, auch die unterschiedliche relative räumliche Verteilung der s- und p-Valenzelektronen bei Elementen der zweiten und der höheren Perioden verständlich machen. Um eine Diskussion der Wechselwirkung zwischen verschiedenen Valenzelektronen zu vermeiden, betrachten wir Systeme mit einem einzigen Valenzelektron, z. B. Alkalimetallatome. Die Wellenfunktion $\psi_{nlm}(r)$ besteht aus zwei Faktoren, einer Radialfunktion $f(r)$ und einer winkelabhängigen Funktion $Y_l^m(\theta, \varphi)$, einer sogenannten Kugelflächenfunktion^[52]. Die Radialfunktion $f(r)$ ist hierbei Lösung der „radialen Schrödinger-Gleichung“ (in atomaren Einheiten^[52])

$$-\frac{1}{2r^2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{df(r)}{dr} + U_l(r)f(r) = \epsilon f(r) \quad (2)$$

wobei sich das effektive Radialpotential $U_l(r)$ zusammensetzt aus dem Pseudopotential $V_l(r)$ und einem sogenannten Zentrifugalpotential $Z_l(r)$:

$$U_l(r) = V_l(r) + Z_l(r); \quad Z_l = \frac{l(l+1)}{2r^2} \quad (3)$$

Das Pseudopotential $V_l(r)$ kann seinerseits zerlegt werden in ein Coulomb-Potential $-1/r$ (im Feld der abgeschirmten Rumpfladung) und ein Zusatzpotential $W_l(r)$, das einerseits das teilweise Eindringen des Valenzelektrons in den Rumpf und andererseits die „Pauli-Abstoßung“ (oder „Fermi-Abstoßung“), d. h. die erforderliche Orthogonalität zu den Rumpfzuständen berücksichtigt.

$$V_l(r) = -\frac{1}{r} + W_l(r); \quad U_l(r) = -\frac{1}{r} + W_l(r) + Z_l(r) \quad (4)$$

Wenn das Zusatzpotential $W_l(r)$ für $l=0$ (s-AOs) und $l=1$ (p-AOs) etwa gleich ist, gibt das Zentrifugalpotential $Z_l(r)$ (das ja für $l=0$ verschwindet und für $l=1$ stark abstoßend ist) den Ausschlag dafür, daß das tiefste p-Valenz-AO eine deutlich höhere Energie hat und im Mittel deutlich weiter vom Kern entfernt ist als das tiefste s-Valenz-AO.

Dies trifft in guter Näherung für Na, K, Rb, Cs zu, denn hier ist sowohl $W_0(r)$ als auch $W_1(r)$ im Rumpfbereich stark abstoßend wegen der Orthogonalität zu den besetzten Rumpfzuständen mit $l=0$ bzw. $l=1$.

Anders ist es bei Li. Hier ist im Rumpf nur ein s-AO, aber kein p-AO besetzt, folglich ist zwar $W_0(r)$ im Rumpfbereich stark abstoßend, aber $W_1(r)$ sogar schwach anziehend wegen der geringeren Abschirmung der Kernladung im Rumpfbereich (die zwar sonst auch da ist, jedoch von der Pauli-Abstoßung mehr als überkompensiert wird). In diesem Falle sind die effektiven Radialpotentiale $U_l(r)$ für s und p in ähnlichem Maße abstoßend, so daß die Radialfunktionen in ungefähr dem gleichen räumlichen Bereich liegen. Da $W_0(r)$ eine kürzere Reichweite hat als $Z_1(r)$, liegt $\epsilon(2s)$ dennoch deutlich tiefer als $\epsilon(2p)$, aber im Verhältnis weniger tief als bei den anderen Alkalimetallatomen.

Einfach ausgedrückt besteht das Besondere der Atome von Elementen der zweiten Periode darin, daß in ihren Rümpfen nur s-AOs besetzt sind und deshalb auf die p-AOs keine Pauli-Abstoßung des Rumpfes wirkt, anders als bei den schwereren Atomen, deren Rümpfe besetzte s- und p-AOs enthalten.

Dieser Unterschied ist vollkommen mit der nichtrelativistischen Quantenmechanik zu erfassen; die starke Schrumpfung der 6s-Orbitale, ein wesentlicher Grund für die Unterschiede zwischen den Atomen aus der 5. und der 6. Periode, ist dagegen ein relativistischer Effekt^[26-28].

3. Elektronenstruktur und Gleichgewichtsgeometrie in normalvalenten Molekülen

3.1. Hybridisierung und Valenzkonfiguration

Im folgenden werden wir oft vom Begriff „Hybridisierung“ Gebrauch machen. Dieser stammt aus der Frühzeit der Theoretischen Chemie und ist bei vielen Chemikern nach wie vor sehr beliebt, obwohl er in der modernen Quantenchemie eigentlich keinen Platz hat und daher bei Theoretikern als problematisch, wenn nicht gar unseriös gilt. Einige neuere Arbeiten^[53, 54] kommen aber auf eine formale Diskussion der Hybridisierung zurück. Die eng zusammenhängenden Begriffe Valenzzustand und Hybridisierung wurden ursprünglich für die Valence-Bond(VB)-Näherung eingeführt^[55], bei der z. B. die Vierwertigkeit des Kohlenstoffs damit erklärt wurde, daß das C-Atom zunächst vom Grundzustand (3P_g) mit der Konfiguration $1s^2 2s^2 2p^2$ in den Valenzzustand mit der Konfiguration $1s^2 2s^1 2p^3$ (und völlig ungekoppelten Spins der Valenzelektronen) übergeführt wird und anschließend eine Hybridisierung von sp^3 nach te^4 stattfindet.

Bei der Molekülorbital(MO)-Näherung kommt man ohne ad-hoc-Annahmen über eine Hybridisierung, ja sogar ganz ohne diesen Begriff aus. Wird beim Beispiel CH_4 von einer sogenannten minimalen AO-Basis ausgegangen, die aus einem 1s-AO (h) pro H-Atom und einem Satz $1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ für das C-Atom besteht, so ergibt sich die Vierwertigkeit des Kohlenstoffs automatisch.

Man kann, wenn man will, im Anschluß an eine MO-Rechnung die Begriffe „Valenzkonfiguration“ (dieser ist angemessener als „Valenzzustand“^[56]) und „Hybridisierung“ zur Interpretation der Ergebnisse verwenden. Hierzu ist zunächst eine Populationsanalyse – etwa nach Mulliken^[58] – erforderlich, wobei man in Kauf nehmen muß, daß die Ergebnisse einer solchen Analyse nicht unabhängig von der gewählten Basis sind^[59]. Die Mullikenschen Besetzungszahlen („gross atomic populations“) $q_s(X)$ und $q_p(X)$ sind ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, im Molekül ein atomares s- bzw. p-Orbital am Atom X anzutreffen.

Ergibt sich z. B. die Besetzungszahl („gross“-Population) für das 2s-AO am C-Atom in CH_4 zu $q_s = 1.12$ und die für die 2p-AOs insgesamt zu $q_p = 3.09$, so können wir sagen, daß die Valenzkonfiguration $2s^{1.12} 2p^{3.09}$ ist, und feststellen, daß sie von der Grundkonfiguration $2s^2 2p^2$ deutlich abweicht und der „idealen“ Valenzkonfiguration $2s2p^3$ nahekommt^[56].

Zunächst erscheint diese Aussage nur sinnvoll, wenn man mit einer „minimalen“ AO-Basis gerechnet hat. Sol-

che minimale Basen führen im allgemeinen zu sehr schlechten Ergebnissen, man kann aber bei Verwendung größerer Basen die Populationen von s-artigen und p-artigen Basisfunktionen jeweils summieren und die Valenzkonfiguration durch die gesamten s-AO- bzw. p-AO-Populationen ausdrücken, wobei man zwei s-AOs oder vier s-AOs und sechs p-AOs etc. für die Rümpfe abziehen muß. Alle in diesem Beitrag diskutierten Valenzkonfigurationen wurden so ermittelt, und zwar aus SCF-Rechnungen mit hinreichend großen Basen^[61].

Der Begriff der Hybridisierung kann dann zur Analyse der Ergebnisse von MO-Rechnungen herangezogen werden, wenn eine Beschreibung des Moleküls durch Zwei-zentren-MOs möglich ist. Tatsächlich gelingt es bei den meisten „normalen“ Molekülen (zu Einschränkungen vgl. [62]), die delokalisierten sogenannten kanonischen MOs durch eine unitäre Transformation^[63] – z. B. nach der Vorschrift von Boys^[65] – zu weitgehend in einer Bindung lokalisierten Molekülorbitalen (LMOs) zu transformieren, wobei sich die Gesamtwellenfunktion nicht ändert^[63].

Separate Populationsanalysen für jedes LMO geben Aufschluß darüber, welche Art von Mischung aus s-, p- und d-Valenz-AOs, d. h. welches Hybrid-AO sich an einer bestimmten Bindung beteiligt. Im Falle von Methan wäre nach unserer Rechnung das Verhältnis $s:p = 1:2.76$, d. h. recht nahe dem Wert für ein tetraedrisches sp^3 -Hybrid.

Nehmen wir an, daß für die LMOs zweier äquivalenter XH-Bindungen in einem Molekül XH_n gilt

$$\varphi_1 = \alpha hy_1 + \beta h_1 \quad (5a)$$

$$\varphi_2 = \alpha hy_2 + \beta h_2 \quad (5b)$$

wobei hy_1, hy_2 zwei Hybrid-AOs des X-Atoms und h_1, h_2 zwei 1s-AOs von H-Atomen bedeuten. Die LMOs seien „gut lokalisiert“, d. h. die Beiträge der „anderen“ h_k zu den $\varphi_l(k \neq l)$ seien vernachlässigbar klein. Da MOs orthogonal sein müssen, d. h. da ihr Überlappungsintegral $\langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle$ verschwinden muß, gilt

$$\langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle = \alpha^2 \langle hy_1 | hy_2 \rangle + \alpha \beta (\langle hy_1 | h_2 \rangle + \langle hy_2 | h_1 \rangle) + \beta^2 \langle h_1 | h_2 \rangle = 0 \quad (6)$$

Üblicherweise sind die Überlappungsintegrale $\langle h_1 | h_2 \rangle$ zwischen zwei nicht direkt aneinander gebundenen H-Atomen sehr klein. Wir sehen Hybride als „gut“ oder „ideal gerichtet“ an, wenn sie nur in einer Richtung binden, d. h. wenn

$$|\langle hy_1 | h_1 \rangle| \gg |\langle hy_1 | h_2 \rangle| = \langle hy_2 | h_1 \rangle \quad (7)$$

Wenn die Überlappungsintegrale $\langle hy_1 | h_2 \rangle$ eines Hybrid-AOs mit den „falschen“ H-Atomen verschwinden (und außerdem $\langle h_1 | h_2 \rangle \approx 0$), so folgt aus Gleichung (6)

$$\langle hy_1 | hy_2 \rangle \approx 0 \quad (8)$$

d. h. die verschiedenen Hybride an einem Atom sind orthogonal zueinander. Man kann die Orthogonalität der Hybride geradezu als ein Kriterium für „gute Hybride“ ansehen. Da die Ausgangs-AOs am Atom, z. B. 2s und 2p, orthogonal zueinander sind, ergeben sich aus diesen orthogonalen Hybride durch eine orthogonale Transformation^[63]. Das wird meistens vorausgesetzt, wenn man von Hybriden

spricht. Unter der Voraussetzung, daß die Hybride orthogonal zueinander sind, kann man einen Zusammenhang zwischen Hybridisierungsgrad und Valenzwinkel formulieren^[67]. Für den Winkel ϑ zwischen gleichartigen Hybriden (d. h. Hybriden mit den gleichen s-Anteilen) gilt dann folgender Zusammenhang mit dem s-Anteil α^2 des Hybrids (der p-Anteil ist dann $1-\alpha^2$)

$$\cos \vartheta = -\alpha^2 / (1-\alpha^2) \quad (9)$$

Im Sinne dieses Zusammenhangs ist es heutzutage geradezu selbstverständlich, z. B. aus einem Bindungswinkel von 120° auf einen s-Anteil $\alpha^2 = 1/3$ und damit auf sp^2 -Hybridisierung zu schließen. Wie in Abschnitt 3.3 erläutert wird, ist diese auf der Annahme orthogonaler Hybride basierende Schlußfolgerung bei Verbindungen mit Atomen aus der zweiten Periode noch zulässig, bei den Verbindungen höherer Hauptgruppenelemente dagegen bedenklich; Gleichung (9) gilt nur für Moleküle mit den Atomen Li bis F in guter Näherung.

Aus Populationsanalysen sind auch Informationen über Ladungen der Atome in Molekülen und damit über die Polarität von Bindungen erhältlich. Bei den schon erwähnten Rechnungen an CH_4 resultierte $q_s + q_p = 4.21$; durch Vergleich mit dem Wert 4.00 für die Grundkonfiguration ergibt sich für das C-Atom also formal eine Ladung von -0.21 ^[68].

3.2. Bindungsenergien von Monohydiden XH und „gesättigten“ Hydriden XH_n

In Abbildung 3 sind die Bindungsenergien einer Reihe von Monohydiden XH sowie die Energiebeiträge pro XH-Bindung in den „gesättigten“ Hydriden XH_n zusammengestellt. Es fällt auf, daß die Bindungsenergien pro XH-Bindung in XH_n für $X = C, N, O$ größer sind als die Bindungsenergien in den Monohydiden, und zwar um ca. 18, 15 bzw. 10 kcal/mol. Die entsprechenden „Bindungsverstärkungen“ für $X = Si, P, S$ betragen nur ca. 6 kcal/mol. Noch wesentlich höher sind die Bindungsverstärkungen beim Übergang von BeH zu BeH_2 und von MgH zu

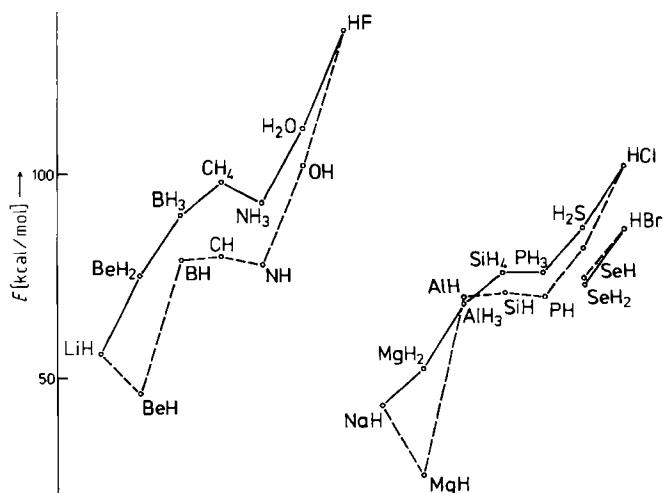


Abb. 3. XH-Bindungsenergien der Monohydride und der „gesättigten“ Hydride von Hauptgruppenelementen (zu den Quellen für die Werte vgl. Anhang 1).

MgH_2 , aber auch hier ist der Effekt für Be deutlich größer als für Mg. Es ist bemerkenswert, daß bei den Fluoriden (vgl. Abb. 9) die Verhältnisse ganz anders sind, worauf wir in Abschnitt 3.9 zurückkommen werden. Die Bindungsverstärkungen bei BeH_2 und MgH_2 werden in Abschnitt 3.4, die übrigen in Abschnitt 3.6 erklärt.

Ähnliche Trends findet man bei den Bindungslängen^[69]. So werden die XH -Bindungen beim Übergang von den Monohydriden XH zu den Polyhydriden XH_n um einige Prozent kürzer, und zwar sowohl für X aus der zweiten als auch für X aus der dritten Periode, wobei aber der Effekt stärker von der Gruppe im Periodensystem abhängt (5% bei BH und CH , aber nur 1% bei OH).

3.3. Hybridisierung und Polarität bei den Hydriden BeH_2 , BH_3 , CH_4 im Vergleich mit MgH_2 , AlH_3 , SiH_4

In Abbildung 4 sind die Populationen der s-, p- und d-Valenz-AOs am Zentralatom in den Molekülen BeH_2 , MgH_2 , BH_3 , AlH_3 , CH_4 und SiH_4 dargestellt. Die Verhältnisse der s- und p-Populationen in diesen XH_n -Molekülen haben Werte zwischen denen für die Grundkonfigurationen (G. K.) von X ohne Promotion und denen für „ideale“ sp^{n-1} -Hybridisierung; die Moleküle von Elementen der zweiten Periode (Be, B, C) kommen den Werten für ideale Hybridisierung viel näher als die Moleküle von Elementen der dritten Periode (Mg, Al, Si). Es erscheint zunächst nicht leicht verständlich, warum z. B. Al mit einem Verhältnis $s:p = 1:1.15$ drei lokalisierte AlH -Bindungen bilden kann, für die drei sp^2 -Hybrid-AOs erforderlich wären, die in BH_3 mit $s:p = 1:1.64$ immerhin annähernd realisiert sein können.

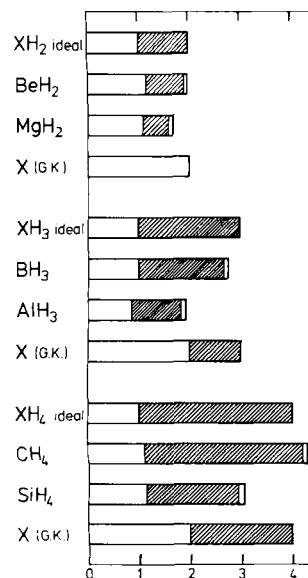


Abb. 4. Mullikensche Besetzungszahlen („gross“-Populationen) für die Valenz-AOs von X in XH_n -Molekülen ohne freie Elektronenpaare. Von links nach rechts: s, p (schraffiert), d. Als „ XH_n ideal“ sind die Populationen angegeben, auf die man unter der Annahme orthogonaler Hybride aus dem Valenzwinkel für unpolare kovalente Bindungen schließen würde. X (G. K.) bedeutet die Grundkonfiguration des isolierten Atoms. Die Populationen basieren auf SCF-Rechnungen mit einer 9/5/1-Gauß-Basis für Be, B, C, einer 11/7/1-Basis für Mg, Al, Si und einer 5/1-Basis für H in jeweils Triple-Zeta-Kontraktion; Exponenten nach *Huzinaga* [147], für d und p_{11} nach *Ahrlrichs* et al. [78, 143].

Zu einer genaueren Analyse empfiehlt es sich, die Moleküle BeH_2 und MgH_2 zu wählen, die zwar für den Chemiker nicht besonders interessant sind, sich aber formal einfacher behandeln lassen als die XH_3 - oder XH_4 -Moleküle^[72].

Aus einer MO-Rechnung an BeH_2 oder MgH_2 ergeben sich außer MOs, die den Rumpf von Be ($1s^2$) bzw. Mg ($1s^2 2s^2 2p^6$) beschreiben, kanonische Valenz-MOs der Form

$$\psi_1 = c_1 s + c_2 h_1 + c_3 h_2 \quad (10a)$$

$$\psi_2 = c_3 p + c_4 h_1 - c_4 h_2 \quad (10b)$$

wobei s bzw. p Valenz-AOs von Be oder Mg des s- bzw. p_z -Typs (z = Molekülachse) und h_1 , h_2 s-AOs der beiden H-Atome bedeuten. Üblicherweise verwendet man AO-Basen von mehr als nur vier Funktionen, aber man kann das Ergebnis immer in der Form (10a,b) zusammenfassen, wobei s, p, h_1 und h_2 nicht mit den entsprechenden Funktionen für die isolierten Atome identisch sind. Genaugenommen unterscheiden sich auch h_1 , h_2 in (10a) und in (10b), doch ist dieser Unterschied für unsere Betrachtung belanglos.

Die Gesamtwellenfunktion ändert sich nicht^[63], wenn statt der beiden kanonischen MOs ψ_1 und ψ_2 die sogenannten äquivalenten MOs ϕ_1 und ϕ_2 jeweils doppelt besetzt werden.

$$\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1 + \psi_2) = \frac{c_1}{\sqrt{2}} s + \frac{c_3}{\sqrt{2}} p + \frac{(c_2 + c_4)}{\sqrt{2}} h_1 + \frac{(c_2 - c_4)}{\sqrt{2}} h_2 \quad (11a)$$

$$\phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1 - \psi_2) = \frac{c_1}{\sqrt{2}} s - \frac{c_3}{\sqrt{2}} p + \frac{(c_2 - c_4)}{\sqrt{2}} h_1 + \frac{(c_2 + c_4)}{\sqrt{2}} h_2 \quad (11b)$$

Wenn s und p „gleichermaßen“ mit h_1 und h_2 binden, was im Idealfall bedeutet, daß

$$c_1 = c_3; \quad c_2 = c_4 \quad (12)$$

so wird aus den äquivalenten MOs

$$\phi_1 = \frac{c_1}{\sqrt{2}} (s + p) + c_2 \sqrt{2} h_1 \quad (13a)$$

$$\phi_2 = \frac{c_1}{\sqrt{2}} (s - p) + c_2 \sqrt{2} h_2 \quad (13b)$$

d. h. sie werden zu echten Zweizentren-MOs, gebildet aus je einem sp-Hybrid-AO und dem s-AO eines der H-Atome.

