

Elektronendomänen und das VSEPR-Modell der Molekülgeometrie

Ronald J. Gillespie* und Edward A. Robinson*

Das Modell der Valenzelektronenpaarabstoßung (VSEPR) – auch als Gillespie-Nyholm-Regeln bekannt – bietet seit vielen Jahren eine nützliche Grundlage für das Verständnis und die Erklärung von Molekülgeometrien und wird wegen seiner Einfachheit als pädagogisches Hilfsmittel breit akzeptiert. Die ursprüngliche Formulierung des Modells basierte auf dem Konzept, daß sich die Elektronenpaare in der Valenzschale gegenseitig abstoßen und daher so weit wie möglich voneinander entfernt anordnen. In den letzten Jahren wurde das Augenmerk jedoch mehr auf den Raum gelegt, den die Valenzelektronenpaare einnehmen, d.h. auf die Elektronenpaardomänen sowie auf die relativen Größen und Formen dieser Domänen. Diese neuformulierte Version des VSEPR-Modells ist einfacher anzuwenden und zeigt deutlicher, daß das Pauli-Prinzip die physikalische Grundlage des Modells ist. Darüber hinaus zeigten Ba-

der und seine Mitarbeiter durch die Analyse der Elektronendichteverteilung bei vielen kovalenten Molekülen, daß es lokalisierte Anhäufungen von Elektronendichte (Ladungskonzentrationen) in den Valenzschalen der Atome eines Moleküls gibt, die die gleiche relative Lage und Größe haben, wie für die Elektronenpaardomänen im VSEPR-Modell angenommen wurde, wodurch dieses Modell noch zusätzlich gestützt wird. Dieses erweiterte Verständnis des Elektronenpaarabstoßungs-Modells löste Bemühungen aus, die Elektronendichteverteilung in Molekülen, die lange als Ausnahmen der VSEPR-Theorie galten, zu analysieren, um diese Ausnahmen besser verstehen zu können. Es zeigte sich, daß es oftmals wichtig ist, nicht nur die relativen Lagen und Größen, sondern auch die Formen der Domänen von Bindungs- und freien Elektronenpaaren zur Erklärung der Details von Molekülgeometrien heranzuziehen.

Ebenfalls wurde deutlich, daß die grundlegende Annahme des VSEPR-Modells, die Rumpfelektronen eines Atoms, die unter der Valenzschale liegen, seien kugelförmig verteilt und üben keinen Einfluß auf die Molekülgeometrie aus, in der Regel für Nichtmetalle gültig ist, für Metalle, einschließlich der Übergangsmetalle, jedoch oft nicht zutrifft. Die Verteilung der Rumpfelektronen eines polarisierbaren Metallatoms kann von der Kugelsymmetrie abweichen, da nichtbindende Elektronen enthalten sein können oder die Elektronenverteilung durch Liganden verzerrt sein kann; die Rumpfelektronen haben in solchen Fällen einen bedeutenden Einfluß auf die Molekülgeometrie.

Stichworte: Elektronendichteverteilung · Elektronenpaardomänen · Molekülgeometrie · VSEPR-Modell

1. Einleitung

Seit vielen Jahren ist das *Valence-Shell-Electron-Pair-Repulsion* (VSEPR)-Modell eine nützliche Basis für das Verständnis und die Erklärung von Molekülstrukturen; seine Einfachheit führte zur weitverbreiteten Akzeptanz als pädagogisches Hilfsmittel^[1–3]. Allerdings wurde das VSEPR-Modell häufig als rein empirische Theorie ohne physikalische Basis oder als klassische elektrostatische Theorie betrachtet. In dieser Übersicht sollen folgende Aspekte herausgearbeitet werden: 1) Mit Hilfe des VSEPR-Modells konnten die Strukturen vieler neuer Moleküle,

die in den letzten Jahren hergestellt wurden, richtig erklärt werden. Dabei werden auch strukturelle Besonderheiten verständlich, die häufig auf andere Weise nicht so leicht plausibel gemacht werden können. 2) Das neu formulierte Modell, das auf der Annahme von Elektronendomänen beruht, ist einfacher zu verstehen und anzuwenden als die Originalversion des Modells. 3) Das Pauli-Prinzip ist die physikalische Basis des Elektronenpaardomänenkonzepts und daher auch des VSEPR-Modells. 4) Die Domänenversion des VSEPR-Modells ist eine Ergänzung zum herkömmlichen Orbitalmodell, die in den Anfangssemestern nicht nur bei der Diskussion der Molekülgeometrie, sondern auch bei der Erklärung der chemischen Bindung selbst nützlich ist. 5) Die Domänenversion des Modells wird durch die Analyse der Gesamtelektronendichte eines Moleküls mittels Elektronendichtedeformationskarten wie auch des Laplace-Operators der Elektronendichte gestützt. 6) Die Analyse des Laplace-Operators der Elektronendichte führt zu einem besseren Verständnis der Strukturen von Metall-Nichtmetall-Mole-

[*] Prof. R. J. Gillespie
Department of Chemistry, McMaster University
1280 Main Street West, Hamilton, Ontario, L8S 4M1 (Kanada)
Telefax: Int. + 905/522-2509
E-mail: gillespi@mcmaster.ca
Prof. E. A. Robinson
Department of Chemistry, University of Toronto
Erindale Campus, Mississauga, Ontario L5L 1C6 (Kanada)

külen, einschließlich derer von Übergangsmetallen, und zeigt, wie das VSEPR-Modell modifiziert werden kann, so daß es auch auf diese Moleküle anwendbar ist.

2. Das Pauli-Prinzip und die Elektronenpaardomänen

2.1. Das Pauli-Prinzip

Das Pauli-Prinzip liefert die physikalische Basis für das VSEPR-Modell. In seiner allgemeinsten Form sagt es folgendes aus: Die Gesamtwellenfunktion eines Systems muß antisymmetrisch bezüglich des Austausches zweier Elektronen sein^[4]. Daraus ergibt sich, daß sich zwei Elektronen gleichen Spins mit einer Wahrscheinlichkeit von Null am gleichen Ort aufhalten und daß die Wahrscheinlichkeit, beide so weit wie möglich voneinander entfernt anzutreffen, maximal ist. Anders ausgedrückt: Elektronen mit gleichem Spin sind bestrebt, den größtmöglichen Abstand voneinander im Raum einzunehmen^[5]. Aus dem Pauli-Prinzip ergeben sich jedoch keine Einschränkungen für Elektronen mit entgegengesetztem Spin, die dicht zusammen oder gar am gleichen Ort lokalisiert sein können.

Die Bedeutung des Pauli-Prinzips für die Molekülgeometrie wird deutlich, wenn wir eine Valenzschale aus acht Elektronen (das Oktett) betrachten, wie sie bei vielen Atomen in ihren Molekülen vorliegt. In solch einer Valenzschale sind vier Elektronen mit α -Spin und vier Elektronen mit β -Spin vorhanden. Als Konsequenz des Pauli-Prinzips besteht eine hohe Wahrscheinlichkeit dafür, daß die vier Elektronen mit α -Spin eine tetraedrische Anordnung einnehmen, sowie eine ebenso hohe Wahrscheinlichkeit, daß auch die vier Elektronen mit β -Spin tetraedrisch

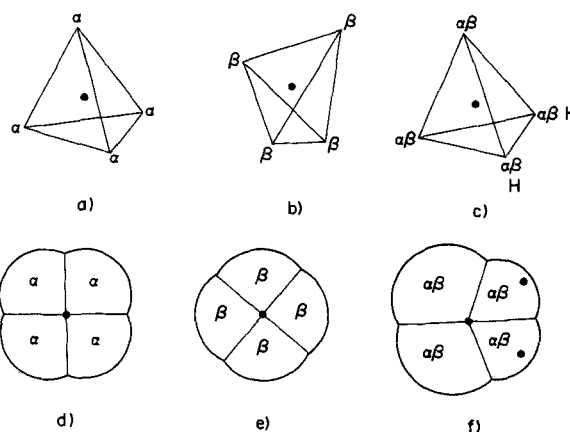


Abb. 1. Wahrscheinlichste Anordnung für a) vier Valenzelektronen mit α -Spin, b) vier Valenzelektronen mit β -Spin und c) acht Valenzelektronen in einem AH_3 -Molekül. Zweidimensionale Darstellung der Domänen für d) vier Valenzelektronen mit α -Spin, e) vier Valenzelektronen mit β -Spin und f) acht Valenzelektronen in einem AH_2 -Molekül.

angeordnet sind (Abb. 1 a, b, d, e)^[5]. Aus dem Pauli-Prinzip leitet sich kein Zusammenhang zwischen diesen beiden tetraedrisch angeordneten Sätzen von Elektronen ab. Allerdings verstärkt die elektrostatische Abstoßung nicht nur die tetraedrische Anordnung der beiden Sätze von Elektronen, sondern sie trägt auch dazu bei, daß die Tetraeder auseinander gehalten werden. In einem einzelnen Atom wie dem Neonatom gibt es keine äußere Kraft, die die freie Beweglichkeit der beiden Tetraeder einschränkte, so daß insgesamt eine kugelsymmetrische Elektronendichteverteilung resultiert. In Verbindungen dagegen ziehen die positiven Atomrümpfe von einem oder mehreren Ligandenatomen die Elektronen in der Valenzschale des Zentralatoms an.

Ronald J. Gillespie studierte am University College London, an dem er 1949 den PhD und 1957 den DSc erhielt. Zugleich war er dort von 1948 bis 1958 Lecturer; danach wechselte er an die McMaster University, wo er im selben Jahr Associate Professor und 1960 Professor wurde. Seit 1989 ist er Emeritus. Nach seiner Promotion bei Sir Christopher Ingold, über die Nitrierung von aromatischen Verbindungen in Schwefelsäure beschäftigte er sich mit der Chemie der Supersäuren wie H_2SO_4 , HSO_3F und HF was zur Synthese von kationischen Edelgasfluoriden und vielen neuen polyatomaren Kationen der Nichtmetalle führte. Seine Arbeiten sind vielfach ausgezeichnet worden; so wurde er 1977 zum Mitglied der Royal Society gewählt, und die American Chemical Society zeichnete ihn mit den Preisen für „Creative Work in Fluorine Chemistry“ und für „Distinguished Service to Inorganic Chemistry“ aus. R. J. Gillespie hat sich intensiv in der Lehre engagiert und die Verwendung einfacher Modelle propagiert. So führten er und Ronald S. Nyholm 1957 das inzwischen weit verbreitete VSEPR-Modell ein.



R. J. Gillespie



E. A. Robinson

Edward A. Robinson wurde 1933 in London geboren und promovierte (PhD) 1958 bei R. J. Gillespie am University College London. Danach wechselte er mit R. J. Gillespie an die McMaster University. Von 1961 bis zu seiner Emeritierung 1994 war er als Professor an der University of Toronto tätig. 1965 war er Gründungsmitglied des Erindale Campus der Universität und in mehreren Dekanfunktionen maßgeblich an der Organisation und dem Aufbau des neuesten Campus der University of Toronto beteiligt, der mittlerweile für seine Qualität in Lehre und Forschung gleichermaßen bekannt geworden ist. Zu den Forschungsschwerpunkten von E. A. Robinson zählen das Verständnis von Bindungslängen mit Hilfe der Oktettregel von Lewis oder erweiterter Oktettregeln und Wasserstoffbrücken, an denen C-H-Bindungen beteiligt sind. 1969 wurde er von der University of London mit dem DSc ausgezeichnet.

In Einklang mit dem Pauli-Prinzip kann ein solcher Atomrumpf zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin in der gleichen Region zusammenführen, wobei eine Bindung gebildet wird. Bei einem Zentralatom A mit einer tetraedrischen Anordnung von Elektronen mit α -Spin und einer tetraedrischen Anordnung von Elektronen mit β -Spin in der Valenzschale gelangen bei der Bildung von zwei A-H-Bindungen (oder zwei A-X-Bindungen, X = einfach gebundener Ligand) die Tetraeder der beiden Elektronensätze annähernd zur Deckung. Dadurch werden vier Elektronenpaare gebildet – zwei bindende und zwei nichtbindende (freie) Elektronenpaare (Abb. 1 c und 1 f). Jedes Elektronenpaar ist näherungsweise in einem Teil der Valenzschale von A lokalisiert – zwei Paare in den beiden bindenden und zwei in den beiden nichtbindenden Bereichen.

2.2. Elektronenpaardomänen

Der Bereich der Valenzschale, in dem sich ein Elektronenpaar höchstwahrscheinlich aufhält, wird Elektronenpaardomäne genannt. Daudel^[6] bezeichnete diesen Bereich früher als *loge* („loge“ ist im Englischen selten gebrauchtes Fremdwort aus dem Französischen für *lodging place* = Unterkunft). Eine Valenzschale mit vier Elektronenpaaren kann daher als in vier tetraedrisch angeordnete Bereiche oder Domänen aufgeteilt angesehen werden, in denen die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für ein Elektronenpaar hoch ist. Später werden wir sehen, daß es wichtig ist, auch die Form der Domänen zu berücksichtigen, aber als erste grobe Näherung betrachten wir die Domänen als Kugeln, so wie es zuerst von Bent in seinem Tangenten-Kugel-Modell vorgeschlagen wurde^[7]. Vier um einen Punkt (den Atomkern) dichtest gepackte Kugeln nehmen eine tetraedrische Anordnung ein, wodurch in einfacher Weise gezeigt wird, daß für vier gleiche Domänen eine tetraedrische Anordnung zu erwarten ist (Abb. 2). Analog nehmen zwei Kugeln eine lineare,

bipyramidalen Anordnung sind die drei äquatorialen Domänen äquivalent und die zwei axialen (Abb. 2). AX_5 -Moleküle mit fünf gleichen Liganden haben daher nicht fünf gleiche A-X-Bindungen, sondern zwei längere axiale und drei kürzere äquatoriale Bindungen.

Das ursprüngliche VSEPR-Modell beruhte im wesentlichen darauf, daß Valenzelektronenpaare, die als Punkte betrachtet werden, so weit wie möglich voneinander entfernt angeordnet sind (das Modell von Punkten auf einer Kugelschale). Diese Formulierung führte manchmal zu dem Mißverständnis, daß nur elektrostatische Abstoßung zwischen den Elektronen für den Abstand zwischen den Elektronenpaaren ursächlich ist. Die Formulierung des Modells mit Hilfe von Elektronendomänen verdeutlicht, daß die Anordnung von Elektronenpaaren in größtmöglichem Abstand eine Konsequenz des Pauli-Ausschluß-Prinzips der Elektron-Kern-Anziehung und der Elektron-Elektron-Abstoßung ist.

2.3. Einfachbindungsdomänen und Domänen freier Elektronenpaare

In der Valenzschale eines Atoms, welches der Oktettregel gehorcht, befinden sich vier Elektronenpaardomänen. Sind diese Domänen äquivalent, wie in einem AX_4 -Molekül, in dem X ein einfach gebundener Ligand ist, liegen vier äquivalente Einfachbindungsdomänen in einer tetraedrischen Anordnung vor, und das Molekül hat auch eine tetraedrische Struktur. In einem AX_3E -Molekül, in dem E ein freies Elektronenpaar ist, sind drei Einfachbindungsdomänen trigonal-pyramidal mit annähernd tetraedrischen Bindungswinkeln angeordnet. Bei einem AX_2E_2 -Molekül resultiert aus zwei Einfachbindungsdomänen und zwei Domänen der freien Elektronenpaare ein gewinkeltes Molekül mit einem Bindungswinkel von annähernd 109° (Abb. 3).

Abweichungen der Bindungswinkel von den idealen Winkeln, die den wahrscheinlichsten Elektronenpaaranordnungen ent-

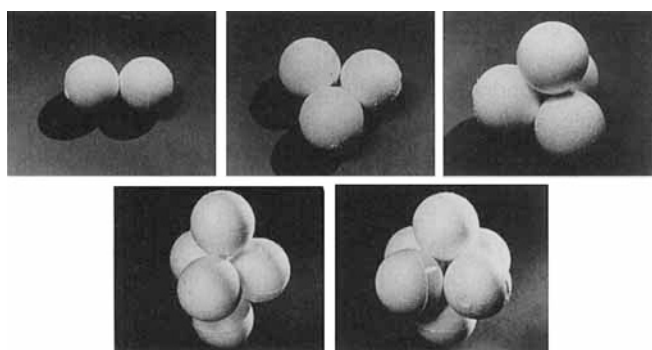


Abb. 2. Anordnung von zwei bis sechs kugelförmigen Domänen, die den Atomrumpf umgeben.

drei eine trigonale, fünf eine trigonal-bipyramidale und sechs eine oktaedrische Anordnung an (Abb. 2). In den Anordnungen von zwei, drei, vier oder sechs Elektronenpaaren sind alle Domänen äquivalent. Es ist jedoch nicht möglich, eine Anordnung mit fünf äquivalenten Domänen zu finden, außer wenn sie in einer Ebene angeordnet sind. Dann sind die Domänen jedoch nicht so weit wie möglich voneinander entfernt. In der trigonal-

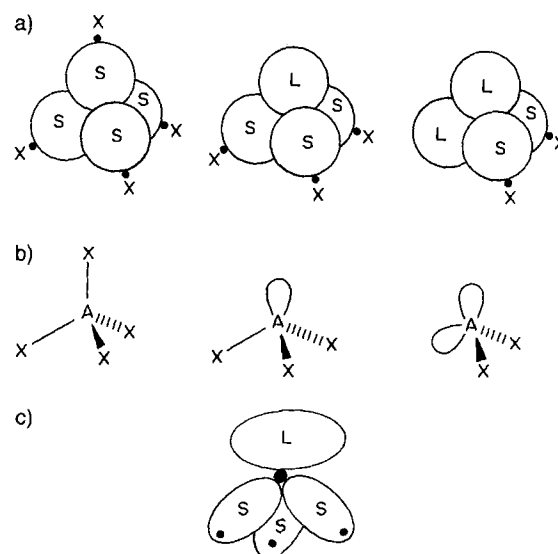


Abb. 3. AX_4 -, AX_3E - und AX_2E_2 -Moleküle. a) Domänenmodell; S repräsentiert eine Einfachbindungsdomäne, L die Domäne eines freien Elektronenpaares. b) Konventionelle Strichformeln. c) Ungefähre relative Formen und Größen der Domänen in einem AX_3E -Molekül.

sprechen, werden dadurch verständlich, daß bindende und nichtbindende Domänen nicht äquivalent sind, besonders wenn man berücksichtigt, daß sie unterschiedliche Größen und Formen haben. Ein nichtbindendes Valenzelektronenpaar wird nur durch *einen* positiven Atomrumpf angezogen. Daher neigt seine Domäne dazu, den Rumpf zu umgeben und so viel Platz wie möglich in der Valenzschale zu beanspruchen. Eine Einfachbindungsdomäne ist dagegen in der Größe eingeschränkt und hat eine andere Form, da die beiden Bindungselektronen durch *zwei* positive Atomrümpfe angezogen werden. Deshalb ist in jeder Valenzschale eine nichtbindende Domäne größer und dichter am Rumpf als eine Einfachbindungsdomäne (Abb. 3c). Der größere Raumbedarf der Domäne eines freien Elektronenpaares erklärt die Beobachtung, daß in sehr vielen Molekülen mit einem oder mehreren freien Elektronenpaaren die Bindungswinkel kleiner als die der idealen Strukturen sind. Beispielsweise sind die Winkel in AX₃E- und AX₂E₂-Molekülen kleiner als 109.5° (Tabellen 1 und 2) und in einem AX₃E-Molekül kleiner als 90° (Tabelle 3). Obwohl Elektronenpaardomänen nicht so lokalisiert sind, wie es in den Abbildungen 2 und 3 scheint, ist es, wie wir später sehen werden, sehr bequem, sie als nicht-

Tabelle 3. Bindungswinkel α (ax-äq) [°] und Bindungslängen d [pm] in AX₃E-Molekülen und -Ionen.