In Wirklichkeit ist die Beziehung (12) nie streng erfüllt. Wenn der „Lokalisierungsdefekt“

$$d_f = \frac{c_2 - c_4}{c_2 + c_4} \quad (14)$$

einen nur geringen Betrag hat, so ist eine Beschreibung des Moleküls durch lokalisierte Zweizentrenbindungen immer noch eine gute Näherung, unabhängig davon, ob der „Hybridisierungseffekt“

$$d_{hy} = \frac{c_1 - c_3}{c_1 + c_3} \quad (15)$$

groß oder klein ist. Ist $|d_{hy}|$ klein, so erweist sich die Formulierung (13) mit zwei zueinander orthogonalen Hybriden als eine gute Näherung. Wenn $|d_{hy}|$ nicht klein ist, so sind die an je einer XH-Bindung gemäß (11) beteiligten Hybrid-AOs nicht orthogonal zueinander, d. h. ihr Überlappungsintegral $\langle hy_1 | hy_2 \rangle = (c_1^2 - c_3^2) / (c_1^2 + c_3^2)$ kann beträchtlich werden.

Wir finden für BeH_2 und MgH_2 folgende Werte

$$BeH_2: d_i = -0.065; d_{hy} = 0.055; \langle hy_1 | hy_2 \rangle = 0.109; \langle h_1 | h_2 \rangle = 0.084$$

$$MgH_2: d_i = -0.092; d_{hy} = 0.183; \langle hy_1 | hy_2 \rangle = 0.354; \langle h_1 | h_2 \rangle = 0.042$$

Wie sich beim Vergleich von BH_3 mit AlH_3 und von CH_4 mit SiH_4 bestätigt, sind bei allen in diesem Abschnitt diskutierten Hydriden die Lokalisierungsdefekte dem Betrage nach klein, also ist eine Beschreibung der Moleküle durch lokalisierte XH-Bindungen zulässig. Da jedoch die Hybridisierungsdefekte nur bei BeH_2 , BH_3 und CH_4 dem Betrag nach hinreichend klein sind, nicht aber bei MgH_2 , AlH_3 und SiH_4 , ist die Annahme orthogonaler Hybride für die letztgenannten Moleküle nicht zulässig. Der s-Anteil in diesen Hydriden (vgl. Abb. 4) ist viel größer als nach Gleichung (9) aus dem Valenzwinkel berechnet würde. Besonders klein ist der Hybridisierungsdefekt übrigens bei CH_4 ($d_{hy} = 0.08$; $\langle hy | hy' \rangle = 0.017$). Offenbar sind „gute“, d. h. optimal gerichtete Hybride nur möglich, wenn die s- und p-Valenz-AOs in etwa dem gleichen räumlichen Bereich lokalisiert sind; denn die Mischung von s und p muß ja sozusagen auf einer Seite von X Verstärkung, auf der anderen nahezu Auslöschung bewirken, was nur möglich ist, wenn die Radialverteilungen ungefähr gleich sind.

Es ist dennoch etwas überraschend, daß trotz „schlechter“ Hybridisierung die XH-Bindungen auch in MgH_2 , AlH_3 und SiH_4 recht gut lokalisiert sind.

Eine Erklärung hierfür ist, daß die XH-Bindungen in MgH_2 , AlH_3 und SiH_4 mit einer starken Ladungsverschiebung von X nach H verknüpft sind. Man sieht leicht ein, daß im Falle einer idealen Ionenbindung z. B. vom Typ $Mg^{2+}(H^+)_2$ die MOs der MgH-Bindungen gut lokalisiert sind, nämlich an den H-Atomen, unabhängig von der Hybridisierung am Mg-Atom (für eine ideale Ionenbindung wäre $q_s = 0$, $q_p = 0$). Auch bei einer Bindung, die nicht ideal ionogen, aber doch stark polar ist, hat die s-p-Mischung am Zentralatom wenig Einfluß auf die Lokalisierbarkeit. Durch geeignete Hybridisierung läßt sich nur bei typisch kovalenten Bindungen eine nennenswerte Bindungsverstärkung erreichen.

3.4. Vergleich von BeH und MgH mit BeH_2 und MgH_2

Besonders auffällig in Abbildung 3 sind die Unterschiede der XH-Bindungsenergien für die Monohydride BeH und MgH einerseits und die „gesättigten“ Hydride BeH_2 und MgH_2 andererseits. Nehmen wir der Einfachheit halber an, daß die Valenzkonfiguration von Be und Mg in jeweils beiden Molekülen sp ist (was nach Abschnitt 3.3 nicht ganz richtig ist, vgl. hierzu Abb. 5 und Abb. 6), und setzen wir auch voraus, daß bereits zur Bildung einer BeH -bzw. MgH -Bindung die Promotion in den sp-Zustand erforderlich ist, so können wir setzen

$$\Delta E(XH_n) = E_{\text{prom}} + n E_{\text{bind}}; n = 1, 2$$

$$E_{\text{bind}} = \Delta E(XH_2) - \Delta E(XH)$$

$$E_{\text{prom}} = 2 \Delta E(XH) - \Delta E(XH_2)$$

wobei E_{bind} die Energie einer Bindung ist und E_{prom} die Promotionsenergie, und erhalten somit

$$BeH/BeH_2: E_{\text{bind}} = -104 \text{ kcal/mol}$$

$$E_{\text{prom}} = 58 \text{ kcal/mol}$$

$$MgH/MgH_2: E_{\text{bind}} = -78 \text{ kcal/mol}$$

$$E_{\text{prom}} = 52 \text{ kcal/mol}$$

Die niedrigste s→p-Anregungsenergie im Be- bzw. Mg-Atom beträgt 2.73 eV=63 kcal/mol bzw. 2.71 eV=62 kcal/mol^[31] und ist von gleicher Größenordnung wie die auf diese Weise abgeschätzte Promotionsenergie.

3.5. Isovalente Hybridisierung bei den Monohydriden

In Abbildung 5 sind die Ergebnisse detaillierter Populationsanalysen für die Monohydride LiH bis HF sowie NaH bis HCl dargestellt. Auffällig sind die Resultate für BeH und MgH , die wir bereits in Abschnitt 3.4 diskutiert haben, in gewisser Hinsicht auch die Resultate für LiH und NaH , wo die Valenz-AOs im wesentlichen s-artig sind, während sie bei allen anderen Molekülen vorwiegend p-artig sind. Die relativ starke s→p-Promotion bei LiH und NaH ist verständlich, soll uns aber nicht weiter interessieren.

Ein Vergleich der Gesamt-s:p-Verhältnisse (die aus Abb. 5 nicht unmittelbar zu ersehen sind) von BH bis HF

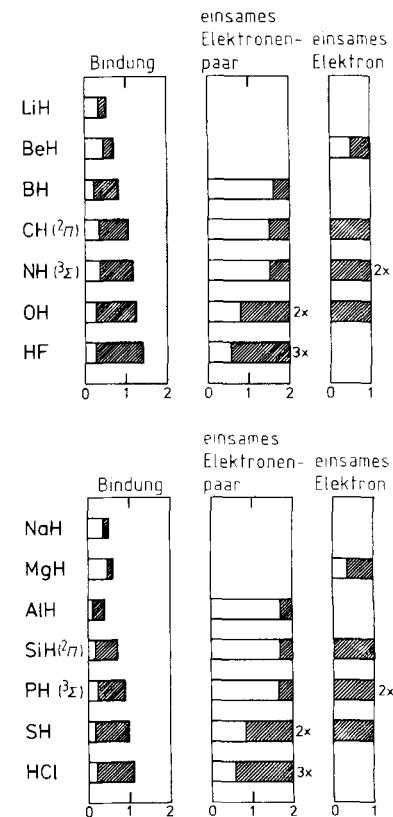


Abb. 5. Mullikensche Besetzungszahlen („gross“-Populations) für die Valenz-AOs von X in den lokalisierten MOs von Monohydriden XH. Vgl. Legende zu Abb. 4. Die Populationen der d-AOs sind nicht eingezeichnet, man würde sie bei dem gewählten Maßstab nicht wahrnehmen (sie sind kleiner als 0.02).

und AlH bis HCl zeigt, daß bei BH bis HF eine $s \rightarrow p$ -Anregung von ca. 0.1 bis 0.35 Elektron aus der Grundkonfiguration stattfindet, bei AlH bis HCl eine solche von ca. 0.0 bis 0.23 Elektron. Diese Promotion ist, wie erwartet, klein und bei den Atomen aus der dritten Periode noch deutlich kleiner als bei denen aus der zweiten Periode. Der Schluß, daß die Promotion und somit auch die Hybridisierung vernachlässigbar seien, wäre dennoch voreilig. Eine getrennte Analyse für Bindungs-MOs, einsame Elektronen und einsame Elektronenpaare (Abb. 5) zeigt eine deutliche Beimischung von s-Anteilen von X im MO der XH-Bindung, die oft als reine p-Bindung angesehen wird, und eine noch deutlichere p-Beimischung zu den einsamen Elektronenpaaren, für die man reine s-AOs erwarten würde.

Eine Hybridisierung, die die Wertigkeit nicht erhöht, nennt man isovalent. Es gibt hier im wesentlichen zwei Gründe für das Auftreten von isovalenter Hybridisierung, die in Abbildung 7 schematisch illustriert sind:

- (a) Hybrid-AOs überlappen besser und machen festere Bindungen;
- (b) durch p-Beimischung zu den einsamen Elektronenpaaren werden diese in Gegenrichtung zur XH-Bindung verschoben, wodurch die „Pauli-Abstoßung“ („Fermi-Abstoßung“) zu den XH-Bindungen verringert wird.

Gegen die isovalente Hybridisierung spricht natürlich, daß die $s \rightarrow p$ -Promotion Energie kostet. Es besteht eine Konkurrenz zwischen Gewinn von Energie durch Hybridisierung und Verlust von Energie durch Promotion. Von den beiden Gründen für eine isovalente Hybridisierung ist (a) weitgehend bekannt^[73a], während (b) eines Kommentars bedarf.

Im B-Atom sind das (doppelt besetzte) 2s-AO und das 2p-AO „orthogonal“ zueinander, d. h. das Überlappungsintegral ist gleich Null. Konstruiert man nun für das BH-Molekül ein MO aus dem 2p_z-AO von B und einem s-AO von H, so ist dieses MO nicht mehr orthogonal zum 2s-AO, weil das s-AO von H mit dem 2s-AO überlappt. Da das 2s-AO von B doppelt besetzt ist (wie auch das erwähnte MO), tritt die zwischen doppelt besetzten Orbitalen übliche Abstoßung auf, die oft als Pauli-Kraft oder Austauschabstoßung bezeichnet wird. Diese Abstoßung läßt sich verringern, wenn man dem einsamen Elektronenpaar Gelegenheit gibt, zur Gegenseite der Bindung auszuweichen.

Ob der Effekt (a) oder der Effekt (b) wichtiger ist, bleibt offen. Daß aber beide Effekte z. B. bei AlH weniger in Anspruch genommen werden, also auch weniger bewirken als bei BH, ist schon aus dem unterschiedlichen s:p-Verhältnis (vgl. Abb. 5) erkennbar. Effekt (a) ist bei den höheren Perioden weniger wirksam, weil die s-Valenz-AOs sich weiter innen befinden als die p-Valenz-AOs und deshalb s-Beimischung der Überlappungsfähigkeit weniger verbessert. Weil das s-Valenz-AO in AlH weiter innen liegt und der XH-Abstand größer ist als in BH, ist auch die Pauli-Kraft nicht so groß und das „Ausweichen“ des einsamen Elektronenpaares weniger gefordert.

Weil diese beiden Effekte bei den höheren Hauptgruppenelementen schwächer sind, findet bei den höheren Hauptgruppenelementen weniger isovalente Hybridisierung statt. Unterschiede in der Polarität der Bindungen spielen hier nur eine geringe Rolle.

Wir haben die Mullikenschen Überlappungspopulationen – die ein Maß für die Stärke kovalenter Bindungen sind – hier nicht angegeben. Die sh-Überlappungspopulationen sind – außer bei LiH, NaH, BeH und MgH – negativ, und zwar vor allem bei AlH, SiH, PH sowie auch bei BH beträchtlich negativ (Werte zwischen -0.10 und -0.20). Die Wechselwirkung der doppelt besetzten 2s- oder 3s-AOs der schwereren Atome mit dem 1s-AO des H-Atoms ist ja, wie bereits erläutert, abstoßend bzw. antibindend. Da die ph-Überlappungspopulationen positiv und dem Betrag nach hinreichend groß sind (+0.30 bis +0.40), resultieren insgesamt positive X-H-Überlappungspopulationen zwischen +0.17 (AlH) und +0.33 (HCl).

3.6. Pauli-Abstoßung und isovalente Hybridisierung: Vergleich der Valenzwinkel in NH₃ und H₂O mit denen in PH₃ und H₂S

Zu den spektakulären Unterschieden zwischen Verbindungen von Elementen der zweiten und der höheren Perioden gehören die der geometrischen Parameter von H₂O und H₂S, H₂Se etc. oder von NH₃ und PH₃, AsH₃ etc. Während die Valenzwinkel in H₂O und NH₃ mit ca. 104° fast Tetraederwinkel sind, betragen sie in H₂S, H₂Se, PH₃ sowie AsH₃ ungefähr 90°. Häufig wird angenommen, daß in H₂S, PH₃ etc. fast reine p-AOs die Bindung vermitteln, in H₂O und NH₃ dagegen Hybrid-AOs. Demnach würde bei H₂O und NH₃ in erheblichem Maße von isovalenter Hybridisierung Gebrauch gemacht, nicht aber bei H₂S und PH₃^[73b].

Betrachten wir anhand von Abbildung 7 die Gründe für eine isovalente Hybridisierung, von denen die Effekte (a) und (b) bereits in Abschnitt 3.5 eine Rolle spielten; nunmehr kommt noch hinzu:

- (c) Vergrößerung des Valenzwinkels durch Hybridisierung und damit Verringerung der Pauli-Abstoßung zwischen den XH-Bindungen.

Daß es eine Pauli-Abstoßung zwischen den XH-Bindungen unabhängig von der Annahme einer Hybridisierung gibt, ist z. B. dann zu erkennen^[74], wenn man in einer Rechnung die Hybridisierung künstlich verhindert, indem man das 2s-AO (oder 3s-AO) „einfriert“^[75], so daß seine Population $q_s = 2$ sein muß. Obwohl dann die XH-Bindungen durch reine p-AOs vermittelt werden, ergibt sich bei H₂O nicht ein HOH-Winkel von 90°, sondern von 97° (Ähnliches gilt für NH₃); hingegen wird der HPH- oder HSH-Winkel nicht aufgeweitet^[74].

Dies wird durch die folgenden Überlegungen verständlich. Während die beiden p-AOs, etwa p_x und p_y, die je eine XH-Bindung in XH₂ vermitteln, orthogonal zueinander sind, trifft das für die aus p_x sowie p_y und jeweils einem h gebildeten MOs nicht mehr zu, weil die s-AOs der H-Atome überlappen. Die Nichtorthogonalität der MOs führt zu einer Abstoßung der H-Atome und somit zu einer Aufweitung des Valenzwinkels (die ebenfalls in Frage kommende elektrostatische Abstoßung der gleich geladenen H-Atome ist dagegen vernachlässigbar). Diese „Pauli-Kraft“ hängt exponentiell vom Abstand ab. Da der Abstand zwischen zwei H-Atomen bei einem Valenzwinkel von 90° in H₂O oder NH₃ ca. 1.4 Å, hingegen in H₂S oder

PH_3 ca. 2.5 Å beträgt, ist einzusehen, warum diese Kraft bei den Hydriden von Elementen der höheren Perioden so viel schwächer als bei denen von Elementen der zweiten Periode ist und nur bei den letzten genannten zu einer signifikanten Vergrößerung der Bindungswinkel führt.

Die Pauli-Kraft zwischen den XH -Bindungen sollte die Bindungen schwächen, da der HXH -Winkel nicht mit dem Winkel zwischen den die Bindung vermittelnden AOs übereinstimmt. Tatsächlich beobachtet man aber (vgl. Abschnitt 3.1) eine Verstärkung der Bindungen beim Übergang von OH zu H_2O oder von NH zu NH_3 (und auch, wenn auch in geringerem Maße, von SH zu H_2S oder von PH zu PH_3).

Wenn man hingegen eine Hybridisierung nicht künstlich verhindert, so kann der Valenzwinkel aufgeweitet werden und können gleichzeitig die Bindungen verstärkt werden. Die Populationsanalyse, deren Ergebnis in Abbildung 6 dargestellt ist, läßt erkennen, daß von der isovalenten Hybridisierung in allen der in diesem Abschnitt betrachteten Moleküle Gebrauch gemacht wird.

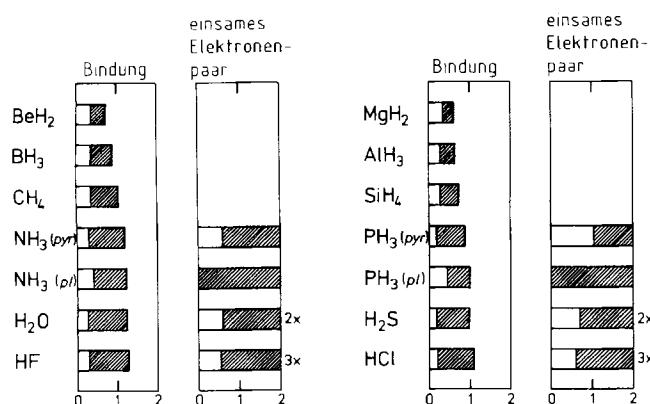


Abb. 6. Mullikensche Besetzungszahlen („gross“-Populationen) für die Valenz-AOs von X in den lokalisierten MOs von XH_n -Molekülen. Vgl. Legende zu Abb. 4 und 5. Bei NH_3 und PH_3 bedeutet „pyr“ die pyramidale Gleichgewichtskonfiguration, „pl“ die optimierte planare Struktur (Übergangszustand für Inversion).

Für H_2O und NH_3 sind die s:p-Verhältnisse der Hybride in den XH -Bindungen 1:3.81 bzw. 1:2.90. Nach Gleichung (9) würde man aus den tatsächlichen Valenzwinkeln auf 1:3.99 bzw. 1:3.38 schließen, was mit der Vorstellung orthogonaler Hybride befriedigend in Einklang ist. In diesen beiden Molekülen sind die s:p-Verhältnisse der einsamen Elektronenpaare 1:2.25 bzw. 1:2.37.

Für H_2S bzw. PH_3 findet man in den XH -Bindungen s:p-Verhältnisse von 1:4.71 bzw. 1:3.83, Gleichung (9) ergäbe jedoch mit den experimentell bestimmten Bindungswinkeln 1:19.8 bzw. 1:15.1. Von reinen p-Bindungen kann also hier nicht die Rede sein, ebensowenig davon, daß die einsamen Elektronenpaare sich in reinen 3s-AOs befinden ($s:p = 1:1.182$ in H_2S bzw. 1:0.95 in PH_3).

Es ist auch festzustellen, daß die Hybride in den XH -Bindungen von OH und H_2O oder SH und H_2S etc. sich nicht wesentlich unterscheiden, weshalb von den in Abbildung 7 erläuterten Effekten der Effekt (a) als Erklärung für die unterschiedliche Stärke der XH -Bindungen in XH und XH_4 weitgehend ausscheidet. Der Effekt (c) würde

höchstens erklären, warum die Bindungen in XH_2 nicht schwächer als in XH sind. Maßgebend ist offenbar der Effekt (b).

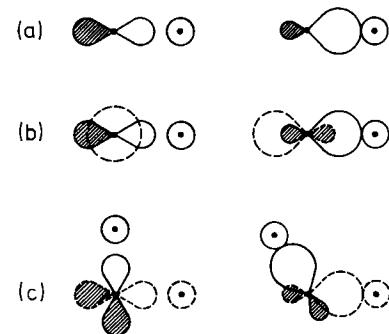


Abb. 7. Erläuterung dreier Gründe für isovalente Hybridisierung: (a) Hybrid-AOs überlappen besser; (b) Hybridisierung verhindert die Abstoßung zwischen XH -Bindung und einsamen Elektronenpaaren; (c) Hybridisierung begünstigt größere Bindungswinkel.

Weil in H_2O zwei OH-Bindungen gebildet werden, ist eine etwa doppelt so große s:p-Promotion möglich (Gesamt-s:p-Verhältnis im O-Atom 1:2, in OH 1:2.23, in H_2O 1:2.70); diese bewirkt einen hohen p-Anteil für die einsamen Elektronenpaare, deren Schwerpunkt im H_2O -Molekül deutlich weiter vom O-Atom „nach außen“ verschoben wird als im OH-Radikal. Weniger ausgeprägt findet man dies beim Vergleich von H_2S mit SH .

Daß der Effekt (b) tatsächlich wichtiger als der Effekt (c) ist, läßt sich auch an der Größe der Überlappungspopulationen erkennen, die zwischen 2s von X und h viel stärker negativ sind als zwischen h₁ und h₂. Ein weiteres Argument dafür ist, daß eine Änderung des HXH -Winkels weder bei H_2O noch bei H_2S eine merkliche Änderung der Valenzkonfiguration und der Hybridisierung bewirkt.

Nun sind zwei Fragen zu klären:

- Warum wird von der isovalenten Hybridisierung bei H_2S oder PH_3 weniger Gebrauch gemacht als bei H_2O und NH_3 ?
- Warum haben die Valenzwinkel in H_2S sowie PH_3 Werte nahe bei 90°, obwohl aus Valenzkonfiguration und Hybridisierung wesentlich größere HXH -Winkel zu erwarten sind?

Eine Antwort auf die erste Frage ist, daß die drei in Abbildung 7 erläuterten Gründe für eine isovalente Hybridisierung bei den Elementen der höheren Perioden weniger wirksam sind. Die Ursache hierfür ist offenbar, daß z. B. die 3s-AOs deutlich weiter innen liegen als die 3p-AOs. Folglich sind die Pauli-Abstoßungen zwischen den XH -Bindungen ebenso wie zwischen XH -Bindung und einsamem Elektronenpaar in H_2S von vornherein schwächer als in H_2O . Zum anderen ist auch wegen der unterschiedlichen $\langle r \rangle_s$ - und $\langle r \rangle_p$ -Werte die Hybridisierung weniger effektiv.

Aus Populationsanalysen kann man die $\langle \text{slh} \rangle$ - und $\langle \text{plh} \rangle$ -Überlappungsintegrale (für p in Richtung der Bindung) entnehmen:

$$\begin{aligned} \text{H}_2\text{O}: \langle \text{slh} \rangle &= 0.41; \langle \text{plh} \rangle = 0.44 \\ \text{H}_2\text{S}: \langle \text{slh} \rangle &= 0.33; \langle \text{plh} \rangle = 0.49 \end{aligned}$$

die ebenfalls bestätigen, daß das 3s-AO von H_2S sich deutlich näher am Kern befindet als das 3p-AO.

Nach den Erörterungen von Abschnitt 3.3 sollten wir gar nicht erwarten, daß die aus dem s:p-Verhältnis nach Gleichung (9) berechneten Valenzwinkel relevant sind, da Gleichung (9) nur für orthogonale Hybride gilt, die bei H_2S gar nicht vorliegen. Es gibt aber noch einen weiteren Grund für die Diskrepanz zwischen dem tatsächlichen und dem aus dem s:p-Verhältnis erwarteten HSH-Winkel.

Für die Größe der Valenzwinkel ist ja nicht nur die Pauli-Abstoßung zwischen den H-Atomen, sondern auch die Pauli-Abstoßung zwischen H-Atomen und einsamen Elektronenpaaren maßgebend. Letztere begünstigt kleine Valenzwinkel. Wenn diese Abstoßung dominiert, kann man bildlich davon sprechen, daß „einsame Elektronenpaare einen größeren Platzbedarf als die XH-Bindungsortale haben“.

Wer gewohnt ist, mit dem Valenzschalen-Elektronenpaar-Abstoßungs(VSEPR)-Modell^[76] zu arbeiten, mag im Ergebnis unserer Untersuchung eine Bestätigung des Prinzips der Elektronenpaarabstoßung als Ursache von Molekülsstrukturen sehen. Eine Schwäche dieses Modells ist aber unter anderem^[74], daß es die Rolle der Hybridisierung völlig ignoriert, indem es immer ideale Hybridisierung voraussetzt^[77].

Der Vergleich von NH_3 mit PH_3 führt zu einem analogen Ergebnis wie der von H_2O mit H_2S , und wir wollen die gleichen Argumente nicht wiederholen. Hingewiesen sei nur noch auf die Analyse von planarem NH_3 und PH_3 (vgl. Abb. 6). Hier ist das einsame Elektronenpaar notwendigerweise π -artig, entspricht also einem reinem p-AO, und man würde (ähnlich wie bei BH_3 oder AlH_3) erwarten, daß für die XH-Bindungen sp²-Hybridisierung „erzwungen“ ist. Man findet aber, daß das s:p-Verhältnis für X in den XH-Bindungen für NH_3 nur 1:1.5, für PH_3 gar nur 1:1.25 beträgt.

Die Inversionsbarriere von NH_3 ist 6 kcal/mol, die von PH_3 ca. 38 kcal/mol^[78]. Dieser gewaltige Unterschied ist darauf zurückzuführen (vgl. Abb. 6), daß sich die Valenzkonfiguration von NH_3 beim Übergang zur planaren Struktur nur von $s^{1.53}p^{4.11}d^{0.03}$ nach $s^{1.41}p^{4.26}d^{0.01}$ zu ändern hat, bei PH_3 dagegen von $s^{1.59}p^{3.04}d^{0.12}$ nach $s^{1.32}p^{3.62}d^{0.09}$. Nicht nur kostet die starke s→p-Promotion Energie. Im planaren PH_3 entspricht dem einsamen Elektronenpaar notwendigerweise ein 3p-AO, das eigentlich für die Bindung viel günstiger wäre.

3.7. Vergleich von CH_2 mit SiH_2 , GeH_2 und SnH_2

In der Grundkonfiguration s^2p^2 ist C ebenso wie Si, Ge etc. zweiwertig, so daß CH_2 , SiH_2 , GeH_2 etc. in den $^1\text{A}_1$ -Zuständen eigentlich keine Promotion erfordern. Populationsanalysen (vgl. Abb. 8) und HXH-Winkel^[78-80] (CH_2 102.4°, SiH_2 94°, GeH_2 92°) bestätigen, daß in CH_2 ähnlich wie in H_2O oder NH_3 von isovalenter Hybridisierung Gebrauch gemacht wird (s:p = 1:1.56), während SiH_2 eher H_2S entspricht (s:p = 1:1.04).

Zur Bildung der $^3\text{B}_1$ -Zustände ist dagegen formal Promotion in die Valenzkonfiguration sp^3 erforderlich, denn es werden zwei Valenz-AOs für je eine XH-Bindung und zwei weitere für ungepaarte Elektronen gebraucht. Die

HXH-Winkel^[79-81] sind daher wesentlich größer (CH_2 136°, SiH_2 117.6°, GeH_2 118.6°), obwohl die s:p-Verhältnisse weit von 1:3 abweichen (CH_2 1:2.11, SiH_2 1:1.77).

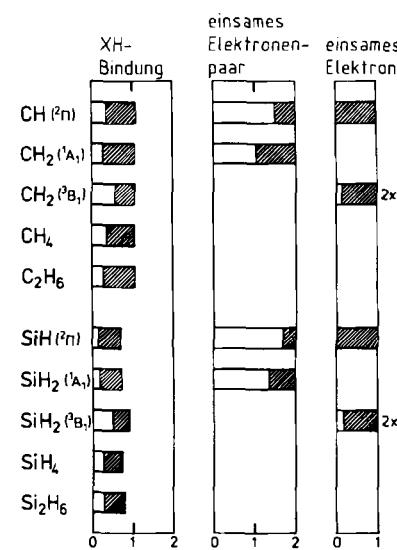


Abb. 8. Mullikensche Besetzungszahlen („gross“-Populationen) für die Valenz-AOs von X in den lokalisierten MOs von XH_n -Molekülen mit X = C, Si. Vgl. Legende zu Abb. 4 und 5.

Die Annahme orthogonaler Hybride ist in allen Fällen nicht zulässig. Aus dem Hybridisierungsgrad würde man vor allem bei SiH_2 , aber auch bei CH_2 deutlich größere Valenzwinkel erwarten. Allerdings sind die Potentialkurven, vor allem für $\text{CH}_2(^3\text{B}_1)$, als Funktion des Winkels sehr flach.

Natürlich kann man alternativ zur Diskussion der HXH-Winkel in XH_2 -Molekülen auch die Walsh-Diagramme heranziehen^[82].

In der Reihe CH_2 , SiH_2 , GeH_2 , SnH_2 ist CH_2 das einzige Molekül mit einem Triplet-Grundzustand. Dies ist ein Hinweis darauf, daß die zur Bildung der $^3\text{B}_1$ -Zustände erforderliche echte Hybridisierung nur beim C-Atom durch Verstärkung der Bindungen überkompenziert wird. Auf den Einfluß von Substituenten auf die XH_2 -Geometrie und den Singulett-Triplett-Abstand können wir hier nicht eingehen^[80, 83].

3.8. Monofluoride und „gesättigte“ Fluoride

Bindungsenergien von XF-Bindungen sind in Abbildung 9 wiedergegeben. Ein ausgeprägtes Maximum tritt bei den Elementen der 3. Hauptgruppe (B bis Tl) auf.

Die Monofluoride von Elementen der zweiten Periode haben festere XF-Bindungen als die „gesättigten“ Fluoride XF_n , die Bindung in BF ist gegenüber einer BF -Bindung in BF_3 um ca. 30 kcal/mol stärker. In der dritten Periode findet man diesen Trend in abgeschwächter Form noch für AlF/AlF_3 , während die SiF -Bindung in SiF bereits schwächer als in SiF_4 ist.

Die außerordentliche Bindungsfestigkeit in BF hängt wohl damit zusammen, daß BF isoelektronisch mit CO und N_2 ist und ein Rest von Dreifachbindung vorliegt. Zusätzlich zur BF -σ-Bindung gibt es eine π-Rückbindung, die aber viel weniger ausgeprägt ist als in N_2 oder CO , weil in

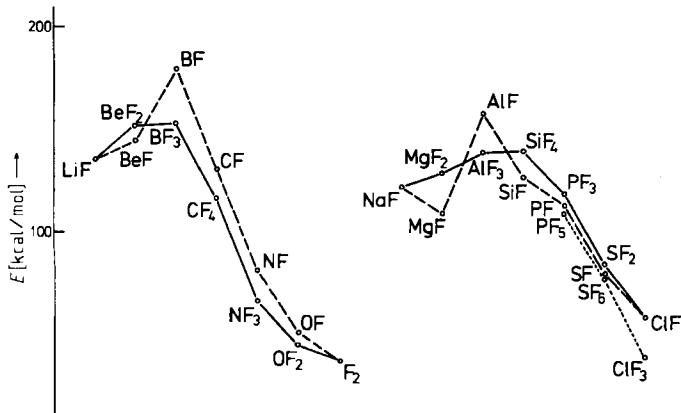


Abb. 9. XF-Bindungsenergien von Elementmonofluoriden XF und XF_n -Molekülen (zu den Quellen für die Werte vgl. Anhang 1).

ihre Ladung von F zu B, also gegen die Elektronegativitätsdifferenz verschoben werden muß (in CO ist nur eine der beiden π -Bindungen eine Rückbindung, in N_2 sind beide echt kovalent). Eine Stabilisierung der BF -Bindungen durch Rückbindung ist auch in BF_3 möglich (wo das $p\pi$ -AO von B formal unbesetzt ist), nicht aber in CF_4 . Ähnlich lässt sich die besondere Festigkeit der XF -Bindungen in CF , NF und OF erklären.

Der deutliche Unterschied zwischen den CF - und SiF -Bindungen beruht wahrscheinlich einerseits darauf, daß die π -artige Rückbindung in SiF viel schwächer ist als diejenige in CF (vgl. Abschnitt 4.1), andererseits auf einer möglichen Stabilisierung auch von SiF_4 durch Rückbindung, nämlich unter Beteiligung von d-AOs am Si-Atom (vgl. Abschnitt 5.3). Sicherlich spielt auch die stärkere Polarität der SiF -Bindung eine Rolle.

Die Bindungslängen^[69] (hier nicht dokumentiert) stützen dieses Bild; so verlängern sich die SF-Abstände von den Monofluoriden XF zu den gesättigten normalvalenten Polyfluoriden XF_n um ca. 0.03–0.04 Å für X aus der zweiten Periode, während für X aus der dritten Periode eine Verkürzung um 0.01 bis 0.03 Å festgestellt wird.

In Abbildung 9 wurden auch einige hypervalente Moleküle, nämlich PF_5 , SF_6 und ClF_3 (siehe dazu Abschnitt 5.2) aufgenommen. Die Bindungsenergie pro XF -Bindung ist in den hypervalenten Fluoriden immer kleiner als in den gesättigten Fluoriden, wie der Vergleich von PF_5 mit PF_3 oder von ClF_3 mit ClF zeigt.

Die Unterschiede zwischen XH_n - und XF_n -Molekülen lassen sich also zum Teil auf die hohe Polarität der XF -Bindungen zurückführen, zum Teil aber auf die Tatsache, daß im F-Atom mit π -Elektronen besetzte Orbitale vorhanden sind, die eine Rückbindung ermöglichen.

4. Mehrfachbindungen bei leichten und schweren Hauptgruppenelementen

4.1. Bindungskomite

In Abbildung 10 sind die Bindungsenergien von homonuclearen zweiatomigen Molekülen zusammengestellt. Man beobachtet eine deutliche Abnahme der Bindungsenergien beim Übergang von Elementen der zweiten Peri-

ode zu den Homologen höherer Perioden (als einzige Ausnahme hat F_2 eine kleinere Bindungsenergie als Cl_2).

Bekanntlich lassen sich die Bindungsenergien von Molekülen (vor allem von solchen, in denen alle Bindungen gut lokalisiert sind) in brauchbarer Weise aus Beiträgen der einzelnen Bindungen zusammensetzen, so daß es durchaus einen Sinn hat, von der Energie einer CC-Einfachbindung oder einer CC-Doppelbindung zu sprechen. Will man Energien von beliebigen Molekülen sehr genau durch ein Inkrementensystem beschreiben, so kommt man mit (übertragbaren) Beiträgen für die einzelnen Bindungen natürlich nicht aus, sondern man braucht noch zusätzliche Inkremente für Wechselwirkungen, Ringspannungen etc.^[84]. Uns geht es aber hier nicht um ein Inkrementensystem, mit dem man beliebige Bindungsenergien reproduzieren kann, sondern um die Quintessenz aus der Fülle der empirischen Kenntnisse über die Energien von Bindungen zwischen Atomen von Hauptgruppenelementen.

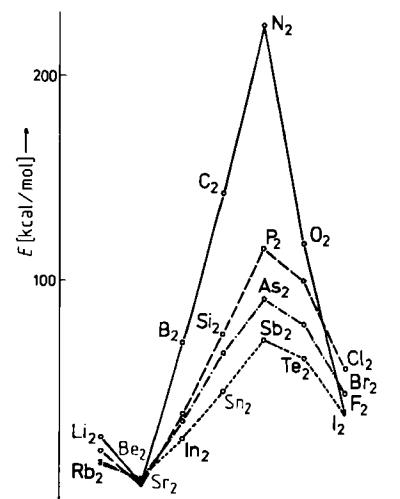


Abb. 10. Bindungsenergien homonuclearer zweiatomiger Moleküle (zu den Quellen für die Werte vgl. Anhang 1).

Statt die Energien für Einfach-, Doppel- und Dreifachbindungen für sich zu dokumentieren, teilen wir diese (wie das zuerst schon *Pauling*^[29] tat) in σ - und π -Beiträge auf, die in Tabelle 2 zusammengestellt sind. Diese Aufteilung ist in gewissem Grade willkürlich. So wurde z. B. einfach (vgl. Anhang 2) das CC- σ -Inkrement mit der Energie einer CC-Einfachbindung identifiziert (aus der Atomisierungsenergie für C_2H_6 unter der Voraussetzung, daß eine CH-Bindung in C_2H_6 die gleiche Bindungsenergie wie in CH_4 hat und daß Nichtnachbar-Wechselwirkungen oder Mehrzentren-Effekte zu vernachlässigen sind). Das CC- π -Inkrement ergibt sich somit einfach (vgl. Anhang 2) als die Differenz zwischen der Energie der CC-Doppelbindung in Ethen und der der CC-Einfachbindung in Ethan. Dabei bleibt unberücksichtigt, daß die σ -Bindung in Ethen sicherlich verschieden von der in Ethan ist.

Aus Tabelle 2 geht hervor, daß die π -Inkredente für homonucleare Bindungen bei den Elementen der zweiten Periode (C bis O) mehr als doppelt so groß sind wie bei den Elementen der höheren Perioden, die sich voneinander nicht so sehr unterscheiden. Bei den höheren Perioden sind die σ -Inkredente deutlich größer als die π -Inkredente.

Tabelle 2. Bindungskräfte (in kcal/mol) für σ/π -Bindungen [a].

CC	NN	OO	FF	CN	CO	NO
80/70	38/94	35/83	37/—	70/65	80/90	45/88
SiSi	PP	SS	CICl	SIC	PC	SC
46/28	48/34	64/37	58/—	72/33	64/48	67/63
GeGe	AsAs	SeSe	BrBr	SiO	PO	SO
39/26	42/29	50/30	45/—	100/40	80/36	65/60

[a] Die Quellen für diese Werte sind im Anhang 2 angegeben.

te, bei der zweiten Periode ist es aber genau umgekehrt, vor allem bei N und O (auch das kleine FF- σ -Inkrement paßt in dieses Bild), außer bei der CC-Bindung, für die σ - und π -Inkremeante etwa gleich groß sind.

Diese Inkremeante spiegeln die Tatsache wider, daß Verbindungen mit OO- oder NN-Einfachbindungen im allgemeinen wenig stabil sind und daß Sauerstoff sowie Stickstoff unter Normalbedingungen als O₂ bzw. N₂ mit Mehrfachbindungen vorliegen, daß SiSi-, PP- oder SS-Mehrfachbindungen ungünstiger als entsprechende Einfachbindungen sind und Silicium, Phosphor sowie Schwefel Strukturen mit nur Einfachbindungen bevorzugen.

Die Vielfalt der Organischen Chemie ist wesentlich dadurch bestimmt, daß CC- σ - und π -Bindungen durchaus konkurrenzfähig sind. Zwar sind die σ -Bindungen etwas fester, weshalb Moleküle mit Doppelbindungen zu recht als „ungesättigt“ bezeichnet werden, π -Bindungen haben aber die Möglichkeit, sich durch Delokalisierung zu stabilisieren, so daß aromatische Verbindungen ähnlich stabil sind wie aliphatische und sich auch die Kohäsionsenergien von Graphit und Diamant kaum unterscheiden.

Eine solche Konkurrenz von σ - und π -Bindungen ist im Periodensystem der Elemente einmalig, dies ungeachtet der Tatsache, daß neuerdings Moleküle mit SiSi-Doppelbindungen synthetisiert worden sind^[10, 11]. Solche Moleküle sind (ganz in Einklang mit dem Inkrementensystem von Tabelle 2) entweder nur kurzlebig, oder aber sie wurden durch sperrige Substituenten „kinetisch stabilisiert“, so daß Oligomerisierungsreaktionen behindert werden.

Bei Bindungen zwischen verschiedenen Atomen findet man, wenn beide Partner aus der zweiten Periode sind, daß die π -Bindungen stärker sind (N-O) als die σ -Bindungen oder von ähnlicher Stärke (C-N, C-O). Die NO-Bindung verhält sich also analog wie die NN- und OO-Bindung, die CN- und CO-Bindung hingegen wie die CC-Bindung, so daß sozusagen die Sonderrolle des Kohlenstoffs dominiert.

Wenn zumindest ein Partner aus der dritten oder einer höheren Periode ist, sind die σ -Inkremeante viel größer als die π -Inkremeante – mit den Ausnahmen von CS (vermutlich auch CSe) und SO, bei denen σ - und π -Inkremeante wenig verschieden sind.