Verbindung	d_{ax}	d_{aq}	α	Lit.
XeF ₄ ⁺ (RuF ₆ ⁻)	179.3(9)	184.5(8)	~	[100]
XeF ₅ ⁺ (AgF ₄ ⁻)	182.6(9)	185.2(19)	77.7(3)	[101]
XeF ₅ ⁺ (PtF ₆ ⁻)	181.0	184.3	79	[102]
ClF ₅	157(1)	167(2)	86(2)	[103]
BrF ₅	168.9(8)	177.4(3)	84.8(1)	[104]
IF ₅	184.4(25)	186.9(5)	81.9(1)	[104]
TeF ₅ ⁻ (Na ⁺)	186.2(4)	195.2(4)	87.8	[105]
SbF ₅ ²⁻ (NH ₄ ⁺) ₂	191.6(4)	207.5(2)	88.0	[106]
SbCl ₅ ²⁻ (NH ₄ ⁺) ₂	236	258–269	85	[107]

überlappend anzusehen. Die in den Abbildungen 2 und 3 gezeigten Domänen können daher als grobe Darstellungen für die Regionen angesehen werden, in denen die Wahrscheinlichkeit für das Auffinden eines Elektronenpaares relativ hoch ist.

In der ursprünglichen Form^[8] des VSEPR-Modells wurde postuliert, daß die Stärke der Abstoßung zwischen den Elektronenpaaren in folgender Reihenfolge abnimmt: freies/freies Elektronenpaar > freies/Bindungselektronenpaar > Bindungs/Bindungselektronenpaar. Diese Annahme führt zu den gleichen Schlüssen bezüglich der Bindungswinkel wie das Domänenmodell, wenn sie auch nicht immer so einfach gezogen werden können. Wegen der geringen Wahrscheinlichkeit, daß sich Elektronen mit gleichem Spin dicht beieinander aufhalten, vermeiden die Elektronenpaardomänen Überlappungen. In diesem Sinne kann man sagen, daß die Domänen sich gegenseitig abstoßen und daß größere Domänen andere Domänen scheinbar stärker abstoßen als kleinere Domänen.

Auf die Bedeutung der relativen Größen und Formen von Elektronenpaardomänen wurde von einem der Autoren bereits vor vielen Jahren hingewiesen^[1], auch wenn der Ausdruck Elektronenpaardomäne zu dieser Zeit noch nicht eingeführt war. Das Domänenkonzept wurde jedoch, auch wenn es einige Vorteile gegenüber dem Konzept der Elektronenpaarabstoßung aufweist, nicht sehr häufig bei der Diskussion von Molekülgeometrien mit Hilfe des VSEPR-Modells angewendet. Diese Vorteile sind besonders bedeutsam für AX₄E-, AX₃E₂- und AX₂E₃-Moleküle. Zum Beispiel ist es leicht zu verstehen, warum ein freies Elektronenpaar immer eine äquatoriale Position in diesen Molekültypen besetzt. Eine äquatoriale Position bietet mehr Platz als eine axiale Position, da sie zwei benachbarte axiale Positionen im Winkel von 90° und zwei benachbarte äquatoriale Positionen etwas weiter entfernt im Winkel von 120° hat, wohingegen eine axiale Position zu drei äquatorialen Positionen im 90°-Winkel benachbart ist. Da die Domänen der freien Elektronenpaare größer als die Bindungsdomänen sind, besetzen sie immer die freieren äquatorialen Positionen in diesen Molekülen. Deshalb haben AX₄E-Moleküle wie SF₄ immer eine doppelt keilförmige, AX₃E₂-Moleküle wie ClF₃ immer eine T-förmige und AX₂E₃-Moleküle wie XeF₂ immer eine lineare Struktur (Abb. 4). Ein weiterer Vorteil des Domänenmodells liegt darin, daß es verständlich macht, wie die Domäne eines freien Elektronenpaares gerichtete, abstoßende Kräfte ausüben kann. Die Winkel zwischen den Domänen in der Äquatorebene von AX₄E-, AX₃E₂- und AX₂E₃-Molekülen sind größer als die Winkel zwischen den axialen und den äquatorialen Domänen.

Tabelle 1. Bindungswinkel α [°] in trigonal-pyramidalen AX₃E-Molekülen und -Ionen.

Molekül	α	Lit.	Molekül	α	Lit.
NH ₃	107.3	[44]	PI ₃	102	[58]
PH ₃	93.8	[45]	AsI ₃	100.2	[59]
AsH ₃	91.8	[46]	SbI ₃	99.1	[60]
SbH ₃	91.7	[46]	(CH ₃) ₃ N	110.9	[61]
NF ₃	102.2	[47]	(CH ₃) ₃ P	98.6	[61]
PF ₃	97.8	[48]	(CH ₃) ₃ As	96.0	[62]
AsF ₃	96.1	[49, 50]	(CH ₃) ₃ Sb	94.2	[61]
SbF ₃	87.3	[51]	(CH ₃) ₃ Bi	96.7	[63]
NCl ₃	107.1	[52]	(CF ₃) ₃ N	110.9	[64]
PCl ₃	100.3	[53]	(CF ₃) ₃ P	97.2	[65]
AsCl ₃	98.6	[50]	(CF ₃) ₃ As	100.0	[66]
SbCl ₃	97.2	[54]	(CF ₃) ₃ Sb	100.0	[66]
BiCl ₃	100	[55]	SF ₄ ⁺	97.5	[67]
PBr ₃	101.1	[56]	SeF ₄ ⁺	94.5	[68]
AsBr ₃	99.8	[57]	TeF ₄ ⁺	90(2)	[69]
SbBr ₃	98.2	[54]	SCl ₃ ⁺	103.3	[70]
BiBr ₃	100(4)	[55]			

Tabelle 2. Bindungswinkel α [°] in gewinkelten AX₂E₂-Molekülen und -Ionen.

Molekül	α	Lit.	Molekül	α	Lit.
OH ₂	104.5	[71]	ClF ₂ ⁺	96	[87, 88]
SH ₂	92.1	[72]	BrF ₂ ⁺	92	[88]
SeH ₂	90.6	[73]	ICl ₂ ⁺	93	[89]
TeH ₂	90.3	[74]	HOBr	97.2	[90]
OF ₂	103.1	[75]	HOCl	102.5	[91]
SF ₂	98.2	[76]	HOBr	110	[92]
SeF ₂	94	[77]	CF ₃ OF	104.8	[93]
OCl ₂	111.2	[78]	CH ₃ OH	108.6	[94]
SCl ₂	102.8	[79]	CH ₃ SH	96.5	[95]
SeCl ₂	99.6	[80]	CH ₃ SeH	95.5	[96]
TeCl ₂	97.0	[81]	CF ₃ SH	111.2	[97]
O(CH ₃) ₂	111.7	[82]	CH ₃ SCl	99.4	[98]
S(CH ₃) ₂	99.1	[83]	CF ₃ SF	97.1	[85]
Se(CH ₃) ₂	96.3	[84]	CF ₃ SCl	98.9	[85]
S(CF ₃) ₂	97.3	[85]	ClO ₂ ⁻	108.6	[99]
Se(CF ₃) ₂	95.6	[86]	NH ₂ ⁻	99.4	[2]
			NF ₂ ⁻	96.7	[2]

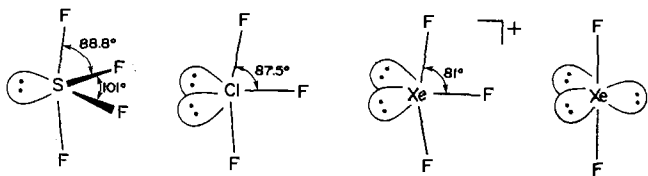


Abb. 4. Beispiele für AX_4E -, AX_3E_2 - und AX_2E_3 -Moleküle, in denen die freien Elektronenpaare immer äquatoriale Positionen besetzen.

Folglich verteilt sich die Domäne eines freien Elektronenpaares in einer äquatorialen Position auch mehr in äquatorialer Richtung als in axialer Richtung, so daß sie eine nichtzylindersymmetrische Form annimmt und ein großer äquatorialer Bindungswinkel stärker verzerrt wird als ein kleinerer Winkel zwischen axialer und äquatorialer Position. In SF_4 ist beispielsweise der leichter zu deformierende $F_{\text{äq}}SF_{\text{äq}}$ -Winkel um 19° gegenüber dem idealen Winkel von 120° verkleinert, während die $F_{\text{ax}}SF_{\text{äq}}$ -Winkel nur 1.2° kleiner sind als der ideale Winkel von 90° . Weitere Daten dieser Art finden sich in Tabelle 4. Eine Analyse der Elektronendichte des SF_4 -Moleküls mit Hilfe des zu ihr korrespondierenden Laplace-Operators^[9] (diskutiert in Abschnitt 3.2) bestätigte die unsymmetrische Form der Domäne des freien Elektronenpaares.

In analoger Weise können wir auch die Struktur des planaren XeF_5^- -Ions verstehen, welches das einzige Beispiel für ein Molekül vom Typ AX_5E_2 ist (Abb. 5)^[10]. Obwohl die strukturell

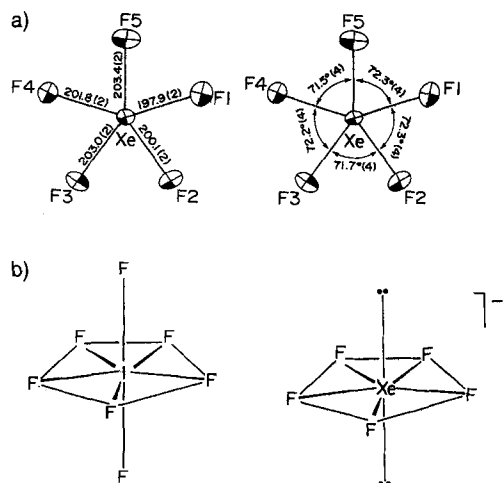


Abb. 5. a) Struktur des XeF_5^- -Ions. Bindungslängen [pm] und -winkel $[\circ]$. b) Vergleich zwischen den Strukturen von IF_7 , einem AX_7 -Molekül, und XeF_5^- , einem AX_5E_2 -Molekül.

günstigste Anordnung von sieben äquivalenten Elektronendomänen nicht mit Sicherheit vorhergesagt werden kann^[2], ist es doch sinnvoll anzunehmen, daß die Struktur des XeF_5^- -Ions analog zu den Strukturen der eng verwandten Moleküle IF_7 und TeF_7^- ebenfalls von der pentagonalen Bipyramide abgeleitet werden kann^[11, 12]. In der pentagonal-bipyramidalen Anordnung von sieben Elektronenpaardomänen in der Valenzschale ist bei den beiden axialen Positionen, die 90° -Winkel mit ihren Nachbarn bilden, mehr Platz vorhanden als bei den äquatorialen Positionen, die zwei Winkel mit 72° und zwei mit 90° mit

Tabelle 4. Bindungswinkel $\alpha [^\circ]$ und Bindungslängen d [pm] in doppelt keilförmigen AX_4E - und T-förmigen AX_3E_2 -Molekülen und -Ionen.

Molekül	d_{ax}	$d_{\text{äq}}$	α	Lit.
AX_4E				
PF_4^-	174	160	$F_{\text{ax}}PF_{\text{ax}}$ 168.3 $F_{\text{ax}}PF_{\text{äq}}$ 99.9	[108]
SF_4	164.6(3)	154.5(3)	$F_{\text{ax}}SF_{\text{ax}}$ 173.1(5) $F_{\text{ax}}SF_{\text{äq}}$ 101.6(5)	[109]
$FS-SF_3$	167.3(7)	156.9(8)	$F_{\text{ax}}SF_{\text{ax}}$ 167.0 $F_{\text{äq}}SS_{\text{äq}}$ 104.9(14)	[110]
CH_3SF_3	168.9(1)	157.5(5)	$F_{\text{ax}}SF_{\text{ax}}$ 174.6(8) $F_{\text{äq}}SC_{\text{äq}}$ 102.9(8)	[111]
CF_3SF_3	167.9(4)	159.6(11)	$F_{\text{ax}}SF_{\text{ax}}$ 165.2(25) $F_{\text{äq}}SC_{\text{äq}}$ 100.7(16)	[111]
$(CF_3)_2SF_2$	168.1(3)	188.8(4)	$F_{\text{ax}}SF_{\text{ax}}$ 173.9(8) $C_{\text{äq}}SC_{\text{äq}}$ 97.3(8)	[112]
$(CH_3)_2N-SF_3$	167.0(7)	156.3(9)	$F_{\text{ax}}SF_{\text{ax}}$ 174.0(12) $F_{\text{äq}}SN_{\text{äq}}$ 104.6(10)	[113]
$\{(CH_3)_2N\}_2SF_2$	177.0(2)	164.8(2)	$F_{\text{ax}}SF_{\text{ax}}$ 174.7(1) $F_{\text{äq}}SN_{\text{äq}}$ 102.3(1)	[114]
$Ph_2S[OC(CF_3)_2Ph]_2$	188.9(4)	180.7(7)	$O_{\text{ax}}SO_{\text{ax}}$ 175.1(2) $C_{\text{äq}}SC_{\text{äq}}$ 104.4(3)	[115]
$(ClC_6H_4)_2SCl_2$	226–232	178	$Cl_{\text{ax}}SCl_{\text{ax}}$ 174.5(11) $C_{\text{äq}}SC_{\text{äq}}$ 91.4(3)	[116]
SeF_4	177.1(4)	168.2(4)	$F_{\text{ax}}SeF_{\text{ax}}$ 169.2(7) $F_{\text{äq}}SeF_{\text{äq}}$ 100.6(7)	[117]
$(CF_3)_2SeF_2$	182.7	202.2	$F_{\text{ax}}SeF_{\text{ax}}$ 157.8 $C_{\text{äq}}SeC_{\text{äq}}$ 118.7	[118]
$(C_6H_5)_2SeCl_2$	230(5)	–	$Cl_{\text{ax}}SeCl_{\text{ax}}$ 180(5) $C_{\text{äq}}SeC_{\text{äq}}$ 118	[119]
$(CH_3C_6H_4)_2SeCl_2$	238	–	$Cl_{\text{ax}}SeCl_{\text{ax}}$ 177.5 $C_{\text{äq}}SeC_{\text{äq}}$ 106.5	[120]
$(C_6H_5)_2SeBr_2$	252(1)	191(3)	$Br_{\text{ax}}SeBr_{\text{ax}}$ 180(3) $C_{\text{äq}}SeC_{\text{äq}}$ 110(10)	[121]
$(CH_3C_6H_4)_2SeBr_2$	255	–	$Br_{\text{ax}}SeBr_{\text{ax}}$ 177 $C_{\text{äq}}SeC_{\text{äq}}$ 108	[120]
$(C_6H_5)_2TeF_2$	200.6	211.5(3)	$F_{\text{ax}}TeF_{\text{ax}}$ 175.3(1) $C_{\text{äq}}TeC_{\text{äq}}$ 96.9(1)	[122]
$(CH_3)_2TeCl_2$	251	210	$Cl_{\text{ax}}TeCl_{\text{ax}}$ 172.3(3) $C_{\text{äq}}TeC_{\text{äq}}$ 98.2(11)	[123]
$(2-C_6H_4Cl)_2TeCl_2$	250	215	$Cl_{\text{ax}}TeCl_{\text{ax}}$ 169 $C_{\text{äq}}TeC_{\text{äq}}$ 98	[124]
$(C_6H_5)_2TeCl_2$	250.6	210.7	$Cl_{\text{ax}}TeCl_{\text{ax}}$ 175.5(1) $C_{\text{äq}}TeC_{\text{äq}}$ 99.0(3)	[125]
$(C_6H_5)_2TeBr_2$	268.2(3)	218(3)	$Br_{\text{ax}}TeBr_{\text{ax}}$ 177.9(2) $C_{\text{äq}}TeC_{\text{äq}}$ 95.4	[126]
$(CH_3)_2TeI_2$	285–299	210–216	$I_{\text{ax}}TeI_{\text{ax}}$ 177–180 $C_{\text{äq}}TeC_{\text{äq}}$ 91–97	[127]
$(C_6H_5)_2TeI_2$	292.8(1)	213.3(13)	$I_{\text{ax}}TeI_{\text{ax}}$ 175.5(5) $C_{\text{äq}}TeC_{\text{äq}}$ 95.3(5)	[128]
$BrF_4^+ (Sb_2F_{11}^-)$	186	177	$F_{\text{ax}}IF_{\text{ax}}$ 173.5 $F_{\text{äq}}IF_{\text{äq}}$ 92.4	[129]
IF_4^+	184	177	$F_{\text{ax}}IF_{\text{ax}}$ 160 $F_{\text{äq}}IF_{\text{äq}}$ 92	[130]
$ClOF_3$	171.3(3)	160.3(4) 140.5(3) [a]	$F_{\text{ax}}ClF_{\text{ax}}$ 170.5 $F_{\text{äq}}ClO_{\text{äq}}$ 108.9	[131]
$IO_2F_2^-$	200	193	$F_{\text{ax}}XeF_{\text{ax}}$ 180 $O_{\text{äq}}IO_{\text{äq}}$ 100	[132]
XeO_2F_2	189.9(3)	171.4(4)	$F_{\text{ax}}XeF_{\text{ax}}$ 183.2(2) $O_{\text{äq}}XeO_{\text{äq}}$ 105.7(3)	[133]
AX_3E_2				
ClF_3	169.8(5)	159.8(5)	$F_{\text{ax}}ClF_{\text{ax}}$ 175(4)	[134]
BrF_3	181.0	172.1	$F_{\text{ax}}BrF_{\text{ax}}$ 172.4	[135]
$C_6H_5ICl_2$	245	200	$Cl_{\text{ax}}ICl_{\text{ax}}$ 172	[136]
$XeF_3^+ (SbF_6^-)$	190.5(15)	183.5(10)	$F_{\text{ax}}XeF_{\text{ax}}$ 160.9(5)	[137]
$[Br_2Se-CN]^-$	258	174	$Br_{\text{ax}}SeBr_{\text{ax}}$ 179.2	[138]

[a] Cl-O-Bindungslänge.

benachbarten Positionen bilden. Daher kann angenommen werden, daß die großen Domänen freier Elektronenpaare in einer pentagonal-bipyramidalen Anordnung von sieben Elektronendomänen die axialen Positionen besetzen, was zu der beobachteten pentagonal-planaren Struktur des XeF_5^- -Ions führt (Abb. 5).