Einfach- und Mehrfachbindungen sind also nicht nur für CC-, sondern auch für CN-, CO- und CS-Bindungen konkurrenzfähig, was die besondere Rolle von Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel in der Organischen Chemie verdeutlicht.

Ein ungefähres Maß für die unterschiedliche Stärke der π -Bindungen ist auch die Verkürzung der Atomabstände beim Übergang von Einfach- zu Doppelbindungen (ca. 12% bei C, 9% bei Si^[85a] und 0% bei Sn^[85b]).

4.2. Elektronenstruktur von homonuclearen zweiatomigen Molekülen

Um das merkwürdige Verhalten der σ - und π -Inkremeante (vgl. Abschnitt 4.1) besser zu verstehen, betrachten wir nun die Überlappung von 2p σ - und 2p π -AOs als Funktion des Abstandes zweier Atome (Abb. 11). Man kann erwarten, daß σ -Bindungen stärker sind als π -Bindungen, zumindest bei großen Abständen. Daher sollten die Elemente der höheren Perioden das normale Verhalten zeigen und Ausnahmen eventuell bei den Elementen der zweiten Periode vorkommen.

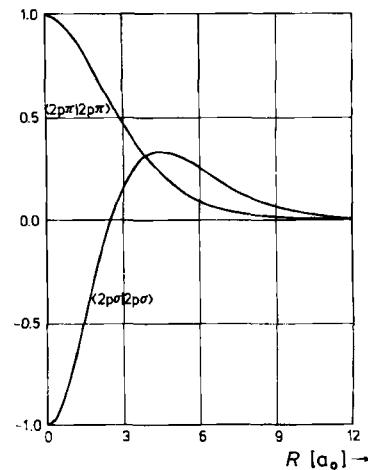


Abb. 11. Vergleich von 2p σ - und 2p π -Überlappungsintegralen als Funktion des Abstands zweier Atome.

Wieso ist es möglich, daß bei den Elementen der zweiten Periode die π -Inkremeante größer sind als die σ -Inkremeante? Der Schlüssel zu einem Verständnis dieses überraschenden Befundes liegt wiederum in der relativen räumlichen Verteilung der 2s- und 2p-AOs im Vergleich mit 3s- und 3p-AOs, auf die wir schon in Abschnitt 3.6 die unterschiedlichen geometrischen Parameter von H₂O bzw. NH₃ einerseits und H₂S bzw. PH₃ andererseits zurückgeführt haben. Den Mechanismus, um den es hier geht, lernt man in vielen Lehrbüchern der Theoretischen Chemie^[86].

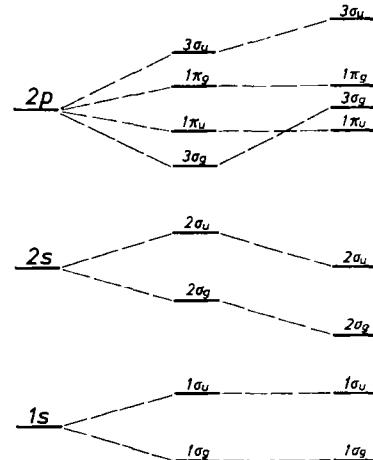


Abb. 12. Schematische Darstellung der MO-Niveaus in homonuclearen zweiatomigen Molekülen.

im Zusammenhang mit der Elektronenstruktur der zwei-atomigen homonuclearen Moleküle kennen (Abb. 12). Während die MOs aus „reinen“ 2s- und 2p-AOs der Atome aufgebaut, so müßte die Reihenfolge der Valenz-MOs sein: $2\sigma_g$, $2\sigma_u$, $3\sigma_g$, $1\pi_u$, $1\pi_g$, $3\sigma_u$, wobei die ersten beiden von 2s, die letzten vier von 2p herrühren. Als Folge einer Wechselwirkung von 2s und 2p werden die Energien von MOs der gleichen Symmetrie „auseinandergeschoben“, so daß schließlich eine andere Reihenfolge resultiert: $2\sigma_g$, $2\sigma_u$, $1\pi_u$, $3\sigma_g$, $1\pi_g$, $3\sigma_u$.

Nach dem Aufbauprinzip wird in B_2 zuerst das $1\pi_u$ -MO doppelt und in C_2 vierfach besetzt, bevor in N_2 auch das $3\sigma_g$ -MO doppelt besetzt wird, so daß B_2 eine π -Bindung, C_2 eine doppelte π -Bindung und N_2 eine doppelte π - und eine einfache σ -Bindung aufweist.

4.3. Vergleich von N_2 mit P_2

Da wir wir bereits wissen, die „Mischung“ von s- und p-Valenz-AOs bei den Elementen der höheren Perioden (wegen der stärkeren räumlichen Trennung von s und p) weniger effektiv als bei den Elementen der zweiten Periode ist, erwarten wir, daß die Verschiebung der $2\sigma_g$ und $3\sigma_g$ entsprechenden Niveaus beispielsweise bei P_2 kleiner ist als bei N_2 . Dies wird bestätigt durch einen Vergleich der Ein-Elektronenenergien im Potential von $N_2^{6\oplus}$ und von $P_2^{6\oplus}$ (wo die im wesentlichen aus s-Valenz-AOs gebildeten MOs voll besetzt sind): Wie Abbildung 13 zeigt, liegt $3\sigma_g$ in N_2 oberhalb von $1\pi_u$, und in P_2 findet man $5\sigma_g$ unterhalb von $2\pi_u$, wenn auch in beiden Fällen der energetische Unterschied nicht sehr groß ist, nämlich von der Größenordnung 1 eV. Auch experimentell^[87] läßt sich nachweisen, daß das erste Ionisationspotential bei N_2 einer Ionisation aus $3\sigma_g$ entspricht (das also das höchste besetzte MO sein sollte), bei P_2 hingegen einer Ionisation aus $2\pi_u$ ^[88].

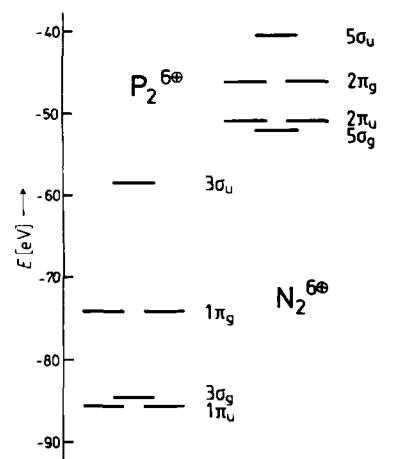


Abb. 13. Energieniveaus im Feld von $N_2^{6\oplus}$ und $P_2^{6\oplus}$.

Man kann die Abbildung 13 zugrundeliegende MO-theoretische Argumentation auch in die Terminologie der Hybridisierung übersetzen. Danach ist z. B. das Stickstoffatom N in seiner Grundkonfiguration $1s^2 2s^2 2p^3$ dreiwertig, so daß sich daraus ein Molekül N_2 mit einer Dreifachbindung bilden könnte. Der Bindung entgegen wirkt aber vor allem die Pauli-Abstoßung der doppelt besetzten 2s-AOs,

ferner die Pauli-Abstoßung zwischen 2s-AOs und σ -Bindung. Diese Abstoßungen lassen sich durch isovalente Hybridisierung mildern, im Extremfall durch Promotion in die Valenzkonfiguration $1s^2 d^1 2p^2 = 1s^2 2s^{1.5} 2p^{3.5}$, wobei die ein digonale oder sp-Hybrid-AO wie in Gleichung (13) ist. Dabei bedeutet d^1 , daß von den beiden Hybrid-AOs d_1 und d_2 die eine mit einem einsamen Elektronenpaar doppelt besetzt ist und das andere als Valenz-AO für die NN-Bindung zur Verfügung steht. Bei einer derartigen isovalenten Hybridisierung wird die Pauli-Abstoßung verringert und zudem die NN- σ -Bindung unmittelbar verstärkt, aber sie erfordert Promotionsenergie. Beide Effekte sollten in P_2 schwächer sein, wo die Pauli-Abstoßung von vornherein eine geringere Rolle spielt.

Man findet bei N_2 die Valenzkonfiguration $s^{1.77} p^{3.17} d^{0.06}$, bei P_2 hingegen $s^{1.82} p^{3.09} d^{0.09}$; die Valenzkonfiguration in P_2 kommt der Grundkonfiguration $s^2 p^3$ etwas näher (setzt also weniger Promotion voraus), aber auch die in N_2 ist von der für diagonale Hybride erforderlichen Konfiguration $s^{1.5} p^{3.5}$ noch hinreichend entfernt.

In Abbildung 14 sind die s- und p-Populationen der einzelnen MOs angegeben. Die p-Beimischung zu $4\sigma_g$ und $4\sigma_u$ ist bei P_2 kleiner als die zu $2\sigma_g$ und $2\sigma_u$ in N_2 . Entsprechendes gilt für die s-Beimischung zu $3\sigma_g$ bzw. $5\sigma_g$.

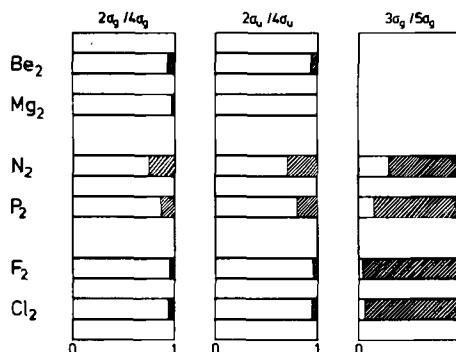


Abb. 14. Mullikensche Besetzungszahlen („gross“-Populationen) für die s- und p-Valenz-AOs in den kanonischen MOs von X_2 -Molekülen. Jeweils von links nach rechts: s, p (schraffiert). Verwendete AO-Basen wie bei Abb. 4.

Die σ -Bindung in N_2 und in P_2 liegt zwischen reiner p-Bindung und sp-Hybrid-Bindung, jedoch vor allem in P_2 näher bei einer reinen p-Bindung. Auf die unterschiedliche isovalente Hybridisierung haben als erste **Mulliken** und **Liu** hingewiesen^[90]. Der relativ geringe Unterschied erklärt aber noch nicht die gewaltigen Unterschiede in den σ - und π -Inkrementen. Hier helfen uns die Überlappungspopulationen etwas weiter. Die gesamten Überlappungspopulationen der XX-Bindung sind z. B.

$$N_2: \quad 0.71 \quad P_2: \quad 0.73$$

aufgeteilt in σ - und π -Beiträge

$$N_2, \sigma: \quad 0.17 \quad P_2, \sigma: \quad 0.23 \\ \pi: \quad 0.27 \quad \pi: \quad 0.25$$

wobei „ π “ den Beitrag je einer der beiden π -Bindungen bedeutet. Offenbar ist die σ -Bindung in N_2 schwächer als eine π -Bindung, während in P_2 beide Typen von Bindun-

gen etwa gleich stark sein sollten. Man kann die σ -Überlappungspopulationen weiter aufschlüsseln in Beiträge der ss-, der sp σ - und der p σ p σ -Überlappung (zusätzlich gibt es noch sd σ -, pd σ - und dd σ -Beiträge)

N ₂ , ss:	-0.13	P ₂ , ss:	-0.04
sp σ :	0.05	sp σ :	0.00
p σ p σ :	0.10	p σ p σ :	0.16

Die relative Schwäche der σ -Bindung in N₂ beruht offenbar auf der negativen ss-Überlappungspopulation, d. h. der Abstoßung der 2s-AOs. Diese ist durch isovalente Hybridisierung bereits gemildert, d. h. sie wäre noch stärker, wenn man die einsamen Elektronenpaare als reine 2s-AOs „einfrieren“ würde. In P₂ ist die 3s-Abstoßung wesentlich schwächer.

Alternativ kann man die gesamten σ -Überlappungspopulationen in Beiträge von 2 σ _g, 2 σ _u und 3 σ _g bei N₂ sowie 4 σ _g, 4 σ _u und 5 σ _g bei P₂ aufteilen

N ₂ , 2 σ _g :	0.40	P ₂ , 4 σ _g :	0.32
2 σ _u :	-0.19	4 σ _u :	-0.09
3 σ _g :	-0.04	5 σ _g :	0.00

Danach ist 2 σ _g bzw. 4 σ _g stark bindend, 2 σ _u bzw. 4 σ _u schwach antibindend und 3 σ _g bzw. 5 σ _g nahezu nichtbindend.

Allein aufgrund der gesamten Überlappungspopulationen wäre zu erwarten, daß die Dreifachbindungen in N₂ und in P₂ etwa gleich stark sein sollten. Man kann aber nicht ohne weiteres von den Überlappungspopulationen auf die Bindungsenergie schließen. Die Bindungsenergie wird auch dadurch mitbestimmt, wie fest ein Valenzelektron im freien Atom gebunden ist, d. h. im wesentlichen durch das Ionisationspotential. Dieses ist für p-AOs bei N um einen Faktor 1.3 größer als bei P, berücksichtigt man den höheren s-Anteil in der X≡X-Bindung von N₂, sollte der Faktor noch etwas größer sein. Daher wird zumindest qualitativ verständlich, daß die Bindungsenergie in N₂ deutlich größer als in P₂ ist.

4.4. Vergleich von Be₂ mit Mg₂

Im Falle von N₂ und P₂ haben sich die MOs 2 σ _g bzw. 4 σ _g als stark bindend und 2 σ _u bzw. 4 σ _u als schwach antibindend erwiesen (vgl. Abschnitt 4.3). Würde das für alle X₂-Moleküle gelten, so sollten auch Be₂ und Mg₂ stabile Moleküle sein.

Das Molekül Mg₂ ist experimentell nachgewiesen worden^[91] (Gleichgewichtsabstand r_e = 3.98 Å, Bindungsenergie D_e = 1.2 kcal/mol). Das Molekül Be₂ kennt man nur von – allerdings sehr zuverlässigen – quantenchemischen Rechnungen^[92,93], es sollte danach mit r_e = 2.50 Å und D_e = 2.0 kcal/mol deutlich fester gebunden sein als Mg₂. Das homologe Ca₂ ist wiederum fester gebunden als Be₂ und Mg₂. Gleichgewichtsabstand und Bindungsenergie bei Mg₂ lassen auf eine van-der-Waals-Bindung schließen, wie sie zwischen beliebigen „closed-shell“-Systemen auftritt (z. B. He₂: r_e = 2.97 Å, D_e = 0.02 kcal/mol; Ne₂: r_e = 3.07 Å, D_e = 0.05 kcal/mol). Die van-der-Waals-Bindung (vgl. ^[94]) geht anders als die chemische Bindung nicht mit der Überlappung von Orbitalen einher, sondern sie beruht auf der wechselseitigen Induzierung momentaner Dipole; sie ist

um so stärker, je größer die Dipol-Polarisierbarkeit der beteiligten Atome oder Moleküle ist. Magnesium hat eine relativ hohe Dipol-Polarisierbarkeit (vgl. Tabelle 1), was verständlich macht, daß die Bindung in Mg₂ viel fester ist als in He₂ oder Ne₂. Nach dem Gang der Dipol-Polarisierbarkeiten (Tabelle 1) sollte allerdings die Bindungsstärke in der Reihe Ca₂, Mg₂, Be₂ abnehmen. Wie schon erwähnt, ist Be₂ aber sehr wahrscheinlich fester gebunden als Mg₂ (in Einklang damit, daß auch die Kohäsionsenergie im festen Beryllium größer als im festen Magnesium ist).

SCF-Rechnungen ergeben weder für Be₂ noch für Mg₂ eine Bindung, nicht einmal lokale Minima der Potentialkurven. Man muß vielmehr die Elektronenkorrelation^[96] in sehr aufwendiger Weise berücksichtigen. Aber auch schon die aus SCF-Rechnungen gewonnenen Potentialkurven zeigen eine Besonderheit.

Während normalerweise starke Überlappung von Orbitalen entweder deutliche Abstoßung oder Anziehung (chemische Bindung) bewirkt, findet man vor allem bei Be₂ (in geringerem Maße bei Mg₂) im Bereich starker Überlappung nur eine ganz schwache Abstoßung, da sich der bindende Effekt von 2 σ _g und der antibindende Effekt von 2 σ _u weitgehend kompensieren. Normalerweise ist ein antibindendes MO immer wesentlich stärker antibindend als das entsprechende bindende MO bindend ist. Offenbar hat die p-Beimischung zu diesen MOs (vgl. Abb. 14) eine Verstärkung der Bindung durch 2 σ _g zur Folge und eine Schwächung der Antibindung von 2 σ _u. Daß dieser Effekt nicht so ausgeprägt ist wie bei N₂, erscheint plausibel, da 2p σ im N-Atom besetzt ist, im Be-Atom aber nicht.

Daß Be₂ fester gebunden ist als Mg₂, erklärt sich aus der Tatsache, daß Hybridisierung bei den Elementen der zweiten Periode effektiver als bei den Elementen der höheren Perioden ist. Es liegt hier offenbar ein Grenzfall zwischen (schwacher) chemischer Bindung und (starker) van-der-Waals-Bindung vor.

Eine der stärksten echten van-der-Waals-Bindungen liegt im tiefsten Triplett-Zustand von Li₂ vor (r_e = 4.2 Å, D_e = 0.8 kcal/mol^[95]). Sie ist der Bindung in Mg₂ ähnlicher als der in Be₂. Enthielte Be₂ eine echte van-der-Waals-Bindung, so sollte die Bindung deutlich schwächer als im Li₂-Triplett sein, weil die Polarisierbarkeit von Li (Tabelle 1) etwa 4mal so groß wie die von Be ist.

4.5. Erklärung der unterschiedlichen σ - und π -Inkredente

Die σ -Bindungssinkredente sind (vgl. Anhang 2) im Prinzip den Molekülen C₂H₆, N₂H₄, H₂O₂, F₂, Si₂H₆, P₂H₄, H₂S₂ und Cl₂ entnommen worden – unter der Annahme, daß die XH-Bindungen jeweils gleich wie in CH₄, NH₃, H₂O, SiH₄, PH₃ bzw. H₂S sind. Ein Vergleich der Ergebnisse von Populationsanalysen in Abbildung 15 und Abbildung 6 zeigt, daß diese Annahme befriedigend zutrifft, zumindest für die s:p-Verhältnisse der AOs von X in den XH-Bindungen.

Auch die Hybridisierung für die einsamen Elektronenpaare erweist sich in den entsprechenden Molekülen erstaunlich ähnlich, sogar bei HF und F₂ oder HCl und Cl₂.

Zu den Pauli-Abstoßungen zwischen Paaren von XH-Bindungen und zwischen XH-Bindungen und einsamen

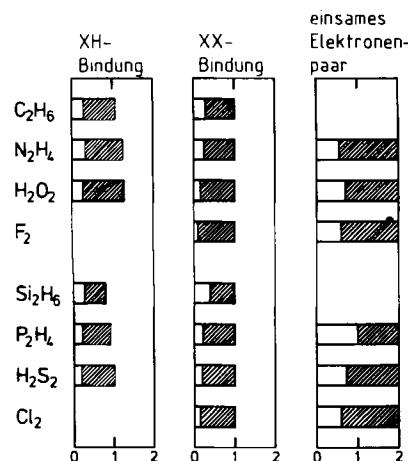


Abb. 15. Mullikensche Besetzungszahlen („gross“-Populationen) für die s- und p-Valenz-AOs von X in den lokalisierten MOs von X_2H_{2n} -Molekülen. Vgl. Legende zu Abb. 4 und 5.

Elektronenpaaren, die wir von den XH_n -Molekülen kennen, kommt bei den X_2H_{2n} -Molekülen noch die Abstoßung zwischen den einsamen Elektronenpaaren der beiden X-Atome hinzu, die wir auch schon von den X_2 -Molekülen kennen (vgl. Abschnitte 4.2 und 4.3). Während die beiden erstgenannten Abstoßungen durch isovalente Hybridisierung deutlich verringert werden können, ist die Hybridisierung in bezug auf die letztgenannte Abstoßung etwas weniger effektiv (wie etwa der Vergleich NH_3/N_2 zeigte). So sind die XX-Bindungen in N_2H_4 , H_2O_2 und F_2 näherungsweise reine p-Bindungen, hingegen ist die s-Beimischung in den XH-Bindungen größer.

Vergleicht man die Beiträge zur XX-Überlappungspopulation, die von lokalisierten MOs der XX-Bindung herrühren (Tabelle 3), in der Reihe C_2H_6 , N_2H_4 , H_2O_2 , F_2 , so findet man eine stetige Änderung, ohne einen Sprung zwischen C_2H_6 und N_2H_4 . Einen Sprung findet man aber bei den Beiträgen der übrigen lokalisierten MOs zur XX-Überlappungspopulation. Die Abstoßung der CH-Bindungen in C_2H_6 schwächt also die CC-Bindung nur unwesentlich, während die Abstoßung der einsamen Elektronenpaare in N_2H_4 , H_2O_2 sowie F_2 eine erhebliche Schwächung der Bindung bewirkt. Diese Schwächung ist offenbar die Ursache für den Sprung in den σ -Bindungssinkrementen von C_2H_6 zu N_2H_4 (vgl. Tabelle 2). Dennoch sind einige Merkwürdigkeiten nicht ohne weiteres zu verstehen. Wieso ist die Schwächung der Bindung z. B. in N_2H_4 , H_2O_2 und F_2 etwa gleich, obwohl pro X-Atom die Zahl der einsamen Elektronenpaare 1, 2 und 3 beträgt? Das mag daran liegen, daß als Folge der „lone-pair“-Abstoßung der XX-Abstand von N_2H_4 zu F_2 zunimmt, was automatisch eine Verringerung der Abstoßung beim vergrößerten Abstand und zugleich eine Schwächung der unmittelbaren XX-Bindung bewirkt. Auch ändern sich die empirischen σ -Inkrementen in Tabelle 2 von NN über OO zu FF praktisch nicht, während die gesamten Überlappungspopulationen (Tabelle 3) in dieser Reihe deutlich abnehmen. Dies ist zum Teil wohl darauf zurückzuführen (wie schon in Abschnitt 4.3 beim Vergleich N_2/P_2 diskutiert), daß die Bindungsenergie nicht allein durch die Überlappungspopulation,

sondern auch durch das Ionisationspotential von X bestimmt wird. Dieses steigt von N zu F und kompensiert die Abnahme der Überlappungspopulation zum Teil. Es kann ferner eine Rolle spielen, daß die SCF-Näherung, auf der unsere Populationsanalysen basieren, in der Reihe $C_2H_6 \dots F_2$ zunehmend schlechter wird, d. h. daß Effekte der Elektronenkorrelation¹⁶¹ zunehmend wichtiger werden, die zu einer Bindungsverstärkung führen, welche sich nicht in den Populationsanalysen widerspiegeln.

Tabelle 3. Mullikensche XX-Überlappungspopulationen für X_2H_{2n} -Moleküle [a].

	C_2H_6	N_2H_4	H_2O_2	F_2
LMO der XX-Bindung	0.43	0.40	0.30	0.25
übrige MOs	-0.05	-0.23	-0.22	-0.21
gesamt	0.38	0.17	0.08	0.04
	Si_2H_6	P_2H_4	H_2S_2	Cl_2
LMO der XX-Bindung	0.46	0.41	0.36	0.31
übrige MOs	-0.06	-0.12	-0.16	-0.23
gesamt	0.40	0.29	0.20	0.08

[a] Vgl. Abb. 15.

Vergleichen wir nun die X_2H_{2n} -Moleküle der zweiten mit denen der dritten Periode! Die XX-Überlappungspopulationen für die lokalisierten MOs der XX-Bindungen sind in der Reihe Si_2H_6 , P_2H_4 , H_2S_2 , Cl_2 (Tabelle 3) nur wenig größer als in der Reihe $C_2H_6 \dots F_2$. Dagegen sind die Beiträge der übrigen lokalisierten MOs zur Gesamt-XX-Überlappungspopulation vor allem bei P_2H_4 und H_2S_2 deutlich verschieden von den entsprechenden Werten für N_2H_4 und H_2S_2 . Es zeigt sich hier wiederum, daß die Abstoßung der einsamen Elektronenpaare bei Elementen der höheren Perioden weniger ausmacht.

Die gesamten XX-Überlappungspopulationen lassen verständlich erscheinen, warum die σ -Inkremeante bei den Elementen der dritten Periode größer als bei denen der zweiten Periode sind – vor allem, was den Vergleich NN und OO mit PP und SS betrifft – obwohl im allgemeinen (vgl. Abb. 3 und 10) die Atome aus der zweiten Periode stärkere Bindungen bilden. Die Änderung der Überlappungspopulationen von H_2O_2 zu H_2S_2 ist so groß, daß die in entgegengesetzter Richtung wirkende Änderung der Ionisationspotentiale von O zu S den Trend nicht umkehren kann.

Interessanterweise ist (trotz der unterschiedlichen Bindungslängen) die NN- σ -Überlappungspopulation in N_2H_4 (0.17) fast gleich wie in N_2 (0.17), während sie in P_2H_4 (0.29) etwas größer als in P_2 (0.23) ist.

Trotz der erheblichen Schwächung der XX-Bindung für $X = N$ oder O durch die Abstoßung der einsamen Elektronenpaare sind die XX-Mehrachbindungen insgesamt stärker als für $X = P$, As oder S, Se (vgl. Abb. 10), was hauptsächlich daher führt, daß die Valenzelektronen bereits bei den isolierten Atomen aus der zweiten Periode fester als bei denen aus höheren Perioden gebunden sind (vgl. Abschnitt 4.3 und Abb. 1). Da die „lone-pair“-Abstoßung ganz zu den σ -Inkrementen gerechnet wird, ergeben sich die π -Inkrementen bei der zweiten Periode soviel größer als bei den höheren Perioden.

4.6. Vergleich von P_4 mit P_8 ; Ringspannung in Phosphorringen

In Anbetracht der unterschiedlichen σ - und π -Bindungsinkremente von N, O einerseits und P, S sowie As, Se etc. andererseits ist es nicht weiter verwunderlich, daß die stabilste Modifikation von Stickstoff und Sauerstoff aus N_2 -bzw. O_2 -Molekülen besteht, während Phosphor und Schwefel größere Moleküle (z. B. P_4 , S_8) mit nur Einfachbindungen bevorzugen. Überraschend ist dennoch die relative Stabilität des P_4 -Tetraeders, für das man, ähnlich wie für Tetrahedran, eine beträchtliche Ringspannung erwartet mag. Der Vergleich der Atomisierungsenergie von P_4 (284 kcal/mol) mit dem sechsfachen PP- σ -Inkrement ($6 \times 48 = 288$ kcal/mol) weist auf das Fehlen einer Spannungsenergie hin. Zum gleichen Schluß kommt man anhand von thermochemischen Daten für die isodesmische Reaktion $P_4 + 8 PH_3 \rightarrow 6 P_2H_4$, bei der die Zahl der PH-Bindungen und der PP-Bindungen erhalten bleibt. Auch das cyclische $(PH)_3$ weist nach Rechnungen von *Schoeller* und *Staemmler*^[98a] praktisch keine Spannungsenergie auf. Die entsprechende Spannungsenergie von Tetrahedran beträgt immerhin 122 kcal/mol^[97] und die von Cyclopropan 25 kcal/mol^[98b,c].

Es ist Vorsicht dabei geboten, aus dem Fehlen von Spannungsenergie auf das Fehlen von Ringspannung zu schließen, da die Referenzenergie der PP-Einfachbindung in P_2H_4 ja auch schon (durch Abstoßung der einsamen Elektronenpaare) geschwächt ist, auch wenn die gleiche Abstoßung ebenfalls in P_4 sowie in $(PH)_3$ vorhanden ist. Auffällig erscheint, daß ein kubisches P_8 -Molekül nicht bekannt ist; auch in diesem gäbe es nur PP-Einfachbindungen, und die Valenzwinkel wären sehr nahe dem für P optimalen Wert von 92–94°, der eigentlich noch günstiger als ein Tetraederwinkel sein sollte.

Einigen Aufschluß geben ab-initio-Pseudopotentialrechnungen^[99,100] zum Vergleich der Moleküle X_2 , X_4 , X_8 mit $X = N$, P, As. Wie zu erwarten, erweist sich ein hypothetisches N_4 als energetisch sehr viel ungünstiger gegenüber $2 N_2$ (um mehr als 200 kcal/mol), während P_4 je nach Rechenaufwand entweder energetisch dicht bei $2 P_2$ oder deutlich darunter liegt, As_4 immer deutlich unter $2 As_2$. Im Falle von P_4 ist die Mitberücksichtigung von d-AOs entscheidend, um P_4 gegenüber $2 P_2$ zu stabilisieren, wobei die relative Energieerniedrigung nur ca. 30 kcal/mol beträgt, bei einer d-AO-Population von 0.10 in P_4 und 0.06 in P_2 (sehr ähnliche Werte findet man für N_2/N_4 und As_2/As_4). Die d-AOs spielen also eine deutlich geringere Rolle als bei den hypervalenten Phosphorverbindungen (vgl. die Abschnitte 5 und 6), sind aber doch nicht unwichtig. Der in einer älteren Arbeit^[101a] gezogene Schluß, man könne das PE-Spektrum von P_4 auch ohne d-AOs gut reproduzieren, folglich spielten die d-AOs keine Rolle, war also sicherlich voreilig.

Eine Rechnung ohne d-AOs ergibt das kubische P_8 um ca. 10 kcal/mol stabiler als $2 P_4$. *Trinquier* et al.^[99] konnten eine Rechnung an P_8 mit d-AOs nicht durchführen, aber sie argumentieren überzeugend, daß der Beitrag der d-AOs beim kubischen P_8 wesentlich geringer als beim tetraedrischen P_4 sein sollte, so daß mit d-AOs P_8 gegenüber $2 P_4$ nicht stabil ist. Diese Autoren machen auch plausibel, daß

parallele PP-Bindungen sich abstoßen und diese Abstoßung mehr ausmacht als die Ringspannung in P_4 .

Auch wenn man bisher die genaue relative energetische Lage von P_8 und $2 P_4$ nicht kennt, so kann man sich durch Symmetriebetrachtungen nach Art der Woodward-Hoffmann-Regeln klar machen, daß die Reaktion $P_8 \rightarrow 2 P_4$ thermisch verboten ist^[101b]. Folglich sollte sich P_8 , selbst wenn es nur metastabil ist, nicht in $2 P_4$ umlagern, jedenfalls nicht unimolekular. Wahrscheinlicher erscheint eine Polymerisation zu schwarzem Phosphor, wobei nur wenige Bindungen zu „springen“ und die Valenzwinkel sich nur geringfügig zu erweitern hätten. Die Möglichkeit einer solchen Polymerisation ist bisher ebensowenig theoretisch untersucht worden, wie geklärt ist, ob würfelförmiges P_8 zumindest ein lokales Minimum der Potentialhyperfläche des P_8 -Systems darstellt.

Im schwarzen Phosphor liegen ebenfalls nur PP-Einfachbindungen bei offenbar optimalen Valenzwinkeln und ohne sich störende parallele PP-Bindungen vor. Vermutlich gibt es aber noch einen metallischen (delokalisierten) Bindungsanteil, der bewirkt, daß die Kohäsionsenergie pro PP-Bindung mit 53 kcal/mol deutlich größer als das PP- σ -Inkrement (48 kcal/mol) ist.

4.7. SiC- und SiO-Doppelbindungen

Die SiC-Doppelbindung ähnelt der SiO-Doppelbindung insofern, als sie energetisch weniger günstig ist als zwei SiC-Einfachbindungen. Aus den Bindungssinkrementen erhält man etwa 78 kcal/mol für die Dimerisierungsenergie von H_2SiCH_2 bezüglich des cyclischen Dimers (mit einem $SiCSiC$ -Ring), wenn man eine Spannungsenergie vernachlässigt, die kaum ins Gewicht fallen sollte. *Ahrlrichs* und *Heinzmann*^[102] erhielten aus einer ab-initio-Rechnung eine Reaktionsenergie von etwa 76 kcal/mol für diesen Prozeß und – was noch interessanter sein mag – eine Barriere von nur etwa 4 kcal/mol, die ein Hinweis darauf ist, daß die thermische Dimerisierung anders als im Falle des Ethens nicht mehr symmetrie-verboten ist.

Die SiC-Bindung ist ausgesprochen polar, aber die SiO-Bindung z. B. im Oxosilan H_2SiO ist natürlich noch polarer und zwar derart, daß eine Beschreibung durch eine semipolare Bindung $H_2Si^{\oplus}—O^{\ominus}$ der Realität fast noch näher kommt als die traditionelle Formulierung mit einer Doppelbindung $H_2Si=O$ ^[103]. Diese Bindung hat tatsächlich einige Ähnlichkeiten mit der echten semipolaren Bindung wie in $H_3P^{\oplus}—O^{\ominus}$. Man findet in H_2SiO sogar eine ähnlich große d-AO-Population am Silicium wie in H_3PO ^[104a] am Phosphor (0.2 bzw. 0.3 Elektronen).

5. Moleküle, die scheinbar die Oktettregel nicht befolgen

5.1. Hybride mit d-Beteiligung oder Mehrzentrenbindungen?

Ein bedeutungsvoller Unterschied in der Chemie der Elemente der zweiten und der höheren Perioden ist das Auftreten von Verbindungen, die scheinbar die Oktettregel nicht befolgen, wie z. B. SiF_6 , XeF_2 , XeF_6 etc.

Zur Erklärung der Bindung in derartigen Molekülen gibt es zwei Hypothesen^[104b]:

- Beteiligung von d-AOs, die z. B. zu sp^3d^2 -Hybriden führen^[29, 55];
- Bildung von Dreizentren-Vierelektronen-Bindungen ohne nennenswerte d-AO-Beteiligung^[105].

Das Zustandekommen einer Dreizentren-Vierelektronen-Bindung ist im unteren Teil von Abbildung 16 erläutert. Beispielsweise kann man bei XeF_2 aus den p-Valenz-AOs des Xe-Atoms und der beiden F-Atome drei Linear-kombinationen bilden, von denen eine (σ_b) bindend, eine (σ_n) nichtbindend und eine (σ_a) antibindend ist (das gestrichelte $d\sigma$ -AO bei σ_n soll hierbei ignoriert werden). Vier Elektronen (zwei von Xe und je eines von den beiden F) besetzen dann die MOs σ_b und σ_n , so daß insgesamt Bindung resultiert^[106].

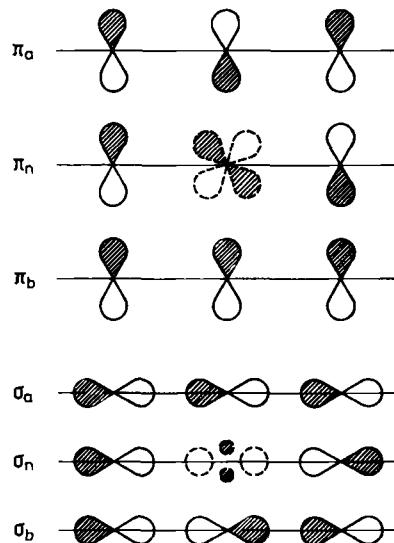


Abb. 16. MOs für eine Dreizentren-Vierelektronen- σ -Bindung (unterer Teil des Bildes) und für die Rückbindung (oberer Teil des Bildes). Die d-AOs, die für diese Bindung nicht unbedingt erforderlich sind, sie aber verstärken können, sind gestrichelt.

Das Analogon dieser Dreizentren-Vierelektronen-Bindung in der VB-Theorie wäre die Mesomerie zwischen zwei ionogenen Grenzstrukturen



Diese Schreibweise macht (ebenso wie das MO-Bild) deutlich, daß jedes der F-Atome etwa eine halbe negative Ladung trägt, und daß jede XeF -Bindung einen kovalenten und einen ionischen Anteil hat. Für derartige Bindungen ist es günstig^[106, 107], wenn das Zentralatom (hier Xe) ein kleines Ionisationspotential hat und das Außenatom (hier F) möglichst elektronegativ ist.

Wenn d-AOs des Zentralatoms für die Bindung zur Verfügung stehen, so kann das MO σ_n auch bindend werden, wodurch insgesamt die Bindung stabilisiert wird. Im hypothetischen Fall, daß p- und d-Valenz-AOs von Xe gleich besetzt wären, könnte man von pd-Hybridien sprechen.

5.2. Vergleich von NH_3F_2 mit PH_3F_2

Es ist aufschlußreich, das hypothetische Molekül NH_3F_2 mit dem existenten^[108] Molekül FPH_3F zu vergleichen, um das unterschiedliche Verhalten von N und P als repräsentative Atome aus der zweiten Periode bzw. aus höheren Perioden verstehen zu lernen^[109].

Wir können jedes der beiden Moleküle formal aus einem planaren Fragment XH_3 und zwei F-Atomen so aufbauen, daß das π -artige einsame Elektronenpaar von XH_3 (ähnlich wie das p-AO von Xe) mit den beiden p-AOs der F-Atome eine Dreizentren-Vierelektronen-Bindung bildet. Wenn unsere Vorstellung von der Rolle des Ionisationspotentials des zentralen Atoms richtig ist, können wir erwarten, daß in beiden Molekülen eine FXF-Bindung entsteht, da sowohl das planare PH_3 als auch das planare NH_3 Ionisationspotentiale haben (9.9 bzw. 10.9 eV), die niedriger sind als z. B. das von Xe (12.10 eV). In der Tat finden wir, daß in der symmetrischen D_{3h} -Konfiguration (vgl. Abb. 17) sowohl PH_3F_2 als auch NH_3F_2 stabil sind bezüglich der planaren XH_3 -Spezies und eines F_2 -Moleküls^[109].

Für NH_3F_2 beträgt die Stabilisierung allerdings nur wenige kcal/mol, für PH_3F_2 dagegen ungefähr 170 kcal/mol. Dabei ist der Beitrag der d-AOs am X-Atom zur Bindungsenergie schon mitberücksichtigt (bei NH_3F_2 ca. 7 kcal/mol, bei PH_3F_2 dagegen ca. 40 kcal/mol).

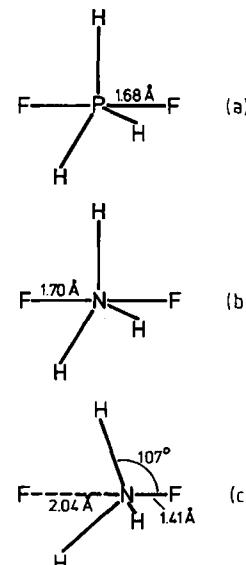


Abb. 17. Geometrische Strukturen von PH_3F_2 und NH_3F_2 : (a) und (b) in D_{3h} -Symmetrie, (c) Symmetrie-Erniedrigung nach C_{3v} .

In dieser Hinsicht besteht zwar ein deutlicher quantitativer, aber noch kein qualitativer Unterschied zwischen NH_3F_2 und PH_3F_2 . Qualitativ verschieden verhalten sich die beiden Moleküle jedoch bezüglich einer Symmetrieerhöhung von D_{3h} nach C_{3v} (vgl. Abb. 17). Während die Potentialhyperfläche von PH_3F_2 tatsächlich ihr Minimum für D_{3h} -Symmetrie hat, nimmt die Energie von NH_3F_2 ab, wenn sich die Symmetrie nach C_{3v} erniedrigt. Die stabilste C_{3v} -Struktur entspricht im wesentlichen einem Ionenpaar $H_3NF^\oplus \cdots F^\ominus$ ^[110]. Für den NF-Abstand und den HNF-Bindungswinkel im NH_3F^\oplus -Teil ergibt die Rechnung 1.41 \AA und 107° , für den anderen NF-Abstand 2.06 \AA . Die

NF-Bindungen in der optimalen D_{3h} -Struktur erweisen sich mit 1.70 Å als ungewöhnlich lang, viel zu lang für kovalente NF-Bindungen, weshalb die Bindungen nur sehr schwach sein können. Deshalb ist es so viel günstiger, wenn nur ein F-Atom kovalent (in normalem Abstand) gebunden ist, und wenn dafür das andere F-Atom weiter entfernt bleibt. Um das Stickstoffatom ist nicht genug Platz für fünf nächste Nachbarn, in der Umgebung des Phosphoratoms hingegen durchaus^[111a].

Was die Population der d-AOs betrifft, so ist diese (vgl. Tabelle 4) in H_3NF_2 (D_{3h} -Struktur) mit 0.05 Elektronen ähnlich gering wie in anderen „normalvalenten“ Verbindungen; in H_3PF_2 erreicht sie immerhin 0.27 Elektronen. Dies ist viel weniger als das Paulingsche sp^3d -Hybridisierungsmodell verlangt, nämlich die Besetzung mit einem ganzen d-Elektron. Das Rundlesche Modell einer elektronenreichen Mehrzentrenbindung kommt der Realität sicherlich näher^[111b].