2.4. Einzelelektronendomänen

In einigen freien Radikalen ist das ungepaarte Elektron überwiegend an einem Atom lokalisiert. Ein einzelnes Elektron besetzt eine Einzelelektronendomäne, die kleiner sein sollte als eine Elektronenpaardomäne. Die Molekülgeometrie wird daher durch ein ungepaartes Elektron weniger beeinflusst als durch ein freies Elektronenpaar, wie die Strukturen der drei Moleküle NO_2^+ , NO_2 und NO_2^- verdeutlichen, die Bindungswinkel von 180° , 134° bzw. 115° aufweisen (Abb. 6a). Der Größenunter-

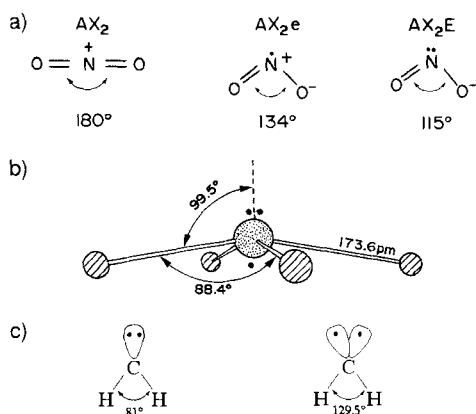


Abb. 6. Einzelelektronendomänen. a) Abnahme der Bindungswinkel in der Reihe NO_2^+ , NO_2 und NO_2^- . b) Das SF_4^- -Radikalanion ist C_{4v} -symmetrisch in Einklang mit einer kleineren Domäne für das einzelne nichtbindende Elektron und einer größeren Domäne für das nichtbindende Elektronenpaar. c) Bindungswinkel für Methylen (CH_2) im Singulett- (links) und im Triplettzustand (rechts).

schied zwischen einer Elektronenpaardomäne und einer Einzelelektronendomäne ist ebenfalls deutlich an der berechneten Struktur des SF_4^- -Radikalanions, welches C_{4v} -Symmetrie hat, zu erkennen. Die Struktur ist in Einklang damit, daß das freie Elektronenpaar und das einzelne Elektron *trans* zueinander stehen, sowie damit, daß die S-F-Bindungen vom freien Elektronenpaar in Richtung des ungepaarten Elektrons weggebogen sind (Abb. 6b)^[13]. Man könnte sagen, SF_4^- habe eine AX_4Ee -Geometrie, wobei e eine Einzelelektronendomäne repräsentiert. Ein weiteres Beispiel für den unterschiedlichen stereochemischen Einfluß von Einzelelektronendomänen und denen freier Elektronenpaare sind die Singulett- und Triplettzustände von Carben (Abb. 6c). Im Singulettzustand kann CH_2 als AX_2E -Molekül beschrieben werden und hat erwartungsgemäß einen Bindungswinkel, der kleiner als 120° ist. Im Triplettzustand hingegen kann es als AX_2e_2 -Molekül aufgefaßt werden, mit einem Bindungswinkel, der größer ist als der Tetraederwinkel, woraus sich der geringere stereochemische Einfluß der Einzelelektronendomäne ableiten läßt^[13b].

2.5. Einfachbindungsdomänen und Elektronegativität

Der Platzbedarf einer Einfachbindungsdomäne in der Valenzschale von A hängt von den relativen Elektronegativitäten des Zentralatoms A und des Liganden X ab: Je größer die Elektronegativität von X und je kleiner die von A, desto weniger Platz wird von der A-X-Bindungsdomäne in der Valenzschale des

Zentralatoms A eingenommen, und um so kleiner ist der Winkel zwischen der A-X-Bindung und anderen benachbarten Bindungen (siehe Beispiele in den Tabellen 1–4). Wenn wir ein freies Elektronenpaar als ein Bindungselektronenpaar auffassen, das einen Liganden mit einer Elektronegativität von Null bindet, wird wiederum ersichtlich, weshalb die Domäne eines freien Elektronenpaares größer als jede beliebige Domäne ist, die an einer Bindung teilhat.

Die Bindungswinkel der Hydride von Elementen der 5. und 6. Hauptgruppe scheinen jedoch Ausnahmen von der Regel zu sein, daß die XAX-Bindungswinkel mit zunehmender Elektronegativität von X abnehmen. Die Bindungswinkel in PH_3 und H_2S sind beispielsweise kleiner als in PF_3 bzw. SF_2 , obwohl Wasserstoff weniger elektronegativer ist als Fluor (Tabellen 1 und 2). Wasserstoff ist allerdings auch in vielerlei Hinsicht ein einzigartiges Element. Ein wichtiger Unterschied zwischen Wasserstoff und anderen Liganden ist, daß das Elektronenpaar einer A-H-Bindung sowohl die Rolle eines Bindungselektronenpaares spielt als auch die eines nichtbindenden Paares, welches das Proton auf der der Bindung abgewandten Seite abschirmt. Mit anderen Worten: Die Domäne dieses Elektronenpaares ist nicht auf die Bindungsregion beschränkt, sondern dehnt sich in den nichtbindenden Bereichen des Wasserstoffatoms aus. Deshalb ist die Elektronendichte in einer A-H-Bindung geringer als in anderen Einfachbindungen. Daraus ergibt sich, daß A-H-Bindungen durch freie Elektronenpaare an A leichter zusammengedrückt werden können als A-X-Bindungen, woraus ein kleinerer Bindungswinkel resultiert.

Die Existenz von Molekülen wie SF_6 , SeF_6 und BrF_6^+ sowie die Nichtexistenz von Molekülen wie ClF_7 und BrF_7 erwecken den Eindruck, daß die Elemente der 3. und 4. Periode bis zu sechs, aber nicht mehr, Elektronenpaardomänen in ihrer Valenzschale in einer oktaedrischen Anordnung unterbringen können^[14]. (Einige Moleküle wie SeCl_6^{2-} , die scheinbar Ausnahmen zu dieser Regel sind, werden später diskutiert (Abschnitt 4.2).) Dies spricht dafür, daß sich die Abstoßung zwischen den Bindungsdomänen in den Valenzschalen dieser Elemente nur dann stark auswirkt, wenn die eingeschlossenen Winkel 90° nahe kommen – dem Bindungswinkel in einer oktaedrischen Anordnung von sechs Domänen. Folglich erreichen die Bindungswinkel in PH_3 , AsH_3 , H_2S und H_2Se diesen limitierenden Wert. Bei allen anderen Liganden wirkt sich die Abstoßung zwischen den Bindungspaar-domänen aus, bevor sich der Bindungswinkel einem Wert von 90° nähert.

Es ist seit langem bekannt, daß stärker elektronegative Liganden bevorzugt die axialen Positionen und weniger elektronegative Liganden die äquatorialen Positionen in einer trigonal-bipyramidalen Struktur einnehmen (Abb. 7). Die Elektronenpaardomänen haben in den axialen Positionen weniger Platz als in den äquatorialen. Deshalb bevorzugen die kleineren Bindungsdomänen der stärker elektronegativen Liganden die axialen Positionen, wohingegen die größeren Bindungsdomänen der weniger elektronegativen Liganden die äquatorialen Positionen vorziehen. Umgekehrt ist die Situation in der pentagonal-bipyramidalen AX_7 -Struktur, bei der in den axialen Positionen mehr Platz als in den äquatorialen ist, weshalb die weniger elektronegativen Liganden bevorzugt axiale Positionen einnehmen (siehe Beispiele in Abb. 8).

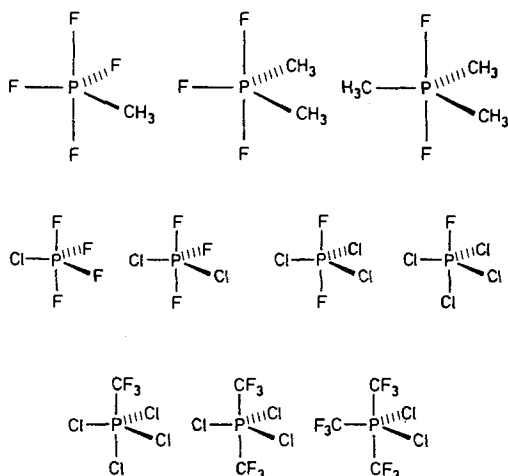


Abb. 7. Beispiele für PX_5 -Moleküle, in denen die weniger elektronegativen Liganden immer äquatoriale Positionen besetzen.

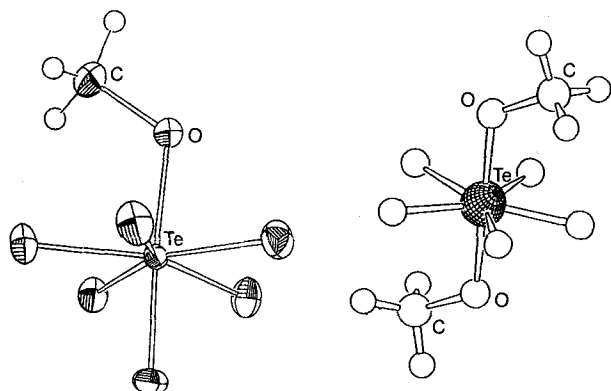


Abb. 8. Strukturen der pentagonal-bipyramidalen Moleküle $TeF_6(OMe)$ (links) und $TeF_5(OMe)_2$ (rechts), in denen die elektropositivere OMe-Gruppe immer axial gebunden ist.

2.6. Mehrfachbindungsdomänen

Eine Doppelbindung entsteht dadurch, daß zwei Atome zwei Elektronenpaardomänen teilen, und eine Dreifachbindung wird aus drei Elektronenpaardomänen gebildet, die sich zwischen zwei Atomen befinden (Abb. 9a, b). Diese Darstellung von Mehrfachbindungen entspricht der im klassischen Modell der gebogenen Bindungen (Abb. 9c, d), welches die planare Gestalt des Ethenmoleküls und die lineare Gestalt des Ethinmoleküls sowie die Abnahme der C-C-Bindungslängen in diesen Molekülen erklärt^[15]. Für den H-C-H-Winkel in Ethen würde man allerdings keinen Tetraederwinkel erwarten. Die beiden Bindungselektronenpaare werden von denselben positiven Kohlenstoffrümpfen angezogen und rücken somit zusammen, so daß die Abstoßung zwischen den C-H-Bindungsdomänen wirksamer werden kann und eine Aufweitung des H-C-H-Winkels in Ethen auf 117.4° zur Folge hat. In C_2F_4 ist der F-C-F-Winkel (112.4°) kleiner, und er liegt näher am Tetraederwinkel (Tabelle 5).

In einer oft günstigeren Betrachtungsweise werden die beiden Einfachbindungselektronendomänen als so überlappend betrachtet, daß sie eine Doppelbindungsdomäne bilden, die vier

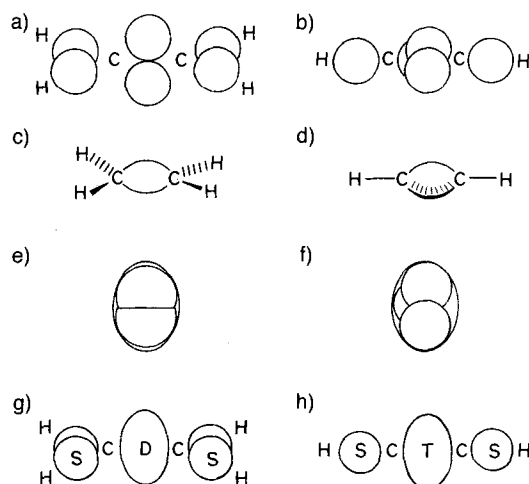


Abb. 9. Verschiedene Darstellungen der Strukturen von Ethen und Ethin. a), b) Elektronenpaardomänenmodell. c), d) Strukturdiagramme mit gebogenen Bindungen. e) Gestreckte ellipsoide Doppelbindungsdomänen, die aus zwei Elektronenpaardomänen gebildet wurde. f) Abgeplattete ellipsoide Dreifachbindungsdomänen, die aus drei Elektronenpaardomänen gebildet wurde. g) Domänenmodell für Ethen, welches die dreiecksförmige AX_3 -Anordnung von zwei Einfachbindungsdomänen S und einer gestreckten ellipsoiden Doppelbindungsdomäne D an den Kohlenstoffatomen zeigt. h) Domänenmodell für Ethin, welches die lineare AX_2 -Anordnung einer Einfachbindungsdomäne S und einer abgeplatteten ellipsoiden Dreifachbindungsdomäne T an den Kohlenstoffatomen zeigt.

Elektronen enthält und in der die beiden Paare nicht unterscheidbar sind (Abb. 9e). Die Gesamtelektronendichteverteilung zeigt einen elliptischen Querschnitt mit einem Maximum auf der C-C-Achse. In Abbildung 9g ist die Anordnung der Einfach- und Doppelbindungsdomänen in einem planaren Ethenmolekül gezeigt. Analog können die drei Einfachbindungsdomänen einer Dreifachbindung als Sechselektronen-Dreifachbindungsdomäne aufgefaßt werden (Abb. 9f). Abbildung 9h zeigt die Anordnung der Einfach- und Dreifachbindungsdomänen in einem linearen Ethinmolekül.

Die Beschreibung einer Doppel- oder Dreifachbindung mit gebogenen Bindungen wird manchmal kritisiert, weil der Eindruck entstehe, entlang der Bindungsachse sei keine Elektronendichte vorhanden. Dies ist jedoch eine falsche Interpretation des Modells der gebogenen Bindungen, da Bindungslinien keinen Aufschluß über die Größe der zugehörigen Elektronenpaardomänen geben. Die Verbindungslinien zeigen vor allem nicht, daß eine beträchtliche Überlappung der gebogenen Bindungen vorhanden ist, wobei eine Doppel- oder Dreifachbindungsdomäne entsteht mit einer Elektronendichte entlang der C-C-Achse, die größer ist als die auf irgendeiner anderen Linie zwischen den Kernen. Manchmal wird das Modell der gebogenen Bindungen auch mit der Begründung kritisiert, daß anhand des Photoelektronenspektrums von Ethen auf zwei Ionisierungsenergien geschlossen werden kann, deren Auftreten auf das Vorliegen der Doppelbindungen zurückgeführt wird, während das Modell der gebogenen Bindungen den Eindruck vermittelt, alle vier Bindungselektronen seien äquivalent. Das Photoelektronenspektrum von Ethen sagt jedoch nichts über dessen Grundzustand aus, sondern nur, daß nach dem Entfernen eines Elektrons aus der Doppelbindung zwei ionische Zustände möglich sind, die als $\sigma^2\pi^1$ - und $\sigma^1\pi^2$ -Zustände bezeichnet werden können. Natürlich ist es bei der Diskussion solcher Spektren praktisch, den Grundzustand als $\sigma^2\pi^2$ -Zustand darzustellen, aber es ist nicht unbe-

Tabelle 5. Beispiele für Bindungslängen d [pm] und Einfachbindungs-Doppelbindungs-Winkel $[\circ]$ in $X_2C=CY_2$ - und $X_2C=Y$ -Molekülen.

Molekül	Bindung	<i>d</i>	Bindungswinkel		X-C-C	Y-C-C	Lit.
			X-C-X	Y-C-Y			
H ₂ C=CH ₂	C-H	108.7(1)	117.4	117.4	121.3	121.3	[139]
	C=C	133.9(1)					
F ₂ C=CH ₂	C-F	131.5(3)	110.6	119.3	124.7	120.3	[140]
	C-H	109.1(10)					
	C=C	134.0(6)					
F ₂ C=CF ₂	C-F	131.9(1)	112.4	112.4	123.8	123.8	[141]
	C=C	131.1(3)					
F ₂ C=CCl ₂	C-F	131.5(15)	112.1	119.0	124.0	120.5	[142]
	C-Cl	170.6(8)					
	C=C	134.5(25)					
Cl ₂ C=CCl ₂	C-Cl	171.9(3)	115.6	115.6	122.2	122.2	[143]
	C=C	135.5(3)					
Br ₂ C=CBr ₂	C-Br	188.2(3)	115.2	115.2	122.4	122.4	[144]
	C=C	136.3(9)					
I ₂ C=Cl ₂	C-I	210.6(5)	114.2	114.2	122.9	122.9	[143]
	C=C	136.3(15)					
(CH ₃) ₂ C=C(CH ₃) ₂	C-C	151.1(2)	113.2	113.2	123.4	123.4	[145]
	C=C	135.1(3)					
(CH ₃) ₂ C=CH ₂	C-C	150.7(1)	115.6	117.4	122.2	121.3	[146]
	C-H	109.5(20)					
	C=C	134.2(1)					
			X-C-X		X-C-Y		
H ₂ C=O	C-H	—	116.5		121.8		[147]
	C=O	120.8(3)					
F ₂ C=O	C-F	131.6(1)	107.7		126.2		[148]
	C=O	117.2(1)					
Cl ₂ C=O	C-Cl	173.8(2)	111.8		124.1		[149]
	C=O	117.6(3)					
Br ₂ C=O	C-Br	192.3(5)	112.3		123.8		[150]
	C=O	117.8(9)					
(CH ₃) ₂ C=O	C-C	151.7(2)	116.7		121.7		[151]
	C=O	121.1(2)					
(CF ₃) ₂ C=O	C-C	154.9(8)	121.4		119.3		[152]
	C=O	124.6(14)					
(CF ₃) ₂ C=NH	C-C	155.1(7)	121.6		119.2		[152]
	C=N	129.6(29)					
H ₂ C=S	C-H	109.2(2)	116.9		121.6		[153]
	C=S	161.1(2)					
F ₂ C=S	C-F	131.6(2)	107.1		126.5		[154]
	C=S	158.9(2)					
Cl ₂ C=S	C-Cl	172.9(3)	111.2		124.4		[155]
	C=S	160.1(3)					
Br ₂ C=S	C-Br	189.4(9)	111.6		124.2		[156]
	C=S	159.7(5)					

dingt notwendig, da die Beschreibung mit Hilfe gebogener Bindungen, die z.B. auf sp^3 -Hybridorbitalen beruht, im wesentlichen gleichwertig ist^[15]. Die Beschreibung des ionisierten Zustandes mit Hilfe gebogener Bindungen ist allerdings nicht zulässig, da das ungepaarte Elektron stärker delokalisiert ist, als aus dieser Beschreibung ersichtlich würde.

Nur die elektronegativsten Atome üben eine so stark anziehende Wirkung auf Elektronen aus, daß zwei oder drei Elektronenpaare entgegen ihrer natürlichen Abstoßung in den Bindungsbereich gezogen werden können. Daher ist bei der überwiegenden Zahl der Mehrfachbindungen wenigstens eines der beteiligten Atome C, N oder O. Es sind nur wenige Beispiele für Moleküle, die Doppelbindungen zwischen Elementen der dritten oder höherer Perioden enthalten, bekannt. Wegen der geringeren Elektronegativität dieser Elemente bewirkt die Abstoßung zwischen den vier Elektronen größere, stärker diffuse und daher auch reaktivere Bindungselektronendomänen, so daß sie sehr leicht von elektrophilen Reagentien angegriffen werden. Die einzigen stabilen derartigen Moleküle enthalten sperrige Substituenten, die die Doppelbindung gegen elektrophile

Reaktionspartner abschirmen, so z.B. in Tetramesityldisilen
 $(\text{Mes})_2\text{Si}=\text{Si}(\text{Mes})_2$.