Tabelle 4. Mullikensche „gross“-Populationen der d-AOs in analogen Molekülen mit Atomen aus der zweiten oder dritten Periode [a].

	H_3N	H_3NF_2	H_3NO	H_2NOH		
an N	0.01	0.05	0.08	0.05		
an F, O		0.02	0.05	0.05		
	H_3P	H_3PF_2	H_3PO	H_2POH	H_2PF	H_2FPO
an P	0.08	0.27	0.30	0.15	0.13	0.36
an F [b], O		0.02	0.05	0.01		0.05
	H_2S	H_2SO	$HSOH$	$HCIO$		
an S, Cl	0.05	0.26	0.11	0.08		
an O		0.05	0.01	0.03		

[a] Vgl. [104a, 109]; [b] nur axiale F-Atome.

5.3. Rückbindung

Im oberen Teil von Abbildung 16 sind auch die MOs angegeben, die man als Linearkombinationen aus den zur Molekülachse senkrechten p-AOs bilden kann. Da alle drei π -AOs (in jeder der beiden Richtungen) voll besetzt sind, mit anderen Worten, da alle drei MOs π_b , π_n und π_a jeweils voll besetzt sind, resultiert insgesamt keine Bindung, sondern eher eine Abstoßung. Wenn sich dagegen am Zentralatom ein d-AO beteiligen kann, welches das MO π_n bindend macht, ist insgesamt eine bindende Wechselwirkung möglich. Da in der σ -Bindung Ladung vom Zentralatom auf die Außenatome übertragen wird, im π -MO aber (bei d-AO-Beteiligung) in entgegengesetzter Richtung, spricht man von Rückbindung.

Die Rückbindung ist in PH_3F_2 relativ schwach, entsprechend einer Population des $d\pi$ -AOs von 0.05; sie ist wesentlich stärker in PF_5 , wo die $d\pi$ -AO-Population 0.40 beträgt^[112]. Weil die σ -Bindungen in PF_5 soviel Ladung vom P-Atom abziehen, wird die Rückbindung besonders effektiv. Die Population von $d\sigma$ ist dagegen kaum größer als in PH_3F_2 (0.24 gegenüber 0.22 Elektronen).

Zur Beantwortung der Frage, ob das Paulingsche Modell der Wirklichkeit gerecht wird, darf man nur die Population von $d\sigma$ heranziehen. Die Population von $d\pi$ und damit das Vorliegen von Rückbindung ist im Paulingschen

Modell sozusagen gar nicht vorgesehen. Die Annahme von sp^3d -Hybriden ist also nicht einmal bei PF_5 eine annähernd korrekte Beschreibung, und man sollte auch im Chemieunterricht dem Rundleschen Modell den Vorzug geben, wonach in PF_5 drei äquatoriale Zweizentren-Zweielektronen-Bindungen^[113] und eine axiale Dreizentren-Vierelektronen-Bindung vorliegen, mit nicht unerheblicher Stabilisierung durch eine π -artige Rückbindung.

5.4. PH_5 und SH_4

Anders als PH_3F_2 ^[108] ist die Stammverbindung PH_5 , bisher experimentell nicht bekannt; sie ist jedoch durch quantenchemische Rechnungen gut untersucht worden^[114, 115]. In der D_{3h} -Struktur ist PH_5 ein Minimum der Potentialhyperfläche mit einer hinreichend hohen Barriere gegen den Zerfall in PH_3 und H_2 . Es sollte also zumindest metastabil sein. PH_5 ist ein ausgeprägt nichtstarres Molekül, die Barriere für die Pseudorotation (ca. 2 kcal/mol) ist von der gleichen Größenordnung wie die Nullpunktsenergie der Schwingung, die die Pseudorotation initiiert. Das hat wahrscheinlich zur Folge, daß die fünf H-Atome dynamisch gleichwertig sind – wie das wohl auch für CH_5^+ gilt^[116], das eine ganz andere Gleichgewichtsstruktur hat.

Eine Merkwürdigkeit der Potentialfläche für die Reaktion $PH_5 \rightarrow PH_3 + H_2$ besteht darin, daß die Übergangszustände für einen konzertierten Prozeß und für eine zwitterionische Zwischenstufe $H_4P^+ \dots H^-$ ^[115] sich energetisch kaum unterscheiden und auch durch keine signifikante zusätzliche Barriere getrennt sind.

Ebenfalls vom Experiment her nicht bekannt ist das Molekül SH_4 . Auch dieses Molekül ist bezüglich des Zerfalls in SH_2 und H_2 metastabil, d. h. es liegt nur ein lokales Minimum der Potentialhyperfläche vor. Die Gleichgewichtsstruktur hat aber – wie erste quantenchemische Rechnungen ergaben^[117] – nicht C_{2v} -Symmetrie wie SF_4 , sondern ist eine flache quadratische Pyramide mit C_{4v} -Symmetrie und $r(SH) = 1.40$ Å, $\angle HSH = 155^\circ$ ^[118-120].

5.5. Lokalisierbarkeit von hypervalenten Bindungen

Auf den ersten Blick besteht ein wesentlicher Unterschied zwischen dem Paulingschen^[55] und dem Rundleschen Modell^[105] darin, daß nach Pauling sämtliche XR-Bindungen, etwa in SF_6 , lokalisierte Zweielektronen-Zweizentren-Bindungen sind, daß dagegen nach Rundle nur eine Beschreibung durch Mehrzentrenbindungen möglich ist. Die Hundsche Lokalisierungsbedingung^[62] ist in der Tat nur erfüllt, wenn vom Zentralatom S nicht nur s- und p-, sondern auch d-Valenz-AOs an den Bindungen beteiligt sind.

Führt man zum Beispiel eine ab-initio-MO-Rechnung durch und versucht anschließend die kanonischen MOs durch eine unitäre Transformation nach Boys^[65] zu lokalisieren, so stellt man fest, daß die neuen MOs erstaunlich gut in je einer Bindung lokalisiert sind, obwohl die Besetzung der d-AOs wesentlich geringer ist, als einer sp^3d^2 - (oder sp^3d -) Hybridisierung entsprechen würde. Wir beobachten hier etwas Ähnliches wie bereits in Abschnitt 3.3 bei den „normalvalenten“ Hybriden MgH_2 , AlH_3 , SiH_4 , nämlich einen deutlichen „Hybridisierungsdefekt“ (hier

weniger d-Population), aber nur einen geringen „Lokalisierungsdefekt“. Die Erklärung dafür bietet – in ähnlicher Weise wie in Abschnitt 3.3 diskutiert – die starke Polarität der XR-Bindungen, d. h. eine erhebliche Ladungsübertragung von X nach R. Die lokalisierten MOs der XR-Bindungen sind weitgehend an den Liganden lokalisiert. Die Hundsche Lokalisierungsbedingung gilt aber streng nur für echte kovalente Bindungen. Anders als *Pauling* vermutete, braucht man die d-Valenz-AOs gar nicht, um recht gut lokalisierte XR-Bindungen zu erreichen.

6. Semipolare Bindungen versus Hypervalenz durch Mehrfachbindungen

6.1. Vergleich von H_3NO mit H_3PO

Wenn man die Möglichkeit ausschließt, daß sich d-AOs von N oder P an der XO-Bindung in H_3XO beteiligen, muß man die Bindung als semipolar formulieren, d. h. als $H_3X^\oplus-O^\ominus$, wobei ein ganzes Elektron von X zu O übertragen wird.

Unter Beteiligung von d-AOs an X ist eine Rückbindung möglich, die Ladung von O zu X transferieren und dabei die Bindung zugleich fester und weniger polar machen sollte. Im Falle, daß ein ganzes d-AO an X besetzt sein sollte, könnte man versucht sein, eine Doppelbindung gemäß $H_3X=O$ zu formulieren. Selbst in diesem hypothetischen Fall wäre das aber keine glückliche Formulierung^[66, 125], da hier sicherlich nicht (wie etwa bei $H_2C=O$) eine σ - und eine π -Bindung vorliegen würde, sondern eine σ -Bindung und zwei halbe, zueinander senkrechte π -Bindungen. Es wäre dann zutreffender, von einer partiellen Dreifachbindung als von einer Doppelbindung zu sprechen.

Die Ergebnisse der Populationsanalyse in Tabelle 4 lassen allerdings erkennen, daß die d-AO-Population in H_3NO sehr klein ist, daß sie aber auch in H_3PO nur 0.30 Elektronen beträgt, daß wir also weit von dem soeben diskutierten hypothetischen Fall einer „Quasi-Doppelbindung“ entfernt sind.

Daß ein Molekül H_3NO existieren sollte, ein Molekül H_3NF_2 hingegen nicht, kann man damit erklären, daß um ein N-Atom Platz für vier, nicht aber für fünf Liganden ist (das tautomere H_2NOH ist jedoch noch stabiler als H_3NO , weshalb vermutlich H_3NO bisher nicht beobachtet wurde, im Gegensatz zu substituierten Aminoxiden wie R_3NO oder F_3NO).

Aus dem Vergleich von H_3NO mit H_3PO geht hervor, daß die NO-Bindung in H_3NO (1.38 Å) etwa die Länge einer typischen NO-Einfachbindung hat, während die PO-Bindung in H_3PO (1.47 Å) deutlich kürzer als eine echte PO-Einfachbindung (z. B. eine Brückenbindung in P_4O_{10} : 1.63 Å) ist und daher als Doppelbindung in Frage kommt. Aus einer Rechnung ohne d-AOs erhält man eine PO-Bindungslänge von 1.60 Å, d. h. eine Einfachbindung, was die Bedeutung der d-AOs (trotz ihrer relativ kleinen Population) hervorhebt. Gegen das Vorliegen einer Doppelbindung (oder besser einer partiellen Dreifachbindung) spricht auch die Polarität der Bindung: Eine effektive Ladung von +1.33 am P-Atom und von -0.97 am O-Atom ist mit einer semipolaren Bindung besser in Einklang zu bringen als mit einer Doppelbindung (vgl. Tabelle 5).

Tabelle 5. Effektive Ladungen (nach *Mulliken*) in analogen Molekülen mit Atomen aus der zweiten oder dritten Periode [a].

	H_3N	$H_3NF_2(D_{3h})$	H_3NO	H_2NOH		
N	+0.16	+0.75		+0.39	+0.08	
O				-0.76	-0.48	
F		-0.65				
	H_3P	H_3PF_2	H_3PO	H_2POH	H_2PF	H_2FPO
P	+0.34	+1.49		+1.33	+0.58	+0.76 +1.82
O				-0.97	-0.56	-1.01
F		-0.56			-0.60	-0.60
	H_2S	H_2SO	$HSOH$	$HClO$		
S, Cl	+0.05	+1.05		+0.28	+0.43	
O		-0.92		-0.44	-0.57	

[a] Aus Rechnungen mit d-AOs [104a, 109].

Die Mullikenschen Überlappungspopulationen (Tabelle 6), vor allem der Vergleich von H_3NO und H_3PO mit ihren Isomeren H_2NOH und H_2POH , weisen darauf hin, daß in H_3NO eine XO-Bindung vorliegt, die schwächer als eine Einfachbindung ist, in H_3PO dagegen eine XO-Bindung, die deutlich stärker als eine Einfachbindung ist. Die Anwendung der Ahlrichs-Heinzmannschen Populationsanalyse^[60], die hier weniger basisabhängig ist, zeigt die gleichen Trends^[109].

Tabelle 6. Mullikensche Überlappungspopulationen für analoge Moleküle mit Atomen aus der zweiten oder dritten Periode [109].

	H_2NOH	H_3NO	H_2POH	H_3PO	$HSOH$	H_2SO	$HClO$
ohne d-AOs	XO 0.54		-0.01 0.20	0.19	0.17	-0.03	-0.16
	XH 0.74		0.73 0.61	0.63	0.54	0.55	0.62
mit d-AOs	XO 0.60		0.35 0.35	0.71	0.31	0.47	0.11
	XH 0.74		0.79 0.64	0.75	0.65	0.63	0.69

In Tabelle 7 findet man die Bindungsenergien verschiedener XO-Bindungen, sowohl aus quantenchemischen Rechnungen^[104a] als auch aus thermochemischen Daten^[121-124]. Die NO- und SO-Bindungsenergien sind nur wenig größer als die entsprechenden σ -Inkремente (Tabelle 2), die semipolare PO-Bindung hat jedoch die Stärke einer doppelten bis dreifachen Bindung.

Nimmt man alle Kriterien zusammen, so ergibt sich, daß in H_3PO eine semipolare PO-Bindung vorliegt, die durch etwas Rückbindung so sehr verstärkt ist, daß sie sich in

Tabelle 7. Bindungsenergien für semipolare XO-Bindungen (in kcal/mol).

A) berechnet [104a]

H_3NO : 53	H_3PO :	111	H_2SO :	59
	H_2FPO :	127	$HClO$:	-1 [a]

B) empirisch [121-124]

F_3NO : 66	F_3PO :	129		
	$(CH_3)_3PO$:	139	$(CH_3)_2SO$:	87
	$(C_2H_5)_3PO$:	148		
	Cl_3PO :	122		

[a] $HClO$ ist bezüglich $HCl + O(^3P)$ nicht gebunden, aber es stellt ein lokales Minimum der Potentialhyperfläche dar.

mancher Hinsicht wie eine Doppelbindung (oder eine partielle Dreifachbindung) verhält.

6.2. Bindungsverstärkung durch Fluor- oder Alkylsubstitution

Man beobachtet eine starke Variation der Eigenschaften für die gleiche Art von Bindungen in Abhängigkeit von den Substituenten. Was die Stabilisierung durch Substitution betrifft, so stellen wir fest, daß die Mechanismen für Alkylsubstitution und Fluorsubstitution deutlich verschieden sind. Die Stabilisierung durch Methylgruppen besteht zum Teil in einer Stabilisierung der positiven Ladung und zum Teil in einer Destabilisierung der unprotonierten Base als Folge sterischer Behinderung der Substituenten^[125]. Um das einsame Elektronenpaar so zu präparieren, daß es ein Proton anlagert (oder eine semipolare Bindung bildet), müssen die RPR-Winkel nur wenig aufgeweitet werden, zumindest in viel geringerem Maße als die HPH-Winkel in H₃PO. Die PO-Bindung als solche wird nicht stark beeinflußt^[104a].

Fluorsubstitution führt andererseits zu einer Verringerung der Elektronendichte an P (oder N oder S), erniedrigt die Energie der d-AOs und verstärkt die Rückbindung. Dies festigt die PO-Bindung und verringert ihre Länge. Dieser Effekt führt zu einer beträchtlichen Rückbindung sogar in F₃NO, wo die NO-Bindung die ungewöhnlich geringe Länge von 1.16 Å hat^[126].

6.3. Ylide

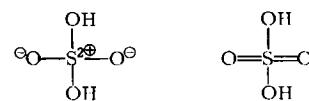
Von Interesse ist auch die Analogie der Phosphanoxide wie H₃PO zu den Yliden wie dem Methylenphosphoran H₃PCH₂, das theoretisch von *Lischka*^[127] untersucht wurde. In H₃PCH₂ ist die PC-Bindung im wesentlichen semipolar mit etwas Rückbindung. Bemerkenswert ist die nahezu freie Rotation der CH₂-Gruppe bezüglich der PH₃-Gruppe^[127].

Wenn man CH₂ durch BH₃ ersetzt, ist kein zweifach besetztes AO für Rückbindung verfügbar, und es kann nur eine semipolare Bindung gebildet werden. Man erhält dann eine sehr geringe XB-Bindungsenergie, die überraschenderweise für die NB-Bindung (27 kcal/mol) größer ist als für die PB-Bindung (17 kcal/mol)^[128].

Zu den Yliden gehört im Prinzip auch F₄SCH₂, obwohl die Autoren, die über diese Verbindung erstmals berichteten^[23], die Formulierung mit einer Doppelbindung bevorzugen. Argumente dafür sind zum einen der kurze SC-Abstand, zum anderen die hohe Rotationsbarriere. Eine quantenchemische Rechnung, die die Frage nach der Art der Bindung in diesem Fall endgültig klären könnte, steht noch aus. Es ist aber zu erwarten, daß die Rückbindung hier besonders ausgeprägt ist. Da Rückbindung nur senkrecht zur CH₂-Ebene möglich ist, liegen vermutlich eine σ - und eine π -Bindung vor, ähnlich wie in dem π -Elektronensystem der Organischen Chemie, aber auch in den einfachen Yliden wie H₃PCH₂, anders als in F₄SO oder in H₃PO, wo zwei zueinander senkrechte π -Bindungen möglich sind (partielle Dreifachbindung!).

6.4. Mehrere semipolare XO-Bindungen am selben X-Atom

Wie man die Bindungsverhältnisse in vielen elektronenreichen Fluoriden zumindest qualitativ dadurch beschreiben kann, daß man Dreizentren-FXF-Bindungen an normalvalente Moleküle anfügt^[129], so können wir in ähnlicher Weise semipolare XO-Bindungen an normalvalente Verbindungen anfügen. Moleküle wie HClO, H₂SO, H₃PO sind in der Tat von diesem Typ. Man kann auch eine weitere semipolare XO-Bindung hinzufügen und so zu HClO₂ oder H₂SO₂ gelangen, oder man kann von OH-substituierten Molekülen wie HOCl ausgehen und HOClO, HOClO₂ bzw. (HO)₂SO, (HO)₂SO₂, (HO)₃PO erhalten. Viele wichtige Verbindungen der Anorganischen Chemie lassen sich in dieser formalen Weise aufbauen. Deshalb ist das Verständnis der semipolaren XO-Bindung nicht nur nützlich für so „exotische“ Verbindungen wie die Phosphanoxide, sondern auch für das Verständnis der elektronischen Struktur der bekanntesten Säuren H₂SO₄ und H₃PO₄ sowie ihrer Salze. Wird die Schwefelsäure durch die erste oder die zweite der beiden folgenden Formeln besser repräsentiert?



Nach quantenchemischen Studien^[130] scheint die erste (semipolare) Struktur der Wirklichkeit näher zu kommen. Die Rückbindung, die hierbei den semipolaren Bindungen überlagert ist, läßt sich weniger gut in einer Valenzstrichformel darstellen.

Weiterhin stellen sich die Fragen: Warum sind HNO₃, NO₃[⊖] oder CO₃^{2⊖} monomer, aber PO₃^{2⊖} oder SiO₃^{2⊖} polymer oder zumindest oligomer, und warum existieren die Orthoanionen NO₃^{3⊖} und CO₄^{4⊖} nicht?

In NO₃^{2⊖} oder CO₃^{2⊖} sind die π -Bindungen ziemlich stark und führen zu einer signifikanten Resonanzstabilisierung. Im monomeren PO₃^{2⊖} oder SiO₃^{2⊖} sind die π -Bindungen und die Resonanz schwächer; Strukturen mit nur σ -Bindungen haben eine niedrigere Energie, besonders da durch Rückbindung (die bei den Elementen der zweiten Periode praktisch nicht möglich ist) und Madelung-Terme eine weitere Stabilisierung erreicht wird.

Eine Besonderheit der Oxosäuren des Phosphors besteht darin, daß z. B. in H₃PO₃ ein H an P und nicht an O gebunden ist (analog H₂SO₃). In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß nach quantenchemischen Rechnungen H₃PO und H₂POH nahezu die gleiche Energie haben, während HSOH deutlich stabiler als H₂SO ist^[104a].

Eine andere interessante Tatsache ist, daß – obwohl Elektronenüberschüßfluoride oft ungleichwertige Sätze von Fluorosubstituenten enthalten – die O-Atome in elektronenreichen Oxiden wie SO₂ und SO₃ immer äquivalent sind. In SO₂ sind die SO-Bindungen so stark, daß isovalente Hybridisierung stattfindet, und daß der OSO-Winkel ca. 120° beträgt (wie für sp²-Hybridisierung erforderlich), während H₂S oder SF₂ Bindungswinkel von ca. 90° haben.

7. Schlußfolgerungen und Ausblick

Die chemische Bindung ist ein komplexes Phänomen, das sich allen Versuchen einer einfachen Beschreibung entzieht. So ist die hier erörterte Unterscheidung der Bindungen von „leichten“ und „schweren“ Hauptgruppenelementen auch nur eine Annäherung an die wirklichen Verhältnisse. Man darf deshalb die zentrale Aussage nicht zu wörtlich nehmen, daß die Unterschiede der beiden Klassen von Elementen auf der verschiedenen relativen räumlichen Lage der p-Valenz-AOs inbezug auf die s-Valenz-AOs beruhen. Denn je tiefer man in Details einzudringen versucht, um so mehr verwischen sich die Unterschiede wieder, und man stößt auf Widersprüche wie etwa den, daß die Unterschiede der Hybridisierungen in H_2O und in H_2S viel geringer sind als man nach den verschiedenen Valenzwinkeln erwarten sollte.

Dabei haben wir uns hier nicht einmal um den eigentlichen physikalischen Mechanismus der chemischen Bindung gekümmert, sondern nur unterstellt, daß chemische Bindung hauptsächlich mit der Überlappung von Atomorbitalen zusammenhängt. Eine strenge Analyse^[57, 64, 131–133] würde alles noch verwickelter machen.

Mit einigem Vorbehalt können wir aber doch sagen, daß sich die Unterschiede im chemischen Verhalten der Hauptgruppenelemente der zweiten und der höheren Perioden erklären lassen. Es ist sicherlich nicht abwegig zu behaupten, daß die Elemente der höheren Perioden sich eher normal verhalten und die der zweiten Periode die Ausnahme darstellen – einerseits, was ihre starke Neigung zur Hybridisierung betrifft, andererseits wegen der Stärke der von ihnen gebildeten Mehrfachbindungen.

Die Hybridisierung ist in der zweiten Periode sehr effektiv, weil sich die Radialfaktoren der s- und p-Valenz-AOs stark überlappen (anders als in den höheren Perioden). Daß von der isovalenten Hybridisierung, die die Wertigkeit nicht erhöht, Gebrauch gemacht wird, obwohl sie Promotionsenergie kostet, ist nur zum Teil in der Verstärkung der Bindungen (wegen der besseren Überlappung der Hybrid-AOs) begründet, in erheblichem Maße auch in der Möglichkeit, durch Hybridisierung die Abstoßung freier Elektronenpaare zu vermindern. Für das Zustandekommen der Valenzwinkel sind beide Effekte wichtig.

Die Schwäche von σ -Bindungen bei den Elementen der zweiten Periode ist weitgehend eine Folge der Abstoßung der einsamen Elektronenpaare. Diese Abstoßung wird bei den σ -Inkrementen mitgerechnet. Die Stärke der π -Bindungen beruht auf einem Zusammenwirken mehrerer Effekte. Nicht unwichtig für die Größe der π -Inkrementen ist, daß die Abstoßung der einsamen Elektronenpaare ganz in die σ -Inkremepte eingeht.

Was die Natur der Bindungen in Molekülen betrifft, die die Oktettregel nicht zu befolgen scheinen, so ist einiger Einblick aus ab-initio-Rechnungen gewonnen worden. Das Rundlesche Modell^[105], in dem Dreizentren-Vierelektronen- oder andere Elektronenüberschuß-Bindungen die entscheidende Rolle spielen, kommt der tatsächlichen Situation näher als das Paulingsche Modell^[29, 55], in dem z. B. sp^3d^n -Hybride angenommen werden. Obwohl d-artige AOs sehr wichtig sind als Polarisationsfunktionen, um hypervalente Moleküle sogar qualitativ richtig zu beschreiben, ist ihre Population im allgemeinen viel kleiner als das

Hybridisierungsmodell verlangen würde, und die d-AOs sind zu einem großen Teil an etwas komplizierteren Mehrzentrenbindungen, besonders an Rückbindung beteiligt. Die XO -Bindung, nicht nur in den Phosphanoxiden oder Sulfoxiden, sondern auch in den meisten Oxosäuren wie H_2SO_4 und ihren Anionen, muß als semipolar angesehen werden, soweit es die Ladungsverteilung betrifft. Obwohl die d-AOs einen starken stabilisierenden Effekt haben, gibt es keine Anhaltspunkte für eine Formulierung mit Doppelbindungen, wie sie in der Frühzeit der Chemie üblich war, bevor die Oktettregel bekannt wurde^[134]. Eine „Valenzaufweitung“, die es rechtfertigen würde, z. B. für das S-Atom in SF_6 oder in H_2SO_4 sechs Valenzstriche zu formulieren, findet tatsächlich nicht statt.

Die Theoretische Chemie hat mehrere Aufgaben, zu denen es unter anderem gehört, ein qualitatives Verständnis der chemischen Bindung zu vermitteln, wie es in diesem Fortschrittsbericht versucht wurde. Sie ist aber auch imstande, bei einzelnen Molekülen quantitative Aussagen über deren Struktur und Eigenschaften zu machen, was vor allem dann von Interesse ist, wenn die fraglichen Moleküle noch nicht bekannt sind. Insbesondere bei kleinen Molekülen ist es heute bereits einfacher, durch eine quantenchemische Rechnung herauszufinden, ob sie stabil oder zumindest metastabil sind und welche Struktur sie haben. Einige Beispiele für solche unbekannten Moleküle wie H_3PO , H_2SO , PH_5 , P_8 wurden in diesem Bericht diskutiert. Gerade bei den Verbindungen der höheren Hauptgruppenelemente, wo man aus dem Experiment noch nicht viel Erfahrung hat und wo man von der Intuition im Stich gelassen wird, sind ab-initio-Rechnungen oft hilfreich. Was etwa die Gleichgewichtsstruktur des Disilaacetylen Si_2H_2 ist^[135], würde man ohne Rechnung kaum geraten haben, nämlich eine nichtplanare zweifach überbrückte Struktur mit C_{2v} -Symmetrie (metastabile Isomere sind H_2SiSi und nichtlineares *trans*- $HSiSiH$).

Die Zahl der Kollegen, die durch wertvolle Hinweise zu diesem Bericht beigetragen haben, ist zu groß, als daß hier alle namentlich genannt werden könnten. Von ganz besonderem Wert für das Gelingen dieser Arbeit waren Gespräche oder Schriftwechsel mit R. Ahlrichs, H. Kollmar, W. W. Schoeller, W. H. E. Schwarz und V. Staemmler. Allen genannten und ungenannten Kollegen sei für ihre Beiträge gedankt. Mein Dank gilt auch allen Bochumer Mitarbeitern, insbesondere M. Schindler und H. Wallmeier. Die numerischen Rechnungen wurden auf der Anlage Cyber 175 und 205 des Rechenzentrums der Ruhr-Universität durchgeführt.

Eingegangen am 20. Oktober 1983 [A 488]

Anhang 1

Quellen für die verwendeten Dissoziationsenergien (sofern verfügbar, vor allem bei zweiatomigen Molekülen, wurden D_0^0 -Werte verwendet, sonst ΔH_0 -Werte, in wenigen Fällen auch ΔH_{298} -Werte, wenn ΔH_0 nicht tabelliert war; da die Fehler meistens einige kcal/mol betragen, wurde keine Vereinheitlichung angestrebt):

Für zweiatomige Hydride XH mit X aus der 2. und 3. Periode „empfohlene“ D_0 -Werte aus ab-initio-Rechnungen

von *Meyer* und *Rosmus*^[141]; diese stimmen im allgemeinen gut mit den Daten bei *Huber* und *Herzberg*^[87] überein. Werte für die Monohydride XH mit X aus der 4. bis 6. Periode nach *Huber* und *Herzberg*^[87], nur für RbH nach *Gaydon*^[142].

Für die Polyhydride XH_n mit X aus der 2. und 3. Periode Werte nach JANA^[121], für BeH_2 ^[143], MgH_2 ^[78] und AlH_3 ^[78] aus ab-initio-Rechnungen von *Ahrlachs* et al., für diejenigen mit X aus der 4. und 5. Periode nach *Barin* und *Knacke*^[122].

Für die Monofluoride XF Werte nach *Huber* und *Herzberg*^[87], aber für folgende nach JANA^[121]: OF , PF , SF , oder nach *Barin* und *Knacke*^[122]: TeF , BiF .

Für die Polyfluoride XF_n Werte nach JANA^[121], aber für folgende nach *Barin* und *Knacke*^[122]: MgF_2 , GeF_4 , AsF_3 , AsF_5 , SeF_4 , SeF_6 , TeF_2 , TeF_4 , TeF_6 , oder nach *Rossini* et al.^[123]: SrF_2 , BaF_2 , schließlich für SeF_2 und XeF_6 aus^[144].

Die Werte für die homonuclearen zweiatomigen Moleküle stammen aus^[87].

Anhang 2

Quellen für die Energieinkremente in Tabelle 2:

CC- σ : Aus ΔH von C_2H_6 und CH_4 ^[124] unter der Annahme, daß die CH-Beiträge in beiden Molekülen gleich sind, erhält man 78.9 kcal/mol. Werte um 80 kcal/mol erhält man aus ΔH anderer Alkane, während sich aus der Kohäsionsenergie des Diamanten 85.5 kcal/mol ergibt. Die Dissoziationsenergie für $C_2H_6 \rightarrow 2CH_3$, beträgt 88 kcal/mol^[145]; sie ist größer als das Inkrement der CC-Bindung, weil für jede der CH-Bindungen in C_2H_6 die gleiche Bindungsenergie wie in CH_4 angenommen wurde, die um ca. 2 kcal/mol größer als in CH_3 ist.

CC- π : Aus ΔH von C_2H_4 und CH_3 ^[124] unter der Annahme, daß die CH-Inkremente in C_2H_4 und CH_3 gleich sind, erhält man 148.7 kcal/mol für die Energie der Doppelbindung. Durch Subtraktion des σ -Inkrement aus C_2H_6 und CH_4 ergibt sich ein π -Inkrement von 69.8 kcal/mol. Aus der Dissoziationsenergie des C_2 -Moleküls mit einer doppelten π -Bindung erhält man 72 kcal/mol pro CC- π -Bindung. Aus ΔH von Acetylen lässt sich ein π -Inkrement von ca. 65 kcal/mol abschätzen. Die Dissoziationsenergie für $C_2H_4 \rightarrow 2CH_2$ beträgt 167 kcal/mol^[145], was abzüglich der Dissoziationsenergie von C_2H_6 ein π -Inkrement von 79 kcal/mol ergeben würde. Auch die Rotationsbarriere des Ethans kann als Maß für die π -Bindungsstärke angesehen werden; sie beträgt 65 kcal/mol^[146].

NN- σ : Aus ΔH von N_2H_4 und NH_3 ^[124] unter der Annahme gleicher NH-Bindungen ergibt sich 38 kcal/mol. Die Dissoziationsenergie für $N_2H_4 \rightarrow 2NH_2$ beträgt 56 kcal/mol, für $N_2(CH_3)_4 \rightarrow 2N(CH_3)_2$ 42 kcal/mol^[145]; die NC-Bindungen ändern sich bei der Dissoziation offenbar weniger als die NH-Bindungen.

NN- π : Aus der Dissoziationsenergie von N_2 und einem σ -Inkrement von 38 kcal/mol ergibt sich ein π -Inkrement von 94 kcal/mol.

OO- σ : Aus ΔH von H_2O_2 und H_2O ^[124] unter der Annahme gleicher OH-Bindungen erhält man 35 kcal/mol. Die Dissoziationsenergie für $H_2O_2 \rightarrow 2OH$ beträgt 51 kcal/mol, für $(CH_3)_2O_2 \rightarrow 2CH_3O$ 36 kcal/mol^[145].

OO- π : Kombination des σ -Inkrement von 35 kcal/mol mit D_0 von O_2 ergibt ein π -Inkrement von 83 kcal/mol.

SiSi- σ : Aus ΔH von Si_2H_6 und SiH_4 ^[124] ergibt sich 46 kcal/mol, aus der Dissoziationsenergie für $Si_2H_6 \rightarrow 2SiH_3$ 45 kcal/mol^[145]; aus der Kohäsionsenergie von festem Si ^[121] würde man auf 54 kcal/mol schließen.

SiSi- π : Nimmt man an, daß im Si_2 -Molekül eine σ - und eine π -Bindung vorliegen, so erhält man mit einem σ -Inkrement von 46 kcal/mol ein π -Inkrement von 28 kcal/mol.

PP- σ : Aus ΔH von P_2H_4 und PH_3 ^[124] ergibt sich 48 kcal/mol, aus ΔH von schwarzem Phosphor^[122] 53 kcal/mol.

PP- π : $D_0(P_2)$ und das obige PP- σ -Inkrement führen zu 34 kcal/mol.

SS- σ : Die ΔH -Werte von $(CH_3)_2S$ und $(CH_3)_2S_2$ ^[124] ergeben 64 kcal/mol, diejenigen von H_2S und H_2S_2 58 kcal/mol, die Dissoziationsenergie für $H_2S_2 \rightarrow 2HS$ beträgt 66 kcal/mol, und aus ΔH von S_8 ^[145] schließt man auf 64 kcal/mol.

SS- π : Aus D_0 des S_2 -Moleküls und dem σ -Inkrement von 64 kcal/mol ergibt sich 37 kcal/mol.

GeGe: σ -Inkrement aus ΔH von Ge_2H_6 und GeH_4 ^[124], π -Inkrement aus D_0 von Ge_2 und dem σ -Inkrement.

AsAs: σ -Inkrement aus ΔH von As_4 (unter der Annahme, daß keine Ringspannung vorliegt), π -Inkrement aus D_0 von As_2 und dem σ -Inkrement.

SeSe: σ -Inkrement aus Se_6 ^[122], π -Inkrement hieraus und aus Se_2 ^[122].

CN: σ -Inkrement aus $(CH_3)_3N$ und CH_4 , π -Inkrement aus HCN ^[124].

CO: σ -Inkrement aus CH_3OH , CH_4 und H_2O ^[124] oder aus der Dissoziation $(CH_3)_2O \rightarrow CH_3O + CH_3$ ^[145].

NO: σ -Inkrement aus einer ab-initio-Rechnung an H_2NOH ^[104] und aus ΔH von NH_3 und H_2O , π -Inkrement aus NOF und NF_3 ^[121].

SiC: σ -Inkrement aus $Si(CH_3)_4$ und CH_4 ^[124] (aus festem SiC ^[122] würde man 74 kcal/mol abschätzen), π -Inkrement aus dem SiC -Molekül^[121].

PC: σ -Inkrement aus $P(CH_3)_3$ ^[124] und CH_4 , π -Inkrement aus dem PC-Molekül unter der Annahme, daß eine 1.5fache π -Bindung vorliegt.

SC: σ -Inkrement aus $(CH_3)_2S$ ^[124] und CH_4 , π -Inkrement aus einer ab-initio-Rechnung^[103] an H_2CS . Aus dem CS-Molekül würde man unter der Annahme einer doppelten π -Bindung ein π -Inkrement von 58 kcal/mol erhalten.

SiO: Das σ -Inkrement ist ziemlich unsicher; es stammt aus $(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3$ und $(CH_3)_4Si$ ^[124]. Aus ΔH -Werten anderer Moleküle erhält man stark variierende Werte. Das π -Inkrement stammt aus einer ab-initio-Rechnung an H_2SiO ^[103]. Aus dem SiO-Molekül würde man unter der Annahme, daß eine doppelte π -Bindung vorliegt, 45 kcal/mol erhalten.

PO: σ -Inkrement aus einer ab-initio-Rechnung an H_2POH ^[104], π -Inkrement aus dem PO-Molekül, wobei eine 1.5fache π -Bindung angenommen wurde. Aus P_4O_6 ^[121] würde man ein σ -Inkrement von 99 kcal/mol erhalten.

SO: σ -Inkrement aus einer ab-initio-Rechnung an $HSOH$ ^[104], π -Inkrement aus dem SO-Molekül.

[1] Dieser Begriff wird als Gegenstück zur Festkörper-Chemie gebraucht. Die Festkörperchemie der höheren Hauptgruppenelemente kann in diesem Aufsatz nicht berücksichtigt werden, aber vieles, was hier diskutiert wird, gilt auch für die chemische Bindung in Festkörpern.

[2] Wir wollen Doppelbindungen als „echt“ bezeichnen, wenn wie in Ethylen eine kovalente σ - und π -Bindung vorliegt, wobei die π -Komponente aus p-AOs der beteiligten Atome aufgebaut werden kann; „unechte“ Doppelbindungen sind daher solche, bei denen eine semipolare σ -Bindung von einer „Rückbindung“ unter Beteiligung von d-AOs überlagert ist, soweit gewisse Eigenschaften (Bindungslänge, Kraftkonstante etc.) auf eine Bindungsstärke hinweisen, die etwa einer Doppelbindung entspricht (vgl. dazu Abschnitt 7). Eine Sonderstellung nehmen die Doppelbindungen in den Molekülen C_2 und O_2 ein (vgl. z. B. [3], S. 131ff.).

[3] W. Kutzelnigg: *Einführung in die Theoretische Chemie*, Bd. 2: *Die chemische Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim 1978.

[4] L. E. Gusein'nikov, N. S. Nametkin, *Chem. Rev.* 79 (1979) 529.

[5] G. Bertrand, G. Trinquier, P. Mazerolles, *J. Organomet. Chem. Libr.* 12 (1981) 1.