Die prinzipielle Form von Molekülen, die Mehrfachbindungen enthalten, kann mit Hilfe von Domänen für Einfachbindungen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen und freie Elektronenpaare in den Valenzschalen der entsprechenden Atome leicht vorhergesagt werden, wenn die elementare Regel angewendet wird, daß sich die Elektronendomänen in der Valenzschale eines Atoms so verteilen, daß sie so weit wie möglich voneinander entfernt sind. Daher haben drei Domänen (für Einfachbindung, Doppelbindung, Dreifachbindung oder freies Elektronenpaar) immer eine trigonal-planare, vier Domänen eine tetraedrische, fünf Domänen eine trigonal-bipyramidale und sechs Domänen eine oktaedrische Anordnung. Beispiele für die Form von Molekülen, die Mehrfachbindungen enthalten, finden sich in Abbildung 10.

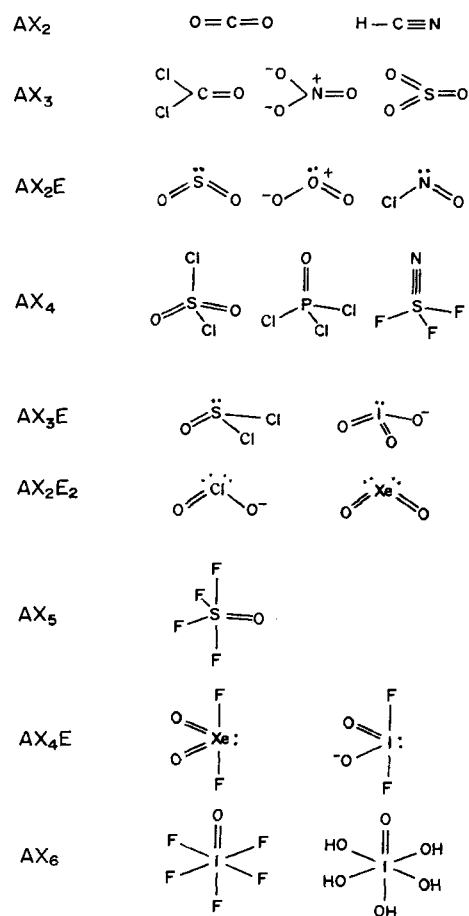


Abb. 10. Strukturen von Molekülen mit Mehrfachbindungen.

Qualitative Vorhersagen über die Größe der Bindungswinkel in Molekülen mit Mehrfachbindungen können auf der Grundlage der relativen Größen von Einfach-, Doppel- und Dreifachbindungsdomänen gemacht werden. Es ist offensichtlich, daß eine Doppelbindungsdomäne größer als die einer Einfachbindung ist und daß eine Dreifachbindungsdomäne noch mehr Raum als die einer Doppelbindung beansprucht. In Ethen beispielsweise ist der H-C-C-Winkel (121.3°), für den die Doppelbindungsdomäne eine Rolle spielt, größer als der H-C-H-Bin-

dungswinkel (117.4°); in SO_2Cl_2 ist der Winkel zwischen den beiden S-O-Doppelbindungen (123.5°) viel größer als der zwischen den beiden S-Cl-Einfachbindungen (100.3°). Weitere Beispiele sind in den Tabellen 5 und 6 aufgeführt.

Tabelle 6. Beispiele für Bindungslängen d [pm] und Bindungswinkel $[\circ]$ in $\text{X}_2\text{S}(=\text{Y})_2$ -Molekülen.

Molekül	Bindung	d	Bindungswinkel		Lit.
			X-S-X	Y-S-Y	
F_2SO_2	S-F	153.0(3)	96.1(2)	124.0(2)	[157]
	S=O	140.5(3)			
Cl_2SO_2	S-Cl	201.2(4)	100.3(2)	123.5(2)	[158]
	S=O	141.8(3)			
$(\text{HO})_2\text{SO}_2$	S-OH	157.4(10)	101.3(10)	123.3(10)	[159]
	S=O	142.2(10)			
$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$	S-C	177.1(4)	102.6(9)	119.7(11)	[160]
	S=O	143.5(3)			
$(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{SO}_2$	S-C	176.9(4)	—	119.5(12)	[161]
	S=O	143.8(3)			
$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{SO}_2$	S-N	162.3(5)	112.6(4)	119.7(4)	[162]
	S=O	144.5(5)			
$(\text{CH}_3)_2\text{S}(\text{NH})_2$	S-C	179.3(2)	101.2(14)	135.0(12)	[163]
	S=N	153.5(2)			

Der höhere Raumbedarf einer Doppelbindungsdomäne im Vergleich zu einer Einfachbindungsdomäne ist auch eine Erklärung für die Beobachtung, daß ein doppelt gebundener Ligand Y genauso wie ein freies Elektronenpaar immer die äquatoriale Position in trigonal-bipyramidalen oder verwandten Molekülen besetzt (siehe Beispiele in Abb. 11) und daß im pen-

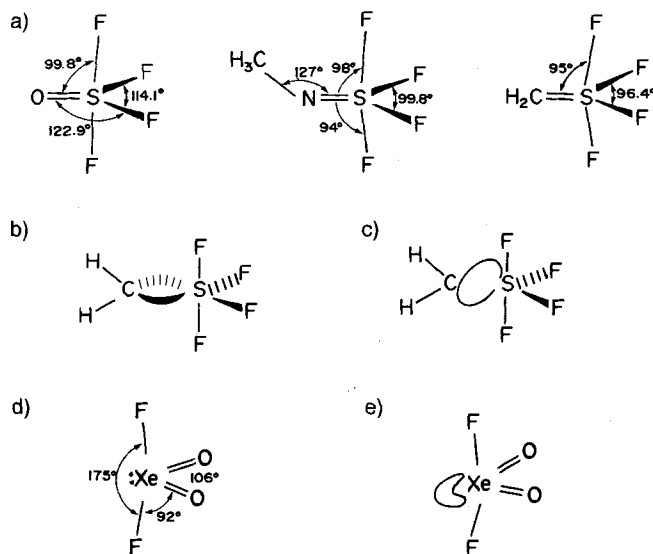


Abb. 11. a) Formen von einigen AX_4Y -Molekülen, in denen der doppelt gebundene Ligand Y immer die weniger überfrachtete äquatoriale Position besetzt. b) Modell mit gebogenen Bindungen für $\text{H}_2\text{C}=\text{SF}_4$, wobei die CH_2 -Gruppe in der axialen Ebene der SF_4 -Gruppe liegt. c) Modell der ellipsoiden Doppelbindungsdomäne mit der langen Achse in der Äquatorebene der SF_2 -Gruppe. d) Struktur von XeO_2F_2 . e) Ungefähre Form des freien Elektronenpaares in XeO_2F_2 .

tagonal-bipyramidalen IOF_6^- -Ion das doppelt gebundene Sauerstoffatom die weniger überfrachtete axiale Position besetzt (Abb. 12) [12]. Anders als das IF_7^- -Molekül, welches ein nichtstarres, fluktuierendes Molekül ist [11, 12], hat IOF_6^- eine starre Struktur, was auf den Widerstand der I-O-Doppelbin-

dung, eine stärker überfüllte Position einzunehmen, zurückgeführt werden kann [12].

Bei der Interpretation der Details einer Molekülgeometrie ist es oft wichtig, nicht nur die Größe einer Mehrfachbindungsdomäne, sondern auch ihre Form zu berücksichtigen. Die Form einer Mehrfachbindungsdomäne hängt von den Orientierungen der anderen Bindungen ab, die von den beiden Atomen ausgehen. Im gewöhnlichen Fall eines Kohlenstoffatoms, welches eine Doppelbindung und zwei Einfachbindungen bildet, hat die Doppelbindungsdomäne eine gestreckte ellipsoide Form und ist mit ihrer langen Achse senkrecht zur CX_2 -Ebene orientiert, um die Wechselwirkung mit den Einfachbindungsdomänen zu minimieren. Im Ethenmolekül sind daher die beiden CH_2 -Gruppen gezwungen, in der gleichen Ebene zu liegen, so daß das Molekül insgesamt planar ist (Abb. 9g).

Weitere Beispiele dafür, daß es wichtig ist, die Form einer Mehrfachbindungsdomäne zu berücksichtigen, sind die Moleküle OSF_4 und H_2CSF_4 . Hier bewirkt der hohe Raumbedarf der S-O- und S-C-Doppelbindungsdomänen, verglichen mit dem Raumbedarf der S-F-Einfachbindungsdomänen, daß alle F-S-F-Winkel kleiner als die idealen Winkel von 120° bzw. 90° sind (Abb. 11a). Die S-C-Doppelbindungsdomäne wird durch die CH_2 -Gruppe in eine gestreckte ellipsoide Form gezwungen, deren lange Achse senkrecht zu der Ebene steht, in der die CH_2 -Gruppe liegt (Abb. 11c). Um ihre Wechselwirkung mit den axialen S-F-Bindungsdomänen zu minimieren, liegt die Doppelbindungsdomäne in der Äquatorebene (die CH_2 -Gruppe steht senkrecht zu dieser Ebene), so daß der $\text{F}_{\text{äq}}\text{-S-F}_{\text{äq}}$ -Winkel von 120° auf 96.4° abnimmt, während der $\text{F}_{\text{ax}}\text{-S-F}_{\text{ax}}$ -Winkel nur von 180° auf 170° verringert ist [16a]. In diesem Beispiel ist das Modell der gebogenen Bindungen für die Doppelbindung besonders passend (Abb. 11b), weil alle Winkel nahezu dem idealen Winkel von 90° für eine oktaedrische Anordnung von sechs Domänen entsprechen. Im Gegensatz dazu wird die S-O-Doppelbindungsdomäne in OSF_4 nicht durch Bindungen am Sauerstoffatom in eine ellipsoide Form gedrängt, so daß sie nahezu zylindersymmetrisch ist. Aus diesem Grund beeinflusst die S-O-Doppelbindungsdomäne in OSF_4 den $\text{F}_{\text{äq}}\text{-S-F}_{\text{äq}}$ -Winkel, der auf 114.1° verkleinert ist, weit weniger als die C-S-Doppelbindung in H_2CSF_4 , während sie einen größeren Einfluß auf den $\text{F}_{\text{ax}}\text{-S-F}_{\text{ax}}$ -Winkel hat, der auf 160.4° reduziert ist [9]. Die hinsichtlich der Formen der S-O- und S-C-Doppelbindungsdomänen gewonnenen Erkenntnisse wurden durch eine Analyse des Laplace-Operators der Elektronendichte dieser Moleküle bestätigt (Abschnitt 3.2). Die ellipsoide Form der S-C-Doppelbindungsdomäne folgt auch aus der Elektronendichteverteilung des verwandten Moleküls $(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)\text{C}=\text{SF}_4$ [16b].

Es ist bemerkenswert, daß der F-Xe-F-Winkel in dem $\text{AX}_2\text{Y}_2\text{E}$ -Molekül XeO_2F_2 (Abb. 11d, e) weniger als 180° beträgt (175°) und nicht mehr als 180° , wie es normalerweise bei AX_4E -Molekülen wie SF_4 (Abb. 4) der Fall ist. Wegen des großen Rumpfes von Xenon erwartet man, daß sich die Domäne des freien Elektronenpaares in der Äquatorebene stärker aus-

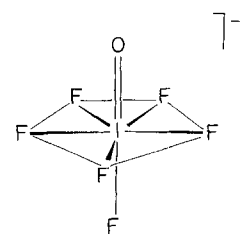


Abb. 12. In einem pentagonal-bipyramidalen Molekül wie IOF_6^- besetzt die Doppelbindungsdomäne immer die weniger überfrachtete axiale Position.

dehnt als in der axialen Ebene, so daß sie eine starke Abstoßung auf die Xe=O-Bindungen ausübt, zugleich aber eine schwächere Abstoßung als die Xe=O-Bindungsdomänen auf die Xe-F-Bindungen hervorruft. Als Folge davon sind die Xe-F-Bindungen in Richtung des freien Elektronenpaares und weg von den Xe=O-Bindungen gebogen.

In linearen (zylindersymmetrischen) Molekülen wie HF und CO₂ besteht keine Notwendigkeit dafür, daß sich Domänen von Elektronen mit entgegengesetztem Spin in der gleichen Region aufhalten. Dies wurde bereits vor vielen Jahren von Linnett erkannt, als er das Doppelquartett-Modell formulierte^[5]. Im HF-Molekül etwa werden zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin in die Bindungsregion gezogen. Die beiden Tetraeder, die aus den Elektronen mit entgegengesetztem Spin gebildet werden, können aber weiterhin frei um die Bindungsachse rotieren, so daß die freien Elektronen keine Paare bilden, sondern wegen der elektrostatischen Abstoßung weit voneinander entfernt sind (Abb. 13 a, b). Analog dazu fallen im CO₂-Molekül die Tetraeder aus Elektronen mit entgegengesetztem Spin nicht zusammen und bilden somit keine festen Paare (Abb. 13 c, d). Vielmehr entsteht aus vier räumlich nicht zusammenfallenden Einzelelektronendomänen eine zylindersymmetrische Doppelbindung (Abb. 13 e). Das CO₂-Molekül kann daher als lineares AX₂-Molekül beschrieben werden, in dem zwei zylindersymmetrische Doppelbindungsdomänen linear angeordnet sind. Da die Elektron-Elektron-Abstoßung in dieser Art von Doppelbindungsdomäne geringer sein sollte als in ellipsoiden Doppelbindungsdomänen, in denen die Elektronen enger gepaart sind, ist es nicht überraschend, daß die C=O-Bindung in CO₂ (116 pm) kürzer ist als eine normale C-O-Doppelbindung (118 pm).

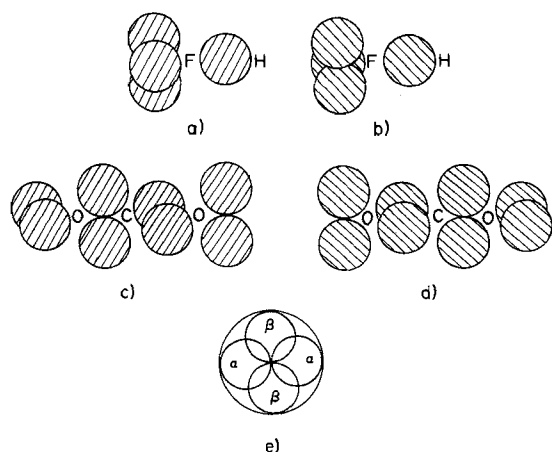


Abb. 13. Domänenversion des Linnett-Doppelquartett-Modells für HF und CO₂. a) Domäne der α-, b) Domäne der β-Elektronen in HF; c) Domäne der α-, d) Domäne der β-Elektronen in CO₂. e) Überlappungsbereich der CO-Doppelbindungen in CO₂. Es zeigt sich, daß die Überlappung der beiden α-Elektronendomänen mit den beiden β-Elektronendomänen zu einer zylindrischen Symmetrie führt.

3. Die Analyse von Elektronendichteverteilungen

Das Elektronendomänenmodell ist eine grobe Näherung zur Beschreibung der Elektronendichteverteilung in einem Molekül und dennoch ein wertvolles Werkzeug zum Verständnis von Molekülgeometrien. Aus kristallographischen Untersuchungen mit

Röntgenmethoden und durch ab-initio-Rechnungen können heute jedoch zunehmend präzisere Informationen über die Gesamtelektronendichte in Molekülen erhalten werden. Dies führt zu einer stetig wachsenden Zahl an Analysen von Elektronendichteverteilungen, anhand derer Konzepte für bindende und nichtbindende Elektronenpaare und für Elektronendomänen gewonnen und zugleich das Verständnis von Molekülstrukturen verbessert werden können. Jedoch sind die mit einer Bindungsknüpfung verbundenen Änderungen in der Elektronendichte relativ klein, so daß sehr präzise Röntgendaten, die bei tiefen Temperaturen gesammelt werden können, oder Ergebnisse von ab-initio-Rechnungen auf höherem Niveau herangezogen werden müssen, um die Elektronendichteverteilung ausreichend genau bestimmen zu können, was eine detaillierte Analyse erst rechtfertigt.

Auf den ersten Blick liefert die Gesamtelektronendichteverteilung nur wenig Informationen, die für Chemiker von Interesse sein könnten, da sie keine Hinweise auf lokalisierte Elektronenpaare gibt, die man mit Bindungen oder freien Elektronenpaaren assoziieren könnte. Ein Beispiel hierfür ist die in Abbildung 14 gezeigte Gesamtelektronendichte des Wassermoleküls.

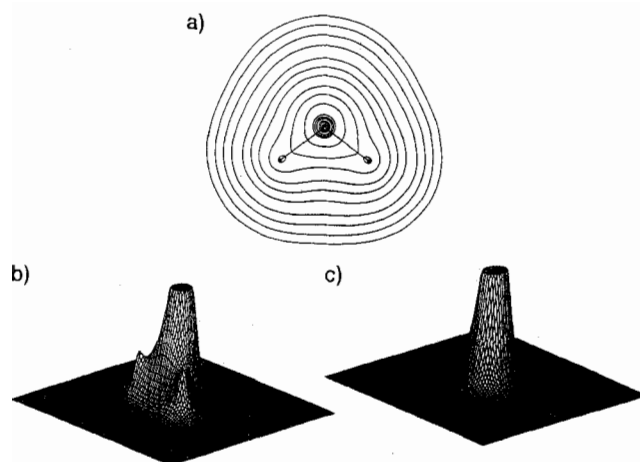


Abb. 14. Elektronendichteverteilung im Wassermolekül. a) Konturliniendiagramm in der Molekülebene. b) Perspektivische Darstellung der Elektronendichte in der Molekülebene. c) Perspektivische Darstellung der Elektronendichte in der Ebene senkrecht zur Molekülebene, in der die beiden Wasserstoffatome liegen.

Die Gesamtelektronendichteverteilung eines Moleküls wird durch die hohe Rumpfelektronendichte im kernnahen Bereich dominiert, während die Elektronendichte in den zwischenatomaren Bereichen, in denen Änderungen in der Elektronendichteverteilung durch Bindungsbildung hervorgerufen werden, sehr gering und damit auch nur schwer zu detektieren ist. Bader et al.^[17] konnten allerdings zeigen, daß die Gesamtelektronendichte eines Moleküls mit rigorosen quantenmechanischen Methoden in atomare Dichten unterteilt werden kann, und daß zwischen aneinander gebundenen Atomen immer eine Linie existiert, entlang der die Elektronendichte größer ist als entlang irgend einer anderen Verbindungslinie zwischen den beiden Kernen, der sogenannte Bindungspfad. Der Bindungspfad ist der Kamm in einer „Höhenlinienkarte“ der Elektronendichte in ei-

ner Ebene durch das Molekül, der zwei gebundene Kerne miteinander verbindet (Abb. 14 a). Jedoch zeigen solche Darstellungen der Elektronendichte weder bindende noch nichtbindende Elektronenpaare. Es hat viele Versuche gegeben, die Elektronendichteverteilung so zu analysieren, daß daraus auf lokalisierte bindende und nichtbindende Elektronenpaare geschlossen werden und somit das Konzept der lokalisierten Elektronenpaare gestützt werden kann. Im folgenden wollen wir zwei dieser Vorgehensweisen näher betrachten: a) die Berechnung von Deformationselektronendichtekarten und b) die Analyse der Gesamtelektronendichte anhand des Laplace-Operators.

3.1. Deformationselektronendichtekarten

Deformationselektronendichtekarten erhält man, indem man von der experimentell ermittelten oder berechneten Gesamtelektronendichte eines Moleküls die Elektronendichte eines fiktiven Prämoleküls subtrahiert, welches aus kugelförmigen Atomen aufgebaut ist und den gleichen geometrischen Aufbau hat wie das reale Molekül. Im Prinzip sollte eine solche Deformationselektronendichtekarte die Änderungen in der Elektronendichte anzeigen, die durch die Bindungsbildung hervorgerufen werden. Tatsächlich zeigen solche Deformationsdichtekarten oft eine Konzentration von Elektronendichte in bindenden Bereichen und in Bereichen, die freien Elektronenpaaren zugeordnet werden können, und spiegeln somit die Domänen der bindenden und freien Elektronenpaare des VSEPR-Modells wider. Die Ergebnisse solcher Studien stützen also das VSEPR-Modell. Eine der ersten Deformationselektronendichtekarten wurde für $(\text{CH}_3)_2\text{TeCl}_2$, ein Molekül des AX_4E -Typs, publiziert; man erkennt deutlich die durch das freie Elektronenpaar hervorgerufene Elektronendichte (Abb. 15 a)^[18]. Ein Beispiel aus neuerer Zeit zeigt die nicht zylindersymmetrische (sondern ellipsoide) Verteilung der Elektronendichte der $\text{C}=\text{S}$ -Bindung in $(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)\text{C}=\text{SF}_4$ (Abb. 15 b)^[16b]. Deformationsdichtekarten weisen jedoch nicht immer die für bindende und freie Elektronenpaare erwarteten Charakteristika auf, und darüber hinaus gibt es oft erhebliche Schwierigkeiten bei der Konstruktion eines geeigneten Prämoleküls^[19]. Daher wird anderen Methoden zum Studium der Elektronendichteverteilung wie der topologischen Analyse ihres Laplace-Operators zunehmend Beachtung geschenkt.

3.2. Die topologische Analyse der Elektronendichte und ihres Laplace-Operators

Bader et al.^[17] konnten zeigen, daß die Gesamtelektronendichte eines Moleküls anhand des Laplace-Operators $\nabla^2\rho$ der Elektronendichte ρ analysiert werden kann, wobei Gleichung (a) gilt. Diese Funktion hat die Eigenschaft, sehr kleine

$$\nabla^2\rho = \partial^2\rho/\partial x^2 + \partial^2\rho/\partial y^2 + \partial^2\rho/\partial z^2 \quad (\text{a})$$

Änderungen in der Elektronendichte zu vergrößern und geringe lokale Konzentrationen in der Elektronendichte (Ladungskonzentrationen), die nicht deutlich in der Gesamtelektronendichte

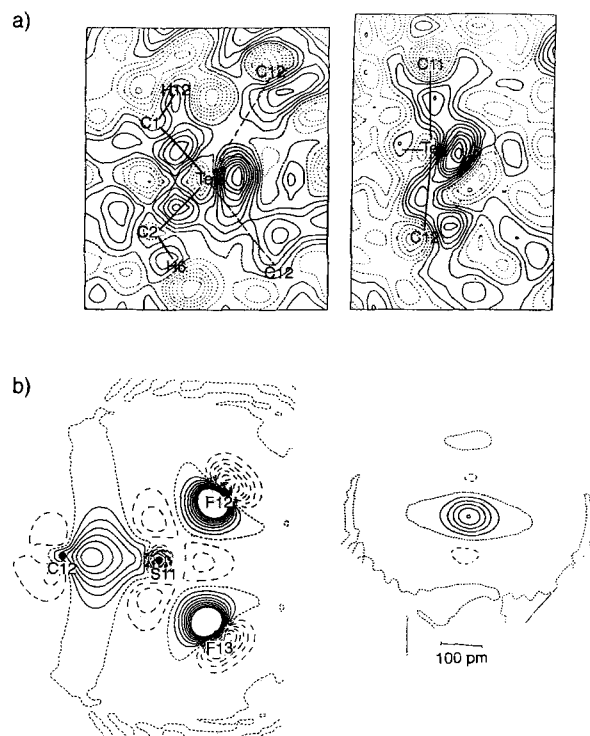


Abb. 15. a) Deformationsdichtekarten von $(\text{CH}_3)_2\text{TeCl}_2$ in der äquatorialen (links) und der axialen Ebene (rechts), welche die Deformationsdichte verdeutlichen, die durch das freie Elektronenpaar verursacht wird. b) Deformationsdichtekarten von $(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)\text{C}=\text{SF}_4$ in der äquatorialen FSF-Ebene (links) und in der Ebene, die die $\text{C}=\text{S}$ -Bindung schneidet und die Anisotropie der Bindung bezüglich der ellipsoiden Form der Doppelbindungsdomäne verdeutlicht (rechts).

teverteilung hervortreten, sichtbar zu machen (siehe Anhang). Beispielsweise nimmt in einem freien Atom die Gesamtelektronendichte mit zunehmendem Abstand vom Atomkern kontinuierlich ab, und es treten keine Minima und Maxima in der Gesamtelektronendichte auf, die auf das Vorhandensein aufeinanderfolgender Elektronenschalen hinweisen würden. Dagegen sind diese Elektronenschalen deutlich anhand des Laplace-Operators als lokale Konzentrationen von Elektronendichte in Form kugelförmiger Schalen erkennbar, wobei diese Schalen jeweils von kugelförmigen Bereichen verminderter Elektronendichte umgeben sind (Abb. 16). Die Elektronenschalen eines freien Atoms sind auch in der Radialverteilungsfunktion zu erkennen, allerdings hat diese Funktion in einem Molekül keine Bedeutung. Dagegen zeigt der Laplace-Operator der Elektronendichte eines Moleküls immer noch die Elektronenschalen

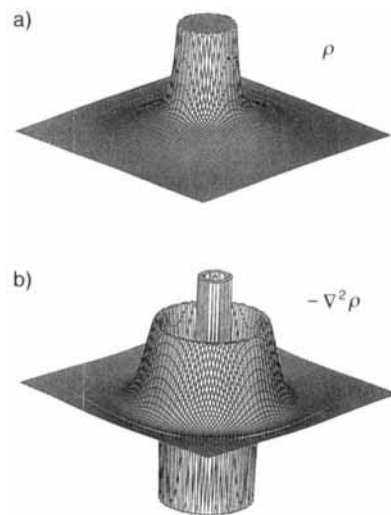


Abb. 16. a) Perspektivische Darstellung der Elektronendichte ρ in einer Ebene durch den Kern des Argonatoms. b) Perspektivische Darstellung des Laplace-Operators der Elektronendichte als $-\nabla^2\rho$ in der gleichen Ebene.

durch Bereiche höherer und niedrigerer Elektronendichte an, allerdings sind diese gegenüber denen freier Atome durch die Bindungsknüpfung verzerrt. Bei vielen kovalenten Molekülen weist die Valenzschalenladungskonzentration Maxima auf, die die Bindungen und die freien Elektronenpaare repräsentieren, wie man sie auf der Basis konventioneller Lewis-Diagramme erwarten würde. Beispiele hierfür sind die in den Abbildungen 17–19 dargestellten Moleküle H_2O , ClF_3 und SF_4 [17a]. Darüber hinaus haben diese lokalen Ladungskonzentrationen die

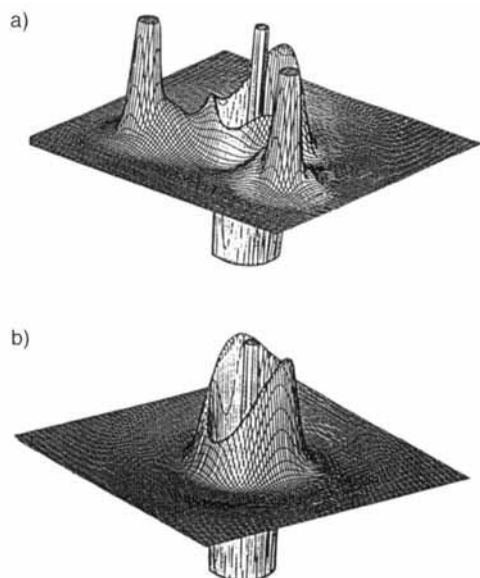


Abb. 17. Perspektivische Darstellung von $-\nabla^2\rho$ des Wassermoleküls a) in der Molekülebene σ_v , b) senkrecht zur Molekülebene σ'_v . Zwei der Maxima der CCs des O-Atoms in a) sind bindende CCs. Das dritte ist der Sattelpunkt zwischen den beiden in b) gezeigten Maxima die nicht bindende CCs darstellen (freie Elektronenpaare).

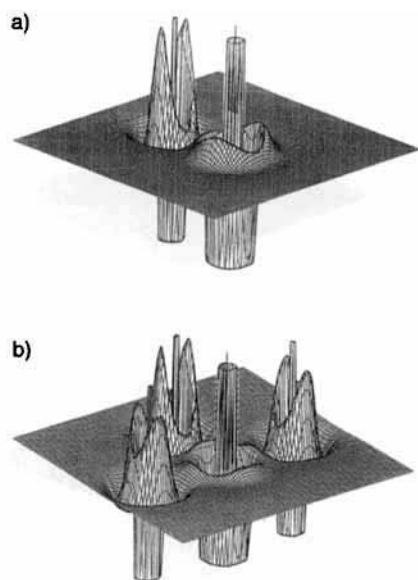


Abb. 18. Perspektivische Darstellung von $-\nabla^2\rho$ in a) der äquatorialen Ebene und b) der Molekülebene des ClF_3 -Moleküls. In a) stellen die drei Maxima in der Valenzschale von Cl zwei nichtbindende CCs (freie Elektronenpaare) und eine nichtbindende CC dar. In b) sind die drei bindenden CCs zu sehen. Das vierte Maximum stellt den Sattelpunkt zwischen den beiden nichtbindenden Maxima in a) dar.



Abb. 19. Isooberfläche der Laplace-Verteilung der Elektronendichte des Schwefelatoms in SF_4 . Es zeigt sich eine große Ladungskonzentration für das freie Elektronenpaar, zwei deutlich geringere Ladungskonzentrationen für die bindenden äquatorialen Elektronen und zwei weitere, noch geringere Ladungskonzentrationen für die bindenden axialen Elektronen, die alle die kugelförmige Rumpfelektronenwolke umgeben. Teile der Ladungskonzentrationen auf der Valenzschale der äquatorialen Fluoratome sind in den beiden unteren Ecken der Abbildung zu erkennen.

gleiche räumliche Anordnung und die gleiche relative Größe wie die Elektronenpaardomänen des VSEPR-Modells.

Das Sauerstoffatom im Wassermolekül enthält in seiner Valenzschale zwei Ladungskonzentrationen für bindende und zwei für nichtbindende (freie) Elektronenpaare, die etwa tetraedrisch angeordnet sind und somit den bindenden bzw. freien Elektronenpaardomänen des VSEPR-Modells entsprechen. Analog verfügt das Chloratom in ClF_3 in der Valenzschale über drei bindende und zwei nichtbindende Ladungskonzentrationen in trigonal-bipyramidaler Anordnung. Schließlich treten in der Valenzschale des Schwefelatoms in SF_4 vier bindende und eine nichtbindende Ladungskonzentration auf. Auch in diesem Molekül ist die Anordnung erwartungsgemäß trigonal-bipyramidal. Ferner können wir aus Abbildung 20 erkennen, daß der Laplace-Operator eine Bestätigung der zunehmend ellipsoid geformten Doppelbindungsdomänen in der Reihe der Moleküle

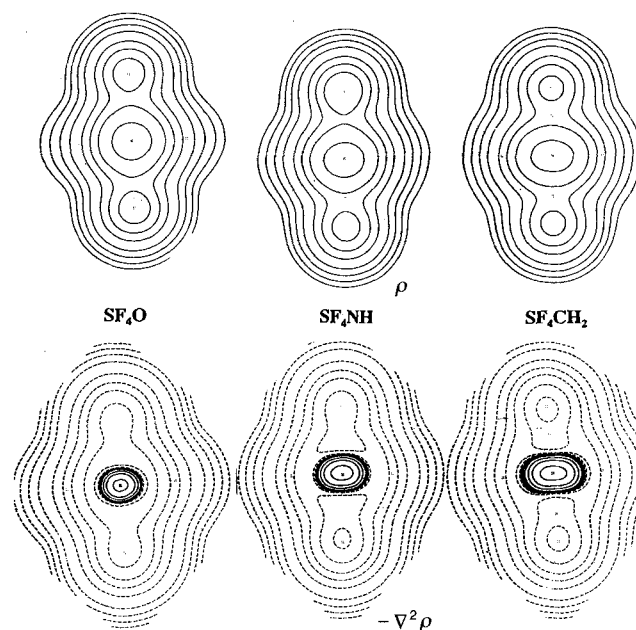


Abb. 20. Konturliniendiagramme der Elektronendichte ρ (oben) und von $-\nabla^2\rho$ (unten) in der Ebene durch das Maximum von $-\nabla^2\rho$ für die Doppelbindungen in $\text{O}=\text{SF}_4$, $\text{HN}=\text{SF}_4$ und $\text{H}_2\text{C}=\text{SF}_4$, die die zunehmende Ausbildung ellipsoider Doppelbindungsdomänen zeigen.

$\text{O}=\text{SF}_4$, $\text{HN}=\text{SF}_4$ und $\text{H}_2\text{C}=\text{SF}_4$ liefert, was wir bereits in den Abschnitten 2.2 und 2.5 auf der Basis des Elektronenpaardomänen-Modells diskutiert haben^[9].

Der Laplace-Operator der Elektronendichte liefert somit einen Beweis dafür, daß die Domänenversion des VSEPR-Modells auf einer realen physikalischen Basis fußt. Obwohl die Elektronen nicht so stark zu Paaren lokalisiert sind, wie man sich es nach dem Domänenmodell vorstellen würde, gibt es lokale Konzentrationen von Elektronendichte, die sowohl bindende als auch freie Elektronenpaardomänen repräsentieren und auch die gleichen Eigenschaften und relativen Größen wie diese Domänen haben.

4. Ausnahmen vom VSEPR-Modell

Wie in den vorangegangenen Abschnitten ausgeführt wurde, kann das VSEPR-Modell sehr erfolgreich für die Vorhersage der prinzipiellen Strukturmerkmale von Hauptgruppennichtmetall-Verbindungen eingesetzt werden. Weiterhin sind qualitative Aussagen über Abweichungen von den idealen Bindungswinkeln möglich. Ausnahmen zu den Vorhersagen dieses Modells sind ebenfalls bekannt geworden, wobei es sich speziell um Metall-Nichtmetall-Moleküle handelt. Die nun folgenden Abschnitte beschäftigen sich mit solchen – echten oder nur scheinbaren – Ausnahmen. Da das VSEPR-Modell sehr erfolgreich in vielen Fällen angewendet werden kann, scheint es lohnenswert, die Ausnahmen näher zu untersuchen, um festzustellen, warum dieses Modell in einigen Fällen versagt, und um darauf aufbauend zu einem besseren Verständnis der chemischen Bindung zu gelangen. Schließlich wollen wir versuchen, das VSEPR-Modell so zu modifizieren, daß auch die scheinbaren Ausnahmen richtig beschrieben werden können. Als erstes betrachten wir nun Ausnahmen bei Hauptgruppenelementverbindungen.

4.1. AX_5 -Moleküle

Obwohl die trigonale Bipyramide mit längeren axialen als äquatorialen Bindungen die bevorzugte Struktur ist, liegt die quadratische Pyramide energetisch nur geringfügig höher, was sich beispielsweise darin zeigt, daß letztere den Übergangszustand bei der Berry-Pseudorotation eines trigonal-bipyramidal gebauten Moleküls repräsentiert. PX_5 - und AsX_5 -Moleküle haben alle die erwartete trigonal-bipyramidale Struktur mit längeren axialen als äquatorialen Bindungen. Dies trifft ebenfalls auf die meisten SbX_5 -Moleküle wie SbCl_5 , $\text{Sb}(\text{CH}_3)_5$ ^[20a] und auch auf $\text{Bi}(\text{CH}_3)_5$ zu^[20b]. Im Gegensatz hierzu haben $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_5$ ^[21a] und $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_5$ ^[21b] im Kristall Strukturen, die am besten als quadratisch-pyramidal beschrieben werden können, wobei in beiden Fällen eine leichte Verzerrung in Richtung einer trigonalen Bipyramide vorliegt. Die eng verwandten Moleküle $\text{Sb}(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_5$ und $\text{Bi}(o\text{-FC}_6\text{H}_4)_5$ dagegen sind im festen Zustand trigonal-bipyramidal, wobei die Bismutverbindung in Lösung als Gemisch aus trigonal-bipyramidalen und quadratisch-pyramidalen Molekülen vorliegt^[22]. Es ist bekannt, daß die Energiedifferenz zwischen der Struktur einer trigonalen Bipyramide und der einer quadratischen Pyramide sehr gering ist. Weiter kann angenommen werden, daß die Energiedifferenz zwischen

diesen beiden Strukturen mit bei größer werdendem Zentralatom abnehmender Wechselwirkung zwischen den bindenden Domänen weiter abnimmt. So ist es nicht überraschend, daß die Energiedifferenz zwischen trigonaler Bipyramide und quadratischer Pyramide für die Verbindung $\text{Bi}(o\text{-FC}_6\text{H}_4)_5$ nahezu null ist. Es scheint daher klar zu sein, daß wegen der sehr geringen Energiedifferenz zwischen der trigonal-bipyramidalen und der quadratisch-pyramidalen Struktur bei einigen Antimon- und Bismutverbindungen Packungskräfte dazu führen, daß im festen Zustand die bevorzugte Struktur die quadratische Pyramide ist.

4.2. Stereochemisch inaktive freie Elektronenpaare

Wie bereits erwähnt wurde, sind SeCl_6^{2-} und die anderen AX_6E -Moleküle, die in Tabelle 7 aufgeführt sind, Ausnahmen zur Duodezet-Regel; diese Moleküle enthalten scheinbar sieben

Tabelle 7. Bindungslängen in einigen AX_6E -Ionen mit oktaedrischer Struktur.

Ion	Bindungslängen [pm]			Lit.
	beob.	ber. [a]	Abweichung [%] [b]	
SnCl_6^{4-}	283	239	18.4	[164]
SnBr_6^{4-}	308	254	21.3	[165]
PbCl_6^{4-}	289	252	14.7	[165]
PbBr_6^{4-}	313	267	17.2	[166]
PbI_6^{4-}	322	286	12.6	[167]
SbCl_6^{3-}	265	242	9.5	[168]
SbBr_6^{3-}	279	257	8.6	[169]
BiCl_6^{3-}	266	248	7.3	[170]
BiBr_6^{3-}	285	263	8.4	[171]
BiI_6^{3-}	307	282	8.9	[172]
SeCl_6^{2-}	240	216	11.1	[173]
SeBr_6^{2-}	258	231	11.7	[174]
TeCl_6^{2-}	254	234	8.5	[175]
TeBr_6^{2-}	269	249	8.0	[176]
TeI_6^{2-}	293	268	9.3	[177]
BrF_6^-	185	168 [c]	10.1	[25]

[a] Summe der Kovalenzradien r_{cov} . [b] Verhältnis beobachtet/berechnet. [c] $r_{\text{cov}}^{\text{Br}} + r_{\text{cov}}^{\text{F}} = (114 + 54) \text{ pm} = 168 \text{ pm}$. Der Kovalenzradius von Fluor wurde zu 54 pm angenommen, wie von uns 1992 vorgeschlagen [178].

Elektronenpaare in der Valenzschale des Zentralatoms, obwohl die maximale Zahl von Elektronenpaaren normalerweise sechs ist. Diese Moleküle sind auch in einem anderen Sinne Ausnahmen, da sie anscheinend reguläre oktaedrische Strukturen haben, d.h. das freie Elektronenpaar ist stereochemisch inaktiv und wird daher auch als „inertes Paar“ bezeichnet^[23]. Jedoch sind die Strukturen dieser Verbindungen nicht in jedem Fall experimentell eindeutig belegt: Im Kristall kann eine oktaedrische Struktur durch Fehlordnung vorgetäuscht werden, und in Lösung gelingt der spektroskopische Beweis für das Vorliegen einer oktaedrischen Struktur nicht immer einwandfrei^[24]. So können in Lösung fluktuierende nichtoktaedrische Strukturen durchaus oktaedrisch erscheinen. Dennoch gilt als sicher, daß einige dieser Moleküle tatsächlich oktaedrische Strukturen aufweisen. In diesen Fällen scheint es so zu sein, daß entweder die Valenzschalenelektronenpaare und/oder die Liganden aus sterischen Gründen („Überfrachtung“) die Besetzung der Valenzschale mit sieben Elektronenpaardomänen verhindern. Somit wird das freie Elektronenpaar gezwungen, eine kugelförmige

Domäne, welche den Atomrumpf umgibt, einzunehmen. Diese Interpretation wird durch den experimentellen Befund gestützt, daß die Bindungen in solchen Molekülen ungewöhnlich lang sind (Tabelle 7).

Das Argument, daß die räumliche Überfrachtung der Grund für die oktaedrischen Strukturen mancher AX_6E -Moleküle ist, wird auch dadurch gestützt, daß das BrF_6^- -Ion eine reguläre oktaedrische Struktur hat^[25], während bei IF_6^- ^[26] und XeF_6 ^[27] wegen der größeren Atomrumpfe und der damit geringeren Überfrachtung der Elektronenpaardomänen einfach überdachte oktaedrische Strukturen mit dem freien Elektronenpaar in der überdachenden Position gebildet werden. Wird jedoch die Überfrachtung mit Elektronenpaaren in der Valenzschale von Xenon noch weiter gesteigert, wie es beim XeF_8^{2-} -Ion, einem AX_8E -Typ, der Fall ist^[28], so wird das freie Elektronenpaar stereochemisch inaktiv; daher hat das XeF_8^{2-} -Ion eine quadratisch-antiprismatische Struktur, wie man sie für AX_8 -Moleküle, z.B. IF_8^- , erwarten sollte. Hiermit in Einklang sind die Xe-F-Abstände in XeF_8^{2-} länger als die I-F-Abstände in IF_8^- , was wiederum darauf hindeutet, daß das freie Elektronenpaar in XeF_8^{2-} eine innere, kugelförmige Domäne besetzt.

4.3. „Ionische“ Moleküle

Moleküle vom OX_2E_2 -Typ sollten winkelförmig sein und einen Bindungswinkel aufweisen, der kleiner als der Tetraederwinkel ist. Obwohl dies für H_2O und F_2O zutrifft (Tabelle 2) betragen die Bindungswinkel in $(SiH_3)_2O$ und $(GeH_3)_2O$ 144° bzw. 126°, im Li_2O - und im Na_2O -Molekül 180°. Das VSEPR-Modell basiert auf der Annahme, daß die Liganden X in einem AX_n -Molekül die Elektronen des Zentralatoms A ausreichend stark anziehen, so daß relativ stark lokalisierte Elektronenpaare gebildet werden. Dies trifft dann zu, wenn X eine A ähnliche oder größere Elektronegativität aufweist (z.B. F, O, OH). Solche Moleküle haben stets die mit dem VSEPR-Modell vorausgesagte Struktur. Sind die Liganden weniger elektronegativer als das Zentralatom, bilden die Elektronen keine deutlich lokalisierten Paare an A aus. In einem so extremen Fall wie bei Na_2O ist die Lokalisierung so schwach, daß das Molekül als aus einem schwach verzerrten Oxid- und zwei Natrium-Ionen bestehend angesehen werden kann. In diesem Fall wird die Geometrie des Moleküls von der Ligand-Ligand-Abstoßung dominiert – es entsteht ein lineares Molekül. Viele Liganden sind weniger elektronegativer als Sauerstoff; in diesen Fällen erwarten wir Bindungen mit deutlich ionischem Charakter, schwach lokalisierten Elektronen am Sauerstoffatom und damit Bindungswinkel, die größer als der Tetraederwinkel sind. So wurden durch ab-initio-Berechnungen^[28b] die Ladungen des Sauerstoff- und des Siliciumatoms in $(SiH_3)_2O$ zu -1.7 bzw. $+3.1$ bestimmt, was den ausgeprägt ionischen Bindungscharakter und den großen Bindungswinkel widerspiegelt. Das Kohlenstoffhomologe $(CH_3)_2O$ weist einen Bindungswinkel (112°) auf, der nur wenig größer als 109° ist. Dies ist mit dem kleineren Elektronegativitätsunterschied und dem schwächer ionischen Charakter der C–O-Bindungen konsistent. Im allgemeinen sind die VSEPR-Regeln nur anwendbar, wenn die Liganden eine dem Zentralatom ähnliche Elektronegativität aufweisen, so daß die Bindungen hauptsächlich kovalenten Charakter haben.

5. Metall-Nichtmetall-Moleküle

Die größte Zahl von offensichtlichen Ausnahmen vom VSEPR-Modell tritt bei Molekülen auf, die Metalle, einschließlich der Übergangsmetalle, enthalten. Aus diesem Grund und weil die Bindungen in vielen Metall-Nichtmetall-Molekülen überwiegend ionisch sind, wird häufig angenommen, daß das VSEPR-Modell nicht auf solche Moleküle angewendet werden kann, obwohl bereits vor über zwanzig Jahren gezeigt werden konnte, daß viele dieser Ausnahmen erklärt werden können, wenn die Verzerrung der Rumpfelektronendichte des Metallatoms zu einer nichtsphärischen Form berücksichtigt wird^[1]. Neuere Analysen des Laplace-Operators der Rumpfelektronendichte in Metall-Nichtmetall-Molekülen haben diese Sichtweise bestätigt und wichtige Informationen über die Art der Rumpfelektronendichteverzerrung geliefert. Im folgenden wollen wir diese neueren Arbeiten diskutieren.

5.1. Die Erdalkalimetalldihalogenide und verwandte Moleküle

Vor einiger Zeit wurde vorgeschlagen^[29], daß die Polarisierung der Metallatomrumpfe in den Erdalkalimetalldihalogenid-Molekülen durch die Halogenidliganden die Beobachtung verständlich machen kann, daß einige dieser Verbindungen in der Gasphase gewinkelt vorliegen, obwohl sowohl einfache elektrostatische Modelle für ionische Moleküle als auch das VSEPR-Modell für kovalente Moleküle eine lineare Struktur voraussetzen. Für CaF_2 wurde später vorgeschlagen^[1, 2], daß – wenn die Bindungsverhältnisse in diesem Molekül als überwiegend ionisch angesehen werden – die Wechselwirkung der negativ geladenen Fluoridliganden mit dem polarisierbaren Ca^{2+} -Rumpf zu einer teilweisen Lokalisierung der acht Elektronen der äußeren Schale als vier tetraedrisch ausgerichtete Elektronenpaare führt, woraus eine nichtsphärische Form des Elektronenrumpfes resultiert. Diesem Modell entsprechend besetzen die negativ geladenen Liganden zwei gegenüberliegende Flächen des so gebildeten Tetraeders und minimieren so die Wechselwirkung zwischen ihnen und den vier teilweise lokalisierten Elektronenpaaren (Abb. 21 c). Daraus folgt, daß MX_2 -Moleküle eine gewinkelte Struktur annehmen werden, wenn die Rumpfelektronen hinreichend stark polarisiert sind (Abb. 21 a, b). Diesem Modell zufolge sollte der Bindungswinkel mit zunehmender Polarisierbarkeit des Metallatoms, d.h. von Beryllium zu Barium, und mit zunehmender Polarisationskraft der Liganden, d.h. von Iod zu Fluor, immer stärker von 180° abweichen. Dies ist, wie Tabelle 8 zeigt, tatsächlich der Fall.

Tabelle 8. Bindungswinkel [°] von Halogeniden der 2. Hauptgruppe in der Gasphase [2].

MX_2	X = F	Cl	Br	I
BaX_2	180	180	180	180
MgX_2	180	180	180	180
CaX_2	133–155	180	173–180	180
SrX_2	108–135	120–143	133–180	161–180
BaX_2	100–117	100–127	95–135	102–105

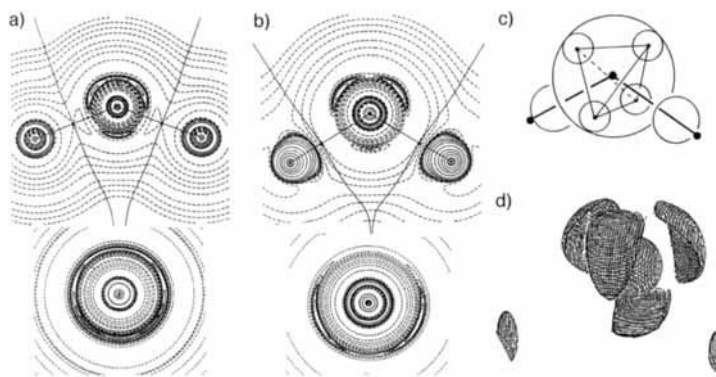


Abb. 21. Strukturen der Erdalkalimetalldihalogenide. a) Konturliniendiagramm von $-\nabla^2\rho$ für SrF_2 in der Molekülebene (oben) und senkrecht zur Molekülebene (unten). b) Konturliniendiagramm von $-\nabla^2\rho$ für BaH_2 in der Molekülebene (oben) und senkrecht zur Molekülebene (unten). c) Das Modell, das ursprünglich vorgeschlagen wurde, um die gewinkelte Struktur von CaF_2 zu erklären. Zu erkennen sind die vier tetraedrisch angeordneten partiell lokalisierten Elektronenpaare. d) Dreidimensionale Darstellung der Null-Konturlinie von $-\nabla^2\rho$ für BaH_2 . Deutlich zeigen sich die vier Ladungskonzentrationen auf der äußeren Schale des Atomrumpfes, die den inneren sphärischen Atomrumpf umgibt.

Ab-initio-Rechnungen haben ebenfalls gezeigt, daß die Dihalogenide und die Dihydride von Ca, Sr und Ba gewinkelte Strukturen aufweisen sollten^[30a, b], und die aus diesen Rechnungen erhaltene Gesamtelektronendichte ist bezüglich ihres Laplace-Operators analysiert worden. Obwohl die Laplace-Operatoren der berechneten Elektronendichten der Fluoride und Hydride von Ca, Sr und Ba sowie von $\text{Ca}(\text{CH}_3)_2$ vermutlich wegen der ionischen Natur dieser Moleküle keine Ladungskonzentrationen auf der Valenzschale aufweisen, zeigen sie in jedem Fall, daß die äußerste Schale des Atomrumpfes nicht kugelförmig ist, sondern vier etwa tetraedrisch angeordnete Ladungskonzentrationen aufweist (Abb. 21)^[30b]. Zwei dieser Rumpfladungskonzentrationen (Charge Concentrations, CC) befinden sich auf der den Ligandatomen gegenüberliegenden Seite. Diese CCs rühren von der Abstoßung der Rumpfelektronen durch die Liganden her, während die anderen beiden Ladungskonzentrationen eine Konsequenz des Pauli-Prinzips sind. Damit konnte das früher vorgeschlagene Modell vollständig durch die Analyse des Laplace-Operators der Elektronendichte bestätigt werden. Die Bildung von vier Ladungskonzentrationen auf der äußeren Schale des Metallatomrumpfes in diesen Molekülen kann analog zur Bildung der vier Ladungskonzentrationen in der Valenzschale des Sauerstoffatoms im Wassermolekül gesehen werden. Beim Wassermolekül handelt es sich um die Anziehung des Wasserstoffkerns auf Elektronen in Kombination mit dem Pauli-Prinzip, die zu zwei bindenden und zwei nichtbindenden Ladungskonzentrationen führt. Im Gegensatz dazu bewirkt beispielsweise im BaF_2 -Molekül die Abstoßung der Rumpfelektronen durch die Fluoridliganden die Bildung von vier Ladungskonzentrationen auf der äußersten Schale des Rumpfes, wobei die Fluoridliganden Positionen gegenüber den Löchern zwischen den Ladungskonzentrationen besetzen, so daß ein gewinkeltes Molekül resultiert.

Es ist vernünftig anzunehmen, daß die gewinkelte Struktur von Bis(pentamethylcyclopentadienyl)calcium^[31] ebenfalls durch die Verzerrung des Calciumrumpfes durch die Liganden verursacht wird.

5.2. d^0 -Übergangsmetallverbindungen

Üblicherweise wird davon ausgegangen, daß das VSEPR-Modell nicht für übergangsmetallhaltige Moleküle herangezogen werden kann, und die meisten neueren Diskussionen zur Struktur dieser Moleküle basieren auf dem Molekülorbital(MO)-Modell. Trotzdem kann das VSEPR-Modell auf viele übergangsmetallhaltige Moleküle angewendet werden, obwohl es eine relativ große Zahl von Ausnahmen gibt. Die Anwendung des VSEPR-Modells auf Übergangsmetallverbindungen, speziell solche, in denen das Metall d^0 -Konfiguration hat, ist auf den ersten Blick problemlos, da es keine nichtbindenden Elektronen in der Valenzschale der Metalle gibt, so daß nur Strukturen des Typs AX_2 , AX_3 , ... AX_n vorausgesagt werden. Die Anordnung von negativen Ionen um ein zentrales, positives Metall-Ion führt zur Vorhersage der gleichen Strukturen, so daß die vorhergesagten Strukturen unabhängig vom ionischen Charakter der Bindungen sind. Trotzdem haben einige dieser Moleküle nicht die erwarteten Strukturen. Im folgenden wird gezeigt werden, daß diese abweichenden Strukturen durch die Verzerrung der Rumpfelektronenwolke durch die Liganden erklärt werden können, analog wie dies schon bei den Halogeniden und Hydriden der Erdalkalimetalle angeführt wurde, und daß diese Verzerrung in einigen Fällen durch eine Analyse des Laplace-Operators der Elektronendichte des Metallrumpfes bestätigt werden konnte.

5.2.1. MX_3 -Moleküle

Die berechneten Strukturen von ScH_3 , TiH_3^+ und $\text{Ti}(\text{CH}_3)_3^+$ sind pyramidal und nicht planar^[32, 33]. Die pyramidalen Strukturen stimmen mit der Bildung von tetraedrisch angeordneten CCs wie in BaH_2 überein, was zu einer insgesamt pyramidalen Geometrie dieser Moleküle führt, in denen die Liganden Positionen einnehmen, die den „Löchern“ zwischen den CCs gegenüberliegen (Abb. 22). Diese Schlußfolgerung bedarf allerdings noch der Bestätigung durch eine genaue Analyse des Laplace-Operators der Elektronendichte.

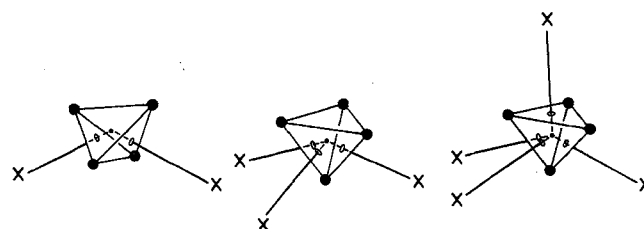


Abb. 22. Schematische Darstellung des Einflusses von vier tetraedrisch angeordneten Rumpfladungskonzentrationen auf die Strukturen von MX_2 -, MX_3 - und MX_4 -Molekülen (M ist ein polarisierbares Metallatom), der zu gewinkelten, pyramidalen bzw. tetraedrischen Molekülstrukturen führt.

5.2.2. MX_4 -, MX_3Y -, MX_2Y_2 - und MX_3YZ -Moleküle

Vier Liganden sollten auch vier CCs erzeugen, und falls die Liganden tetraedrisch angeordnet sind, sollten sie auch den „Löchern“ zwischen den CCs gegenüber liegen, womit keine Verzerrung gegenüber der von dem VSEPR-Modell vorausgesagten tetraedrischen Anordnung zu erwarten wäre (Abb. 22).

Alle bisher studierten $\text{MX}_4\text{-d}^0$ -Übergangsmetallmoleküle haben tatsächlich eine reguläre tetraedrische Struktur; hierzu zählen die Tetrahalogenide von Titan, Zirkonium und Hafnium, alle MO_4^{2-} -Ionen und die Tetraoxide RuO_4 und OsO_4 . Berechnungen ergaben, daß die tetraedrische Struktur von TiH_4 einem lokalen Minimum entspricht, welches wahrscheinlich auch das globale Minimum repräsentiert^[34]. Sämtliche $\text{MX}_3\text{Y-}$, MX_2Y_2 - und $\text{MX}_3\text{Z-}$ Moleküle wie VOF_3 , VOCl_3 , MoNF_3 , CrO_2F_2 und WNF_3 haben ebenfalls Tetraedergeometrie, wobei allerdings die Bindungswinkel von denen des idealen Tetraeders auf unerwartete Weise abweichen^[2]. Beispielsweise sind die O=Cr=O- Winkel in CrO_2F_2 und CrO_2Cl_2 kleiner als die idealen Tetraederwinkel, während beim analogen Hauptgruppenmolekül SO_2F_2 dieser Winkel erwartungsgemäß größer als 109.5° ist (Abb. 23 a). Der Laplace-Operator der Elektronendichte zeigt keine Ladungskonzentration auf der Valenzschale, aber auf der äußeren Schale des Atomrumpfes gegenüber jedem Liganden, wobei die Ladungskonzentrationen auf den von den Sauerstoffatomen abgewandten Seiten größer sind als die auf den von den Halogenen abgewandten (Abb. 23 b–d). Die Wechselwirkung der Doppelbindungsdomänen mit diesen größeren Ladungskonzentrationen verringert den O=Cr=O- Winkel und führt so zu einer Zunahme des F-Cr-F- Winkels (Abb. 23 e). Analog hierzu sind

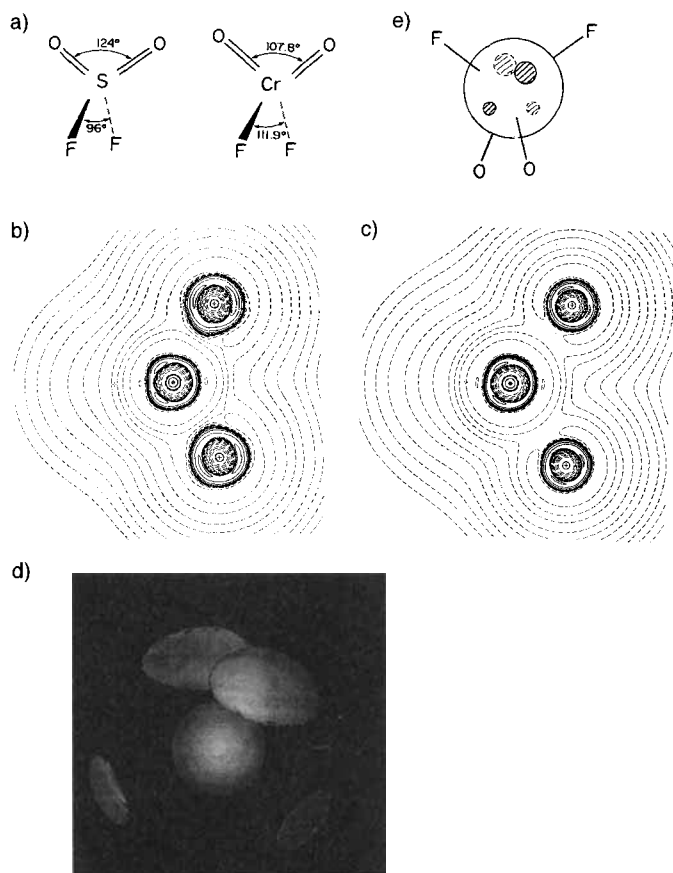


Abb. 23. a) Strukturparameter von SO_2F_2 und CrO_2F_2 . b)–e) Detaildarstellungen zu CrO_2F_2 . b) Konturliniendiagramm von $-\nabla^2\rho$ in der OCrO- Ebene. c) Konturliniendiagramm von $-\nabla^2\rho$ in der FCrF- Ebene. d) Isoberfläche von $-\nabla^2\rho$ für den Rumpf des Chromatoms, welche die vier Ladungskonzentrationen zeigt. Es existieren zwei höhere Ladungskonzentrationen den Sauerstoffatomen gegenüber und zwei schwächere den Fluoriatomen gegenüber. Diese Ladungskonzentrationen umgeben alle einen kugelförmigen Bereich von inneren Rumpfelektronen. e) Anordnung der Rumpfladungskonzentrationen relativ zu den Liganden.

die O-V-Cl- Winkel in VOCl_3 kleiner als der Tetraederwinkel, während in POCl_3 die O-P-Cl- Winkel erwartungsgemäß größer als der Tetraederwinkel sind, was durch den großen Raumbedarf der P-O- Doppelbindungsdomäne erklärt werden kann. Auch beim VOCl_3 wird eine starke Ladungskonzentration in der äußeren Rumpfelektronenschale auf der dem Sauerstoffatom abgewandten Seite gefunden, was zu einer Aufweitung des Cl-V-Cl- Winkels und zu einer Abnahme des O-V-Cl- Winkels führt (Abb. 24)^[36]. Eine ähnliche Situation liegt bei den berechneten Strukturen der Moleküle MoNF_3 und WNF_3 vor, bei denen der N-Mo-F- (104.5°) bzw. N-W-F- Winkel (105.8°) kleiner als der Tetraederwinkel ist und große CCs auf der dem dreifach gebundenen Stickstoffatom abgewandten Seite beobachtet werden^[37].

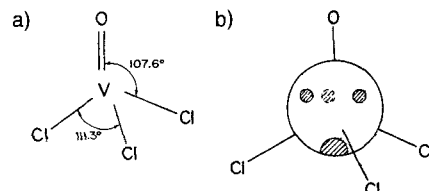


Abb. 24. a) Strukturparameter, b) Anordnung der Rumpfladungskonzentrationen relativ zu den Liganden im VOCl_3 -Molekül.

5.2.3. MX_5 - und $\text{MX}_4\text{Y-}$ Moleküle

Alle bekannten Pentahalogenide von Vanadium, Niob und Tantal haben die nach dem VSEPR-Modell vorhergesagte trigonal-bipyramidale Struktur mit längeren axialen und kürzeren äquatorialen Bindungen. Dagegen ist $\text{Ta}(\text{CH}_3)_5$ quadratisch-pyramidal gebaut^[20a], und die berechneten Strukturen von $\text{Ta}(\text{CH}_3)_5$ und den hypothetischen Molekülen VH_5 , $\text{V}(\text{CH}_3)_5$ und TaH_5 sind ebenfalls quadratisch-pyramidal^[38].

Der Laplace-Operator der Elektronendichte wurde für VF_5 , VH_5 und $\text{V}(\text{CH}_3)_5$ analysiert. In allen Fällen gibt es keine Hinweise auf eine Ladungskonzentration auf der Valenzschale, aber auf fünf Ladungskonzentrationen auf der äußeren Rumpfelektronenschale, jeweils von den Liganden abgewandt (Abb. 25)^[35]. Im trigonal-bipyramidal gebauten VF_5 -Molekül befinden sich die äquatorialen Fluorliganden gegenüber „positiven Löchern“ der Rumpfelektronenwolke, während die axialen Fluorliganden gegenüber Ladungskonzentrationen liegen. In den quadratisch-pyramidalen Molekülen VH_5 und $\text{V}(\text{CH}_3)_5$ sind dagegen alle Liganden gegenüber „positiven Löchern“ der Rumpfelektronenwolke angeordnet. Die Wechselwirkung der Liganden mit den Ladungskonzentrationen sollte zu einem Anstieg der Energie der trigonal-bipyramidalen gegenüber der quadratisch-pyramidalen Struktur führen. Daher sollte bei hinreichend großer Wechselwirkung der Liganden mit den Rumpfelektronen die quadratische Pyramide gegenüber der trigonalen Bipyramide stabilisiert werden. Hiermit in Einklang ist die Tatsache, daß

Der Platzbedarf einer Einfachbindungsdomäne in der Valenzschale am stärksten kovalent gebundenen Liganden H und CH_3 die quadratisch-pyramidale Struktur in VH_5 , TaH_5 und $\text{Ta}(\text{CH}_3)_5$ stabilisieren, während die weniger kovalent gebundenen Halogenidliganden die Rumpfelektronendichte nicht genügend verzerren, um eine quadratisch-pyramidale Struktur bilden zu können. Daher haben Moleküle wie VF_5 auch die gemäß dem VSEPR-Modell vorhergesagte trigonal-bipyramidale Struktur.

Alle bekannten $\text{d}^0\text{-MX}_4\text{Y-}$ Moleküle wie CrOF_4 , MoOF_4 und WScI_4 haben quadratisch-pyramidale Strukturen^[2] und nicht die erwartete trigonal-bipyramidale Struktur des analogen Mo-

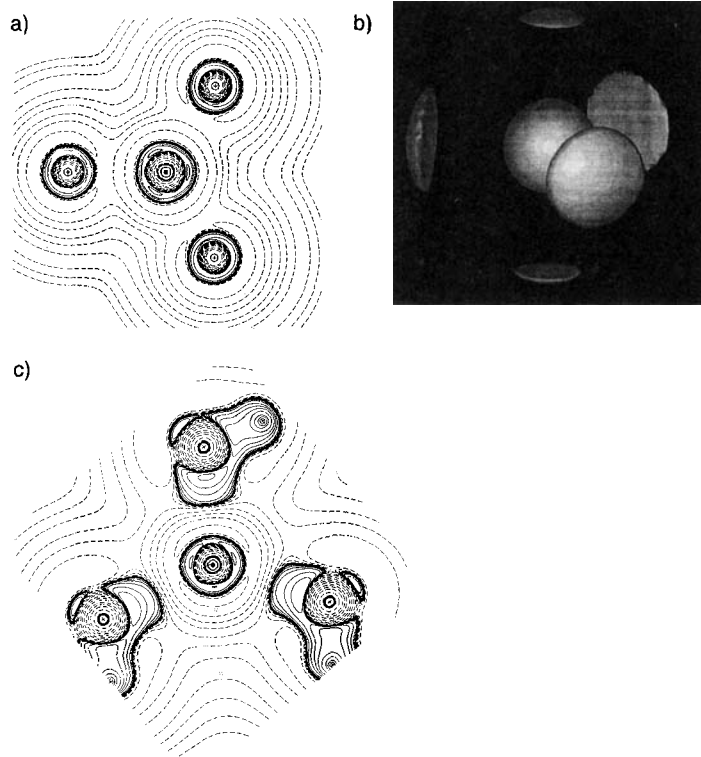


Abb. 25. a) Konturliniendiagramm von $-\nabla^2\rho$ für die Äquatorebene des trigonal-bipyramidal gebauten VF_5 -Moleküls. b) Isooberfläche von $-\nabla^2\rho$ für den Rumpf des Vanadiumatoms in VF_5 , mit den fünf Rumpfladungskonzentrationen, die die inneren, kugelförmigen Rumpfelektronen umgeben. c) Konturlinienkarte von $-\nabla^2\rho$ für eine Ebene durch die C_4 -Achse des quadratisch-pyramidalen $\text{V}(\text{CH}_3)_5$ -Moleküls.

leküls SOF_4 . Der Laplace-Operator der Elektronendichte von CrOF_4 und MoOF_4 zeigt^[35], wie auch schon bei VF_5 beobachtet, keine Ladungskonzentration in der Valenzschale, aber in jedem Fall weisen die Rumpfelektronen fünf CCs mit einer quadratisch-pyramidalen Anordnung auf. Es zeigt sich, daß die CC, welche durch den doppelt gebundenen Sauerstoff hervorgerufen wird, größer ist als die CCs, die durch die einfach gebundenen Fluoratome erzeugt werden (Abb. 26a–c). Diese durch den Sauerstoff hervorgerufene Ladungskonzentration ist für die Stabilisierung der quadratischen Pyramide gegenüber der trigonalen Bipyramide verantwortlich. Es besteht eine bemerkenswerte Ähnlichkeit zwischen den Strukturen dieser quadratisch-pyramidalen MX_4Y -Übergangsmetallmoleküle und den quadratisch-pyramidalen Hauptgruppenmolekülen des Typs AX_5E , z.B. BrF_5 (Abb. 26d), in denen das nichtbindende Elektronenpaar E eine Position unterhalb der quadratischen Grundfläche besetzt und somit die oktaedrische Anordnung von sechs Valenzschalendomänen vervollständigt. Die hohe Ladungskonzentration auf der vom Sauerstoffatom abgewandten Seite in MoOF_4 und CrOF_4 verhält sich wie ein freies Elektronenpaar in der Weise, daß sie die Struktur der trigonalen Bipyramide zu der einer quadratischen Pyramide verzerrt. Diese Verzerrung ist allerdings erwartungsgemäß schwächer als die, die durch das freie Elektronenpaar in AX_5E -Molekülen hervorgerufen wird; die $X_{\text{aq}}\text{-A-X}_{\text{ax}}$ -Winkel in den quadratisch-pyramidalen übergangsmetallhaltigen Molekülen sind größer als 90° , während sie in den AX_5E -Molekülen kleiner als 90° sind (Abb. 26b, d).

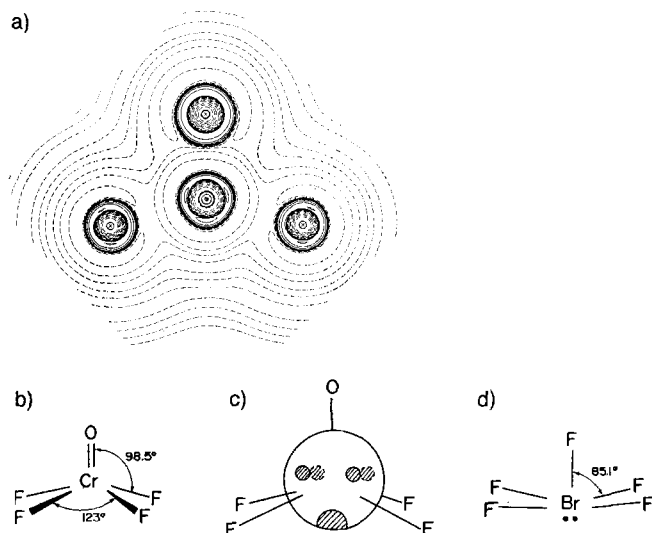


Abb. 26. a) Konturliniendiagramm von $-\nabla^2\rho$ für eine vertikale Ebene durch das quadratisch-pyramidale CrOF_4 -Molekül. b) Strukturparameter und c) Anordnung der Rumpfladungskonzentrationen relativ zu den Liganden in CrOF_4 . d) Struktur des BrF_5 -Moleküls.

In allen bisher untersuchten Fällen zeigte sich, daß ein doppelt gebundener Ligand wie Sauerstoff die Rumpfelektronendichte stärker verzerrt, als dies bei einfach gebundenen Liganden wie Fluor oder Chlor der Fall ist. Dem Laplace-Operator der berechneten Elektronendichte der Nitridokomplexe MoNF_3 und MoNF_4^- nach scheint es so zu sein, daß das dreifach gebundene Stickstoffatom die Rumpfelektronendichte noch stärker verzerrt als ein doppelt gebundenes Sauerstoffatom^[37]. So hat MoNF_4^- genau wie MoOF_4 eine quadratisch-pyramidale Struktur.

5.2.4. MX_6 -Moleküle

Zwei Strukturtypen konnten für d^0 -konfigurierte übergangsmetallhaltige MX_6 -Moleküle gefunden werden – die nach dem VSEPR-Modell vorausgesagte oktaedrische bei CrF_6 ; MoF_6 , WF_6 , WCl_6 , WBr_6 , TiF_6^{2-} , ZrCl_6^{2-} , $\text{W}(\text{NMe}_2)_6$ und $\text{W}(\text{OMe})_6$ ^[38] und eine trigonal-prismatische Struktur bei WMe_6 ^[39] und ZrMe_6^{2-} ^[40]. Der Laplace-Operator der Elektronendichte des Metallatomrumpfes in CrF_6 weist sechs LOCCs mit oktaedrischer Anordnung auf, so daß sich jeder Ligand einer Ladungskonzentration gegenüber befindet (Abb. 27a)^[35]. Der Laplace-Operator der Elektronendichte ist für WMe_6 und ZrMe_6^{2-} bisher nicht berechnet worden, wohl aber für eine angenommene trigonal-prismatische Struktur von $\text{Cr}(\text{CH}_3)_6$ ^[35] (Abb. 27b, c). In diesem Fall wurden fünf LOCCs mit trigonal-bipyramidalen Anordnung gefunden, wobei die Liganden jeweils gegenüber einer der sechs Flächen der trigonalen Bipyramide sitzen. Dies entspricht einer Anordnung, in der die Liganden gegenüber „positiven Löchern“ in der Ladungsdichte der Rumpfelektronen sitzen. Offensichtlich ist bei CrF_6 die Wechselwirkung zwischen den Fluorliganden und den Rumpfelektronen nicht stark genug, um zu einer Abweichung von der nach dem VSEPR-Modell vorhergesagten oktaedrischen Struktur zu führen, während bei $\text{Cr}(\text{CH}_3)_6$ die stärkere Wechselwirkung der Methylgruppen mit den Rumpfelektronen eine stärkere Verzerrung bewirkt und zur trigonal-prismatischen Struktur führt, in

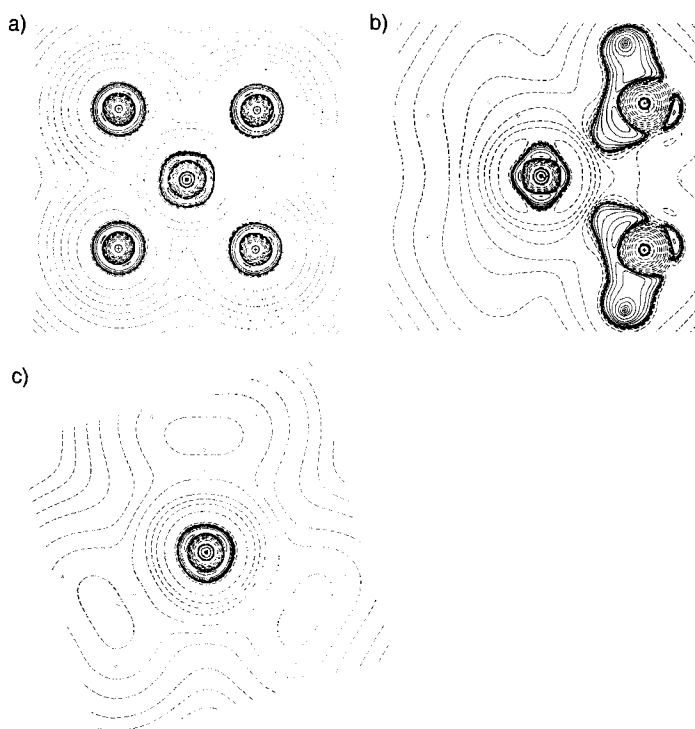


Abb. 27. a) Konturliniendiagramm von $-\nabla^2\rho$ in einer Ebene des oktaedrischen CrF_6 -Moleküls. b) Konturliniendiagramm von $-\nabla^2\rho$ in einer vertikalen Ebene des trigonal-prismatischen $\text{Cr}(\text{CH}_3)_6$ -Moleküls. c) Konturliniendiagramm von $-\nabla^2\rho$ für die horizontale Symmetrieebene von $\text{Cr}(\text{CH}_3)_6$.

der die Wechselwirkung zwischen den Liganden und den CCs minimiert ist^[35].

Auf der Basis aller zur Verfügung stehenden Beispiele scheint es sinnvoll anzunehmen, daß die Rumpfelektronenwolke der Metallzentren von den Liganden in Übereinstimmung mit dem Pauli-Prinzip verzerrt wird und so mehrere CCs ausbildet. Diese bevorzugen eine Anordnung, die die Wechselwirkungen zwischen ihnen minimiert; vier CCs haben daher eine tetraedrische, fünf eine trigonal-bipyramidale und sechs eine oktaedrische Anordnung. Liganden, die mit den Rumpfelektronen des Metallzentrums stark genug wechselwirken – besonders H, CH_3 und O im Fall von Übergangsmetallverbindungen und F, H und CH_3 in Verbindungen mit den leichter polarisierbaren Erdalkalimetallen – nehmen daher Positionen ein, die in manchen Fällen von der durch das VSEPR-Modell vorhergesagten abweicht. Sie besetzen den „Löchern“ der Rumpfelektronen gegenüberliegende Plätze zwischen den CCs und minimieren so ihre Wechselwirkung mit diesen, ohne dabei die Ligand-Ligand-Wechselwirkung stark zu vergrößern. Die Struktur von Molekülen mit nur schwach mit den Rumpfelektronen wechselwirkenden Liganden – etwa Fluor in Übergangsmetallverbindungen – wird von den Wechselwirkungen zwischen den bindenden Elektronenpaaren oder den Liganden bestimmt, so daß sie die erwartete VSEPR-Geometrie aufweisen. Es zeigt sich darüber hinaus, daß stärker kovalent gebundene Liganden auch zu einer stärkeren Verzerrung der Rumpfelektronen führen. Beispielsweise konnte durch ab-initio-Rechnungen für die Serie ScH_6^{3-} , TiH_6^{2-} , VH_6^- , CrH_6 und MnH_6^+ gezeigt werden, daß bei den mehr ionischen Molekülen ScH_6^{3-} und TiH_6^{2-} die oktaedrischen Strukturen energetisch niedriger liegen als die trigonal-prismatischen, während die

mehr kovalent gebundenen Moleküle VH_6^- , CrH_6 und MnH_6^+ aus energetischen Gründen trigonal-prismatische Strukturen bilden. Weitere Arbeiten sind allerdings notwendig, bevor diese Hypothese endgültig bestätigt werden kann.

5.3. d^1 - bis d^{10} -Übergangsmetallverbindungen

Es scheint klar zu sein, daß die Strukturen von übergangsmetallfreien und von d^0 -übergangsmetallhaltigen Molekülen verzerrt werden und von den nach dem VSEPR-Modell vorhergesagten Strukturen abweichen, wenn dies durch die Wechselwirkung zwischen den Liganden und einem verzerrten, nicht-kugelförmigen Atomrumpf begünstigt wird. Daher ist es sinnvoll anzunehmen, daß auch die Strukturen der übergangsmetallhaltigen Moleküle mit Elektronenkonfigurationen von d^1 bis d^{10} durch die Form der Rumpfelektronenwolke bestimmt werden. Ist die d-Schale weder vollständig leer noch vollständig gefüllt (d^1 – d^9), kann sie bereits verzerrt sein, ohne daß dies durch einen Liganden verursacht würde. Tatsächlich konnte bereits in einer ersten groben Näherung gezeigt werden, daß unter der Annahme, daß die unvollständig gefüllten d-Schalen entweder eine gestreckte oder eine abgeplattete ellipsoide Form haben, die Strukturen vieler übergangsmetallhaltiger Moleküle auf dieser Basis erklärt werden können^[2]. Beispielsweise kann ein gestreckter ellipsoider Rumpf zu quadratisch-planaren AX_4 -, quadratisch-pyramidalen AX_5 - und quadratisch-bipyramidalen Molekülen (D_{4h}) führen.

MacDougall und Hall^[41] berichteten über eine erste Analyse des Laplace-Operators der Elektronendichte einiger übergangsmetallhaltiger Moleküle, einschließlich solcher mit nicht-abgeschlossener d-Schale. Bisher gibt es aber zu wenige solcher Arbeiten, um verallgemeinernde Schlüsse über den Einfluß der Rumpfelektronen auf die Struktur solcher Moleküle zu ermöglichen. Laing^[42] hat auf die bemerkenswerte Tatsache hingewiesen, daß übergangsmetallhaltige Moleküle, die der Sidgwick-Regel^[43] gehorchen, nach der stabile Organometallverbindungen insgesamt 18 bindende und nichtbindende Elektronen in ihrer Valenzschale enthalten, immer die nach dem VSEPR-Modell vorhergesagten Strukturen aufweisen. Übergangsmetallhaltige Moleküle hingegen, die nicht der Sidgwick-Regel gehorchen, weichen oft von den nach dem VSEPR-Modell vorhergesagten Strukturen ab. Bisher konnte allerdings noch keine einfache und allgemeingültige Erklärung für dieses Verhalten gefunden werden. Es scheint aber vernünftig anzunehmen, daß die Übergangsmetalle in Molekülen, die der Sidgwick-Regel gehorchen, auch ein kugelförmiges Rumpfelektronenpotential aufweisen, während dies bei denen, die nicht der Sidgwick-Regel folgen, oft nicht der Fall ist. Es ist zu hoffen, daß weitere Studien der Elektronendichteverteilung von Rumpfelektronen in übergangsmetallhaltigen Molekülen schließlich auch zu einem besseren Verständnis dafür führen, inwieweit die Form der Rumpfelektronenwolke vom VSEPR-Modell abweichende Strukturen begünstigen kann. Darüber hinaus scheint die Hoffnung berechtigt, daß ein modifiziertes VSEPR-Modell entwickelt werden kann, welches ebenso erfolgreich zur Vorhersage der Strukturen von Verbindungen der Übergangsmetalle eingesetzt werden kann wie das ursprüngliche VSEPR-Modell zur Vorhersage der Strukturen von Molekülen, die keine Metallatome enthalten.

6. Zusammenfassung und Überlegungen zur pädagogisch geschickten Einführung in Molekülstrukturen und chemische Bindung

Das VSEPR-Modell, speziell in seiner erweiterten Form der Elektronenpaardomänen, ist nach wie vor das einfachste und nützlichste Modell zur qualitativen Vorhersage von Molekülstrukturen. Es hilft uns, qualitativ viele Eigenschaften von Molekülstrukturen zu verstehen, die anders nur schwer erklärt werden können. Darüber hinaus bietet es eine Basis für die Diskussion und das Verständnis der Strukturen vieler neuer Moleküle. Seine physikalische Basis ist das Pauli-Prinzip, und es ist von keinem Orbitalmodell abhängig. Somit ist es eine nützliche Alternative zu den vertrauten Valence-bond (VB)- und MO-Methoden, die uns ebenfalls wichtige Informationen zum Verständnis von Molekülstrukturen liefern können.

Einfache Betrachtungen zu Molekülstruktur und Bindung basieren fast immer auf wasserstoffähnlichen Atomorbitalen. Auf diesem Niveau wird dann häufig argumentiert, daß „ein Orbital als der Raum betrachtet werden kann, in dem die Wahrscheinlichkeit hoch ist, ein Elektron zu finden“. Darüber hinaus wird auch oft ein Orbital als Ladungswolke mit variierender Elektronendichte beschrieben. Dann werden die Formen von s-, p- und manchmal auch d-Orbitalen – meist in sehr angenäherter Weise – beschrieben, aber nicht abgeleitet, erklärt oder in anderer Weise diskutiert. Eine Bindung wird in diesem Modell definiert als „eine Vereinigung oder Überlappung von Orbitalen der bindenden Atome, wodurch eine Ladungswolke erzeugt wird, die sich an und zwischen den Kernen befindet und diese so zusammenhält“. Da Atomorbitale oft nicht für diese Art der Bindungsbeschreibung in Molekülen geeignet sind, z.B. bei Kohlenstoffverbindungen, wurde das Konzept der Hybridisierung eingeführt, wobei die Hybridorbitale so gewählt werden, daß sie die zu beschreibende Struktur richtig wiedergeben. Wiederum kann die mathematische Prozedur der Bildung von Hybridorbitalen auf diesem Anfängerniveau nicht erklärt werden, und die üblicherweise verwendeten Darstellungen dieser Hybridorbitale geben den falschen Eindruck, daß die Hybridisierung von einem Satz von Atomorbitalen zu einem Satz von Hybridorbitalen ein physikalischer Vorgang ist, bei dem sich die Gesamtelektronendichte am Atom ändert. Diese übliche Art der Einführung in die chemische Bindung gibt nicht nur keinerlei Erklärung für eine vorliegende Molekülstruktur, sondern führt auch zu falschen oder zumindest sehr irreführenden Gedankengebäuden. Im Gegensatz hierzu ist die Domänenversion des VSEPR-Modells eine einfache und leicht verständliche Methode, um chemische Bindungen zu beschreiben, wobei zugleich die Molekülstruktur erklärt werden kann, ohne falsche oder irreführende Beschreibungen von quantenmechanischen Konzepten nutzen zu müssen, mit denen man sich auf dem „Einsteigniveau“ nicht gebührend befassen kann.

Gute quantitative Vorhersagen von Molekülstrukturen können für viele Moleküle durch ab-initio-MO-Berechnungen erhalten werden, allerdings liefern diese Berechnungen wegen der Komplexität der großen Basissätze (modifizierte Atomorbitale) wenig Verständnis für die Gründe, die zu einer bestimmten Struktur führen. Jedoch können wir aus solchen ab-initio-Rechnungen wie auch aus sehr sorgfältig bei tiefen Temperaturen durchgeführten Röntgenstrukturanalysen recht genaue Elek-

tronendichteverteilungskarten eines Moleküls erhalten, aus denen wir wiederum im Idealfall ein besseres Verständnis der chemischen Bindung gewinnen können. Es ist besonders wichtig, daß noch präzisere Elektronendichteverteilungen aus Tieftemperaturröntgendaten abgeleitet werden, um die aus ab-initio-Studien erhaltenen zu bestätigen und auch um ein nicht selten auftretendes Mißverständnis auszuräumen, nach dem die Analyse von mit ab-initio-Methoden berechneten Elektronendichteverteilungen nicht mehr zum Verständnis der chemischen Bindung beiträgt, als es bereits durch die MO-Beschreibung eines Moleküls der Fall ist. Richtiger ist vielmehr, daß die Elektronendichteverteilung eines Moleküls eine beobachtbare Eigenschaft ist, die von der verwendeten experimentellen oder theoretischen Methode unabhängig ist, solange sie mit ausreichender Genauigkeit bestimmt wird.

Die Analyse der Elektronendichteverteilung in Form ihres Laplace-Operators hat sich als besonders ergiebig herausgestellt. Der Laplace-Operator der Elektronendichte von metallfreien Hauptgruppenmolekülen zeigt lokale Konzentrationen von Elektronendichte an, die in ihrer Lage, Größe und Form recht gut den Elektronenpaardomänen des VSEPR-Modells entsprechen, und stützt somit nachhaltig dieses Modell, welches ein zwar sehr grobes, aber dennoch nützliches Bild der Valenzelektronendichteverteilung in einem Molekül liefert. Darüber hinaus führt das Studium des Laplace-Operators der Elektronendichte zu einem besseren und tieferen Verständnis dafür, warum bestimmte Moleküle als Ausnahmen zum VSEPR-Modell auftreten. So konnte gezeigt werden, daß es wichtig ist, nicht nur die relative Größe von freien Elektronenpaaren und Doppelbindungen zu betrachten, sondern auch ihre Formen. Die grundlegende Annahme des VSEPR-Modells, daß die Rumpfelektronen eines Atoms eine kugelförmige Verteilung aufweisen und somit keinen Einfluß auf die Anordnung der das Atom umgebenden Liganden ausüben, scheint auf die Moleküle zuzutreffen, die aus Nichtmetallatomen aufgebaut sind. Analysen des Laplace-Operators der Rumpfelektronendichte von Metallatomen in ihren Molekülen haben dagegen gezeigt, daß diese oft eine nicht kugelförmige Anordnung der Rumpfelektronen aufweisen, was die Struktur dieser Moleküle beeinflusst. Auch wenn wir heute die Strukturen von Übergangsmetallhaltigen Molekülen noch nicht in jedem Fall mit Sicherheit vorhersagen können, ist doch klar, daß die nichtsphärische Form der Rumpfelektronendichte als wichtiger Faktor bei der Strukturvorhersage in Betracht gezogen werden muß. Weitere Studien zur Form der Rumpfelektronendichte in Übergangsmetallhaltigen Molekülen sind erforderlich, um uns ein besseres Verständnis ihrer Strukturen zu ermöglichen und uns in die Lage zu versetzen, das VSEPR-Modell auch auf solche Moleküle zu erweitern.

R. J. G. dankt dem Trevellyan College der University of Durham, Großbritannien, für ein Forschungsstipendium (1994), während dessen der erste Entwurf dieser Übersicht entstand, und Professor K. Wade für fruchtbare Diskussionen und nützliche Hinweise.

Anhang: Der Laplace-Operator der Elektronendichte

Der Laplace-Operator einer Funktion, $\nabla^2 f(x,y,z)$, ist die zweite Ableitung dieser Funktion von x , y und z . Um näher

ungsweise verstehen zu können, wie der Laplace-Operator der Elektronendichteverteilung eines Moleküls ($\nabla^2\rho$) Eigenschaften hervorhebt, die nicht schon in der Gesamtelektronendichte offensichtlich sind, betrachten wir die Ableitungen einer eindimensionalen Funktion, wie sie in Abbildung 28 gezeigt sind.

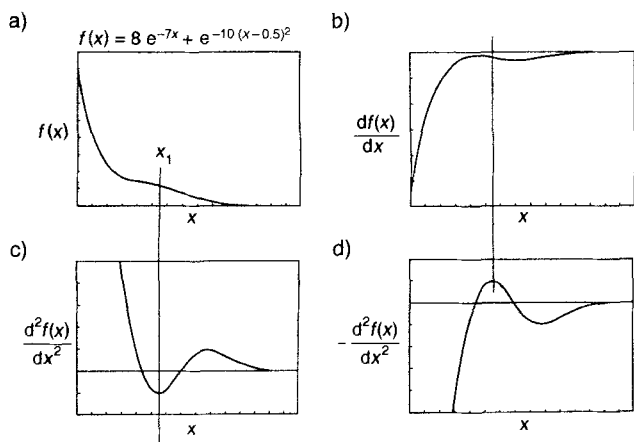


Abb. 28. a) Die Funktion $f(x) = 8e^{-7x} + e^{-10(x-0.5)^2}$, b) ihre erste Ableitung, $f'(x)$, c) ihre zweite Ableitung, $f''(x)$, d) das Negative ihrer zweiten Ableitung, $-f''(x)$.

Diese Funktion könnte beispielsweise das Radikalverhalten der Elektronendichte eines Atoms beschreiben, obwohl in der Realität die Schulter bei x_1 , wo $f(x)$ größer ist als der Mittelwert von $f(x+dx)$ und $f(x-dx)$, nicht so deutlich hervortreten würde. Die erste Ableitung der Funktion ist für alle Werte von x negativ, was das Fehlen von Maxima in der Funktion $f(x)$ anzeigt, hat aber einen Wendepunkt bei x_1 . An diesem Punkt weist die zweite Ableitung ein ausgeprägtes Minimum auf, daher zeigt $-d^2f(x)/dx^2$ an dieser Stelle ein Maximum. Somit tritt die Schulter bei x_1 , bei der $f(x) > [f(x+dx) + f(x-dx)]/2$ ist, viel deutlicher in der Funktion $-d^2f(x)$ hervor. Falls diese Funktion das Radikalverhalten der Elektronendichte beschreiben würde, könnten wir sagen, daß die Elektronendichte in radialer Richtung lokal konzentriert ist. Analog zeigt ein Maximum in $-\nabla^2\rho$ eine lokale Konzentration in der dreidimensionalen Elektronendichteverteilung an. Maxwell (*Treatise on Electricity and Magnetism*, Vol. 1, S. 31, Dover-Nachdruck, New York, 1954) prägte den Ausdruck *lokal konzentriert*, um auszudrücken, daß der Wert einer Funktion von r , in diesem Fall $\rho(r)$, bei einem bestimmten r größer als der durchschnittliche Wert von ρ auf der Oberfläche einer infinitesimalen, bei r zentrierten Kugel ist. Daher sind die Bereiche, in denen $-\nabla^2\rho$ positiv ist (bzw. $\nabla^2\rho$ negativ), solche, in denen die Elektronendichte lokal konzentriert ist. Analog hierzu entsprechen Bereiche mit negativen Werten für $-\nabla^2\rho$ Regionen lokaler Elektronenverarmung. Eine detailliertere Diskussion des Laplace-Operators der Elektronendichte findet sich in Lit. [17].

Eingegangen am 15. Juli 1994,
veränderte Fassung am 12. Juni 1995 [A 75]
übersetzt von Dr. Inis Tornieporth-Oetting, Hohen Neuendorf

- [1] R. J. Gillespie, *Molecular Geometry*, Van Nostrand Reinhold, London, 1972.
- [2] R. J. Gillespie, I. Hargittai, *The VSEPR Model of Molecular Geometry*, Prentice-Hall, New Jersey, 1991.
- [3] R. J. Gillespie, *Chem. Soc. Rev.* 1991, 21, 59.

- [4] P. W. Atkins, *Quanta*, 2. Aufl., Oxford University Press, Oxford, 1991, S. 268; *Quanten*, VCH, Weinheim, 1993, S. 239.
- [5] J. W. Linnett, *The Electronic Structure of Molecules*, Wiley, New York, 1964.
- [6] R. Daudel, *The Fundamentals of Theoretical Chemistry*, Pergamon, Oxford, 1968.
- [7] H. A. Bent, *J. Chem. Educ.* 1963, 40, 446, 523; *ibid.* 1965, 42, 302, 348; *ibid.* 1967, 44, 5126.
- [8] R. J. Gillespie, R. S. Nyholm, *Q. Rev. Chem. Soc.* 1957, 339.
- [9] R. J. Gillespie, I. Bytheway, R. S. DeWitte, R. F. W. Bader, *Inorg. Chem.* 1994, 33, 2115.
- [10] K. O. Christe, E. C. Curtis, D. A. Dixon, H. P. Mercier, J. C. P. Saunders, J. G. Schrobilgen, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 3351.
- [11] W. J. Adams, H. B. Thompson, L. S. Bartell, *J. Chem. Phys.* 1970, 53, 4050.
- [12] K. O. Christe, D. A. Dixon, A.-R. Mahjoub, H. P. A. Mercier, J. C. P. Saunders, K. Seppelt, G. J. Schrobilgen, W. W. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 2696.
- [13] a) K. O. Christe, D. A. Dixon, I. B. Goldberg, C. J. Schak, B. W. Walther, J. T. Wang, F. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 1129; b) P. J. MacDougall, R. F. W. Bader, *Can. J. Chem.* 1986, 64, 1496.
- [14] E. A. Robinson, *J. Mol. Struct. (Theorchem)* 1989, 186, 9.
- [15] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3. Aufl., Cornell University Press, 1960, S. 137; E. A. Robinson, R. J. Gillespie, *J. Chem. Educ.* 1980, 57, 324; R. J. Gillespie, *ibid.* 1992, 69, 116; R. P. Messmer, *THEOCHEM* 1988, 46, 187; R. P. Messmer, P. H. Schultz, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 10925.
- [16] a) A. Simon, E. M. Peters, D. Lentz, K. Seppelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1980, 468, 7; b) J. Buschmann, T. Koriatsanszky, R. Kuschel, P. Luger, K. Seppelt, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 233.
- [17] a) R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, 1990; b) R. F. W. Bader, P. L. A. Popelier, T. A. Keith, *Angew. Chem.* 1994, 106, 647; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 620.
- [18] R. F. Ziolo, J. M. Troup, *J. Am. Chem. Soc.* 1983, 105, 229.
- [19] P. Coppens, D. Feil in *The Application of Charge Density Research to Chemistry and Drug Design* (Hrsg.: G. A. Jeffrey, J. F. Pinella), Plenum, New York, 1991, S. 23, und andere Beiträge dieses Bands.
- [20] a) A. Haaland, A. Hammel, K. Rypdal, H. P. Verne, H. V. Volden, C. Pulham, J. Brunvoll, J. Weidlein, M. Greune, *Angew. Chem.* 1992, 104, 1534; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1992, 31, 1464; b) S. Wallenhauer, K. Seppelt, *ibid.* 1994, 106, 1044 bzw. 1994, 33, 976.
- [21] a) A. Schmuck, J. Buschmann, J. Fuchs, K. Seppelt, *Angew. Chem.* 1987, 99, 1206; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1987, 26, 1180; b) A. L. Beauchamp, F. J. Bennett, F. A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.* 1968, 90, 6675.
- [22] A. Schmuck, P. Pyykkö, K. Seppelt, *Angew. Chem.* 1990, 102, 211; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1990, 29, 213.
- [23] P. Pyykkö, J. P. Descaux, *Acc. Chem. Res.* 1979, 12, 276; P. Pyykkö, *Chem. Rev.* 1988, 88, 563.
- [24] Einen umfassenden Überblick über die Literatur bietet P. A. Wheeler, P. N. V. Pavan Kumar, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 4776.
- [25] A.-R. Mahjoub, A. Hoser, J. Fuchs, K. Seppelt, *Angew. Chem.* 1989, 101, 1528; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1989, 28, 1526.
- [26] A.-R. Mahjoub, K. Seppelt, *Angew. Chem.* 1991, 103, 309; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 323.
- [27] R. M. Gavin, L. S. Bartell, *J. Chem. Phys.* 1968, 48, 2460, 2466.
- [28] a