- [6] R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem.* 93 (1981) 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 731.
- [7] G. Maier, G. Mihm, H. P. Reisenauer, *Angew. Chem.* 93 (1981) 615; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 597.
- [8] P. Rosmus, H. Bock, B. Solouki, G. Maier, G. Mihm, *Angew. Chem.* 93 (1981) 616; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 598.
- [9] A. G. Brook, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst, R. K. Kallury, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 191.
- [10] R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science* 214 (1981) 1344.
- [11] S. Masamune, Y. Hanazawa, S. Murakami, T. Bally, J. F. Blount, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1150.
- [12] M. Yoshihiji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4587.
- [13] A. H. Cowley, J. E. Kilduff, T. H. Newman, M. Pakulski, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 5820.
- [14] C. Couret, J. Escudé, J. Satgé, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 4941.
- [15] E. Niecke, R. Rüger, *Angew. Chem.* 95 (1983) 154; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 155.
- [16] E. Niecke, R. Rüger, W. W. Schoeller, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1110; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1034.
- [17] M. Baudler, *Angew. Chem.* 94 (1982) 520; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 492.
- [18] E. Niecke, R. Rüger, B. Krebs, *Angew. Chem.* 94 (1982) 553; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 544.
- [19] I. Hargittai, *J. Mol. Struct.* 56 (1979) 301.
- [20] D. D. DesMarteau, K. Seppelt, *Angew. Chem.* 92 (1980) 659; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 643.
- [21] R. Mews, *Angew. Chem.* 90 (1978) 561; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 530.
- [22] E. L. Muetterties, W. Mahler, K. J. Packer, R. Schmutzler, *Inorg. Chem.* 3 (1964) 1298.
- [23] G. Kleemann, K. Seppelt, *Angew. Chem.* 90 (1978) 547; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 516.
- [24] O. Glemser, R. Mews, *Angew. Chem.* 92 (1980) 904; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 883.
- [25] Vgl. Berichte der Tagung „Relativistic Effects in Quantum Chemistry“, Juni 1982 in Abo, *Int. J. Quantum Chem.* 25 (1984) Nr. 1.
- [26] P. Pyykko, *Adv. Quantum Chem.* 11 (1978) 353.
- [27] P. Pyykko, J. P. Desclaux, *Acc. Chem. Res.* 12 (1979) 276.
- [28] K. S. Pitzer, *Acc. Chem. Res.* 12 (1979) 271.
- [29] L. Pauling: *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd Ed., Cornell University Press, Ithaca, NY 1960; *Die Natur der chemischen Bindung*, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1976.
- [30] J. P. Desclaux, *At. Data Nucl. Data Tables* 12 (1973) 311.
- [31] C. E. Moore: *Atomic Energy Levels*, National Bureau of Standards, Washington, DC 1949.
- [32] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* 2 (1934) 782; 3 (1935) 573.
- [33] W. A. Goddard III, L. P. Harding, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 29 (1978) 363.
- [34] Eine Erläuterung dieser Begriffe wird z. B. in [3], Anhang A3, gegeben; detaillierte Übersichten über die Cl-Methode findet man in [35], über das CEPA- und ähnliche Verfahren in [36].
- [35] I. Shavitt in H. F. Schaefer III: *Modern Theoretical Chemistry*, Vol. 3, Plenum Press, New York 1976, S. 189.
- [36] W. Kutzelnigg in H. F. Schaefer III: *Modern Theoretical Chemistry*, Vol. 3, Plenum Press, New York 1976, S. 129.
- [37] F. Maeder, W. Kutzelnigg, *Chem. Phys.* 42 (1979) 95.
- [38] H. Hellmann, *J. Chem. Phys.* 3 (1935) 61; *Acta Physicochim. URSS* 1 (1935) 913; 4 (1936) 225.
- [39] P. Gombas: *Pseudopotentiale*, Springer-Verlag, Wien 1967; und zit. Lit.
- [40] Die Literatur über Pseudopotentiale ist umfangreich, ihr Stand bis ca. 1973 wurde in einem Übersichtsartikel [41] dargelegt. Eine schon klassische Diskussion der Pseudopotentialmethode findet man in [42]; zu neueren Arbeiten vgl. [43–50].
- [41] N. Bardsley, *Case Stud. At. Phys.* 4 (1974) 299.
- [42] W. H. E. Schwarz, *Theor. Chim. Acta* 11 (1968) 307.
- [43] V. Bonifacii, S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.* 62 (1975) 1509.
- [44] J. C. Barthelat, P. Durand, *Theor. Chim. Acta* 38 (1975) 283; *Gazz. Chim. Ital.* 108 (1978) 225.
- [45] L. R. Kahn, P. Baybutt, D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* 65 (1976) 3826.
- [46] L. Szasz, *Z. Naturforsch. A* 32 (1977) 829.
- [47] P. Hafner, W. H. E. Schwarz, *J. Phys. B* 11 (1978) 217.
- [48] C. Teichtel, M. Pelissier, F. Spiegelmann, *Chem. Phys.* 81 (1983) 273; M. Pelissier, J. C. Barthelat, persönliche Mitteilung (1981).
- [49] W. Müller, J. Flesch, W. Meyer, *J. Chem. Phys.* 80 (1984), im Druck.
- [50] P. Fuentealba, H. Preuss, H. Stoll, L. von Szentpaly, *Chem. Phys. Lett.* 89 (1982) 418; L. von Szentpaly, P. Fuentealba, H. Preuss, H. Stoll, *ibid.* 93 (1982) 555; P. Fuentealba, L. von Szentpaly, H. Stoll, F. X. Fraschio, H. Preuss, *J. Mol. Struct. (Theochem.)* 93 (1983) 213.
- [51] W. Schwartmann, Dissertation, Universität Bochum 1979.
- [52] Vgl. z. B. W. Kutzelnigg: *Einführung in die Theoretische Chemie*, Bd. 1: Quantenmechanische Grundlagen, Verlag Chemie, Weinheim 1975.
- [53] W. A. Bingel, W. Lüttke, *Angew. Chem.* 93 (1981) 944; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 899.
- [54] B. Klahn, *J. Mol. Struct. (Theochem.)* 104 (1983) 49.
- [55] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* 53 (1931) 1367.
- [56] Bei beobachtbaren Zuständen des freien Atoms unterscheidet man zwischen der „Konfiguration“, z. B. $1s^2 2s^2 2p^2$, und dem „Term“, z. B. 3P_1 ; beide zusammen kennzeichnen den Zustand. Ein Valenzzustand ist für das freie Atom nicht realisierbar. Früher hat man beispielsweise den Valenzzustand des Kohlenstoffs als ein statistisches Gemisch der möglichen Terme zur Konfiguration $1s^2 2s^1 2p^3$ aufgefaßt. So etwas ist nur für Konfigurationen mit ganzzahligen Besetzungszahlen möglich. Wir wollen einem Valenzzustand gar keine Realität zuschreiben und deshalb auch Konfigurationen mit nicht ganzzahligen Besetzungszahlen zulassen, die unabhängig vom betrachteten Molekül bedeutungslos sind. Vgl. auch [59]. Es sei erwähnt, daß Ruedenberg [57] noch zwischen Valenzzustand und Promotionszustand unterscheidet.
- [57] K. Ruedenberg, *Rev. Mod. Phys.* 34 (1962) 326.
- [58] R. S. Mulliken, *J. Phys. Chem.* 72 (1950) 4493.
- [59] Es ist eine grundsätzliche Schwierigkeit aller Populationsanalysen, daß eine Aufteilung der Ladungsdichte in einem Molekül in atomare Beiträge nicht eindeutig ist. Alle üblichen Analysen basieren auf der LCAO-Näherung und sind daher basisabhängig. Die Populationsanalyse für ein Einzelmolekül ist deshalb im allgemeinen nicht aussagekräftig, wohl aber der Vergleich verschiedener Moleküle, die mit der gleichen AO-Basis berechnet wurden. Es ist immer wichtig, daß die Basis ausgeglichen („balanced“) ist, d. h. von vergleichbarer Güte für alle beteiligten Atome. Eine von Ahlrichs und Heinzmann vorgeschlagene Populationsanalyse [60] zeigt nur geringe Abhängigkeit von der Wahl der Basis. Wir haben aber hier die Mullikensche Analyse gewählt, weil sie einfacher und bekannter ist.
- [60] R. Heinzmann, R. Ahlrichs, *Theor. Chim. Acta* 42 (1976) 33.
- [61] Die Basen sind in den Legenden zu den Abbildungen angegeben. Zu einer Klassifikation von AO-Basen siehe [66]. Man mag Einwände dagegen erheben, daß wir uns auf SCF-Rechnungen stützen und nicht Wellenfunktionen verwenden, die die Elektronenkorrelation (vgl. [34]) berücksichtigen. Die SCF-Näherung hat zwar viele Nachteile, aber es ist unbestritten, daß sie im allgemeinen gute Werte für Elektronendichten liefert – die ja der Populationsanalyse zugrundegelegt werden.
- [62] Die Hundsche Lokalisierungsbedingung muß erfüllt sein, d. h. es muß für jedes beteiligte Atom gelten, daß die Zahl der nächsten Nachbarn gleich der Zahl der beteiligten Valenzelektronen und gleich der Zahl der verfügbaren Valenz-AOs ist. Zu Einzelheiten vgl. auch [3], S. 210.
- [63] Eine unitäre Transformation von MOs ist z. B. der Übergang vom Satz ψ_k zu einem Satz φ_k gemäß $\varphi_k = \sum_i U_{ki} \psi_i$; sind alle Größen reell, gilt $\sum_i (U_{ki})^2 = 1$ und $\sum_i U_{ki} U_{mi} = 0$ für $m \neq l$. Ein Beispiel wäre $\varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1 + \psi_2)$; $\varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1 - \psi_2)$. Geht man von einer Wellenfunktion der SCF-Näherung aus, bei der die MOs ψ_i doppelt besetzt sind, so ändert sich die Gesamtwellenfunktion beim Übergang von den ψ_i zu den φ_i nicht (allenfalls um einen physikalisch irrelevanten konstanten Faktor). Zu Einzelheiten vgl. [3], S. 200, oder [64].
- [64] W. Kutzelnigg, *Angew. Chem.* 85 (1973) 551; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 546.
- [65] S. Foster, S. F. Boys, *Rev. Mod. Phys.* 32 (1960) 296.
- [66] W. Kutzelnigg, *Pure Appl. Chem.* 49 (1977) 981.
- [67] Zu einer quantitativen Formulierung dieses Zusammenhangs vgl. [3], S. 246.
- [68] Damit soll nicht ausgesagt werden, daß die Polarität der CH-Bindung in Methan zu einem negativ geladenen C-Atom führt. Man kann leicht auch eine AO-Basis wählen, bei der sich eine Ladungsverschiebung in die entgegengesetzte Richtung ergibt. Relevant sind nur Trends, z. B. beim Vergleich von CH_4 mit SiH_4 oder mit NH_3 . Die Frage, ob das C-Atom nun „wirklich“ positiv oder negativ geladen ist, hat wenig Bedeutung.
- [69] Leider sind die Bindungslängen der Polyhydride [70] im allgemeinen nicht genau genug bekannt, auch sind die Unterschiede zwischen r_c und r_s [71] und anderen gemittelten Abständen von der Größenordnung der Effekte, die uns interessieren.
- [70] M. D. Harmony, V. W. Laurie, R. L. Kuczowski, R. H. Schwendman, D. A. Ramsay, F. L. Lovas, W. J. Lafferty, A. G. Maki, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 8 (1979) 619.
- [71] S. Kutchitsu, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 62 (1977) 20.
- [72] Für planare XH_3 -Moleküle muß man die Gleichungen (10), (14) und (15) ersetzen durch
- $$\psi_1 = c_1 s + c_2 (h_1 + h_2 + h_3)$$
- $$\psi_2 = c_3 p_x + \sqrt{2} c_4 (h_1 - \frac{1}{2} h_2 - \frac{1}{2} h_3)$$
- $$\psi_3 = c_3 p_y + \sqrt{\frac{3}{2}} c_4 (h_2 - h_3)$$
- $$d_i = \frac{c_2 - c_4}{c_2 + 2c_4}; \quad d_{hy} = \frac{c_1 - c_3}{c_1 + 2c_3}; \quad \langle hy|hy' \rangle = \frac{c_1^2 - c_3^2}{c_1^2 + 2c_3^2}$$

Für tetraedrische XH_4 -Moleküle gilt

$$\Psi_1 = c_1 s + c_2 (h_1 + h_2 + h_3 + h_4)$$

$$\Psi_2 = c_3 p_x + c_4 (h_1 + h_2 - h_3 - h_4)$$

$$\Psi_3 = c_3 p_y + c_4 (h_1 - h_2 - h_3 + h_4)$$

$$\Psi_4 = c_3 p_z + c_4 (h_1 - h_2 + h_3 - h_4)$$

$$d_x = \frac{c_2 - c_4}{c_2 + 3c_4}; \quad d_{hy} = \frac{c_1 - c_3}{c_1 + 3c_3}; \quad \langle hyhy \rangle = \frac{c_1^2 - c_3^2}{c_1^2 + 3c_3^2}$$

- [73] a) Vgl. [3], S. 239 ff.; b) das Problem der unterschiedlichen geometrischen Parameter von NR_3 und PR_3 , AsR_3 etc. und damit im Zusammenhang auch der unterschiedlichen Inversionsbarrieren ist oftmals diskutiert worden, vgl. z. B.: C. C. Levin, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 5649; S. X. Xiao, W. C. Trogler, O. E. Ellis, Z. Berkovitch-Yellin, *ibid.* 105 (1983) 7033; W. Cherry, N. Epotis, W. T. Borden, *Acc. Chem. Res.* 10 (1977) 167.
- [74] R. Ahlrichs, *Chem. Unserer Zeit* 14 (1980) 18.
- [75] J. Jarvie, W. Wilson, J. Doolittle, C. Edmiston, *J. Chem. Phys.* 59 (1973) 3020.
- [76] R. J. Gillespie: *Molecular Geometry*, van Nostrand-Reinhold, New York 1972; *Molekülgometrie, Elektronenpaar-Abstoßung und molekulare Struktur*, Verlag Chemie, Weinheim 1975.
- [77] G. C. Pimentel, R. D. Spratley: *Chemical Bond Clarified through Quantum Mechanics*, Holden-Day, San Francisco 1970.
- [78] R. Ahlrichs, F. Keil, H. Lischka, W. Kutzelnigg, V. Staemmler, *J. Chem. Phys.* 63 (1975) 455.
- [79] J. H. Meadows, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 4383.
- [80] J. C. Barthelat, B. Saint Roch, G. Trinquier, J. Satgé, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 4080.
- [81] G. Olbrich, *Chem. Phys. Lett.* 73 (1980) 110.
- [82] Vgl. [3], S. 173 ff.
- [83] J. F. Harrison, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 4112.
- [84] Als Beispiel für ein Inkrementensystem, mit dem man die Bindungsenergie beliebiger Moleküle genau beschreiben kann, siehe R. T. Anderson: *Chemical Bonds and Bond Energy*, Academic Press, New York 1976.
- [85] a) M. J. Fink, M. M. Michalczuk, R. West, J. Michl, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1010; b) P. J. Davidson, D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976, 2268.
- [86] Vgl. [3], S. 132 ff.
- [87] K. P. Huber, G. Herzberg: *Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand, New York 1979.
- [88] Nach dem Koopmans-Theorem [89] sollten die Ionisationspotentiale eines Moleküls im Betrage ungefähr gleich den SCF-Energien der MOs entsprechender Symmetrie sein. Das gilt zwar nie quantitativ, aber meistens stimmt doch die Reihenfolge von Ionisationspotentialen und MO-Energien überein. Bei N_2 ist auch dies nicht der Fall.
- [89] T. Koopmans, *Physica (Utrecht)* 1 (1933) 104.
- [90] R. S. Mulliken, B. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 6738.
- [91] W. J. Balfour, A. E. Douglas, *Can. J. Phys.* 48 (1970) 901.
- [92] B. Liu, A. D. McLean, *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 3418; B. H. Lengsfeld, A. D. McLean, M. Yoshimine, B. Liu, *ibid.* 79 (1983) 1891.
- [93] M. R. A. Blomberg, P. E. M. Siegbahn, B. O. Roos, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* 14 (1980) 229.
- [94] Vgl. z. B. [3], S. 484.
- [95] W. Kutzelnigg, V. Staemmler, M. Gelus, *Chem. Phys. Lett.* 13 (1972) 496.
- [96] Vor allem die sogenannte Links-Rechts-Korrelation, die anschaulich bedeutet, daß ein Elektron sich bevorzugt beim Atom A aufhält, wenn das andere beim Atom B ist; vgl. hierzu [3], S. 46 ff. und 149 ff.
- [97] H. Kollmar, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 2617.
- [98] a) W. W. Schoeller, V. Staemmler, persönliche Mitteilung; b) M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7419; c) *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 1131.
- [99] G. Trinquier, J. P. Malrieu, J. P. Daudey, *Chem. Phys. Lett.* 80 (1981) 552.
- [100] U. Wedig, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys.* 61 (1981) 117.
- [101] a) C. H. Brundle, N. A. Kuebler, M. B. Robin, H. Basch, *Inorg. Chem.* 11 (1972) 20; b) E. A. Halevi, persönliche Mitteilung.
- [102] R. Ahlrichs, R. Heinemann, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 7452.
- [103] R. Jaquet, W. Kutzelnigg, V. Staemmler, *Theor. Chim. Acta* 54 (1980) 205.
- [104] a) H. Wallmeier, W. Kutzelnigg, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 2804; b) ergänzend sei darauf hingewiesen, daß es noch andere qualitative Modelle zur Beschreibung von Elektronenüberschüßverbindungen gibt, z. B. das von Musher [104c] vorgeschlagene, bei dem die beiden „Lappen“ eines p-AOs gleichsam jeder für sich an einer Bindung teilnehmen, oder das Modell von Harcourt [104d], bei dem „Paulingsche Dreielektronenbindungen“ und Valenzstrukturen mit „langen Bindungen“ eine Rolle spielen; c) J. I. Musher, *Angew. Chem.* 81 (1969) 68; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8 (1969) 54; d) R. D. Harcourt, *Lect. Notes Chem.* 30 (1982) 1.
- [105] R. E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 112.
- [106] Während die einfache MO-Theorie bei der Beschreibung der 3-Zentren-2-Elektronen-Bindung wie z. B. in H_3^0 auf keine Schwierigkeiten stößt, sie ist zur Beschreibung der 3-Zentren-4-Elektronen-Bindung deshalb problematisch, weil sie für H_3^0 fälschlicherweise eine feste Bindung zwischen H_2 und H^0 vorhersagt. Das Versagen der einfachen MO-Theorie bei H_3^0 ist nicht ohne weiteres zu verstehen (vgl. z. B. [3], S. 160). Es läßt sich aber begründen, daß die einfache MO-Argumentation bei Molekülen wie XeF_2 zulässig ist.
- [107] K. S. Pitzer, *Science* 139 (1969) 414.
- [108] F. Seel, K. Vellemann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 385 (1971) 123.
- [109] F. Keil, W. Kutzelnigg, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 3623.
- [110] Auch dieses Ionenpaar ist vermutlich noch nicht das absolute Minimum der Potentialhyperfläche, das eher einem H-Brücken-Komplex aus NH_2F und HF entsprechen sollte.
- [111] a) R. Ahlrichs, persönliche Mitteilung; b) das Problem der d-AO-Beteiligung bei den Verbindungen der höheren Hauptgruppenelemente wird schon lange diskutiert, vgl. C. A. Coulson, *Nature (London)* 221 (1969) 1106; K. A. R. Mitchell, *Chem. Rev.* 69 (1969) 157; H. Bock, B. G. Ramsey, *Angew. Chem.* 85 (1973) 773; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 734; H. Kwart, K. G. King: *d-Orbitals in the Chemistry of Silicon, Phosphorus and Sulfur*, Springer-Verlag, Berlin 1977. Die meisten der bisher erschienenen Beiträge sind vor allem historisch interessant. Nichttheoretiker neigen oft dazu, die Bedeutung der d-AOs zu überschätzen.
- [112] A. Strich, A. Veillard, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 5574.
- [113] Diese Bindungen werden aber gegenüber denen im planaren PF_3 durch die Anwesenheit der beiden zusätzlichen F-Atome deutlich geschwächt. Der analoge Effekt wurde bei PH_3 und PH_3 festgestellt [114].
- [114] W. Kutzelnigg, H. Wallmeier, J. Wasilewski, *Theor. Chim. Acta* 51 (1979) 261.
- [115] W. Kutzelnigg, J. Wasilewski, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 953.
- [116] V. Dyczmons, W. Kutzelnigg, *Theor. Chim. Acta* 33 (1974) 239; und zit. Lit.
- [117] G. M. Schwenzer, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 1393.
- [118] R. Gleiter, A. Veillard, *Chem. Phys. Lett.* 37 (1976) 33.
- [119] R. Ahlrichs, persönliche Mitteilung (1977); vgl. auch [3], S. 398.
- [120] Y. Yoshioka, J. D. Goddard, H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* 74 (1981) 1855.
- [121] *JANAF Thermochemical Tables*, Dow Chemical Corp., Springfield, VA 1971; Supplements in *J. Phys. Chem. Ref. Data* 3 (1974) 331; 4 (1975) 1; 7 (1978) 793; 11 (1982) 695.
- [122] I. Barin, O. Knacke: *Thermochemical Properties of Inorganic Substances (with Supplement)*, Springer-Verlag, Berlin 1973.
- [123] F. D. Rossini, D. D. Wagman, W. H. Evans, S. Levine, J. Jaffé, *Nat. Bur. Stand. U. S. Circ.* 500 (1952).
- [124] D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, I. Harlow, S. M. Bailey, R. H. Schumm, *Nat. Bur. Stand. U. S. Tech. Note* 230-3 (1968).
- [125] J. H. Gibbs, *J. Chem. Phys.* 22 (1954) 1460.
- [126] W. Plato, W. D. Hartford, K. Hedberg, *J. Chem. Phys.* 53 (1970) 3488.
- [127] H. Lischka, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 353.
- [128] R. Ahlrichs, W. Koch, *Chem. Phys. Lett.* 53 (1978) 341.
- [129] Vgl. [3], S. 378 ff.
- [130] V. Gelin, B. R. Roos, P. Siegbahn, *Theor. Chim. Acta* 23 (1971) 59.
- [131] F. Driessler, W. Kutzelnigg, *Theor. Chim. Acta* 43 (1976) 1.
- [132] H. Bitter, Dissertation, Universität Siegen 1983; W. H. E. Schwarz, H. Bitter, unveröffentlicht.
- [133] M. J. Feinberg, K. Ruedenberg, *J. Chem. Phys.* 54 (1971) 1495.
- [134] W. Kutzelnigg, *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* 78 (1981) 2.
- [135] H. Lischka, H. J. Köhler, persönliche Mitteilung.
- [136] H. J. Werner, W. Meyer, *Phys. Rev. 13* (1976) 13.
- [137] E. A. Reinsch, W. Meyer, *Phys. Rev. 14* (1976) 915.
- [138] T. M. Miller, B. Bederson, *Adv. At. Mol. Phys.* 13 (1977) 1.
- [139] R. R. Teachout, R. T. Pack, *At. Data Nucl. Data Tables* 3 (1971) 195.
- [140] R. W. Molof, H. L. Schwartz, T. M. Miller, B. Bederson, *Phys. Rev. A* 10 (1974) 1131.
- [141] W. Meyer, P. Rosmus, *J. Chem. Phys.* 63 (1975) 2356.
- [142] A. G. Gaydon: *Dissociation Energies and Spectra of Diatomic Molecules*, Chapman and Hall, London 1968.
- [143] R. Ahlrichs, F. Driessler, H. Lischka, V. Staemmler, W. Kutzelnigg, *J. Chem. Phys.* 62 (1975) 1235.
- [144] B. Weinstock, E. Weaver, C. P. Knop, *Inorg. Chem.* 5 (1966) 2189.
- [145] J. A. Kerr, *Chem. Rev.* 66 (1966) 465.
- [146] J. E. Douglas, B. S. Rabinovitch, F. S. Looney, *J. Chem. Phys.* 23 (1955) 315.
- [147] S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.* 42 (1965) 1293; „Approximate Atomic Functions“, I, II, *Techn. Rep. Univ. Alberta* 1971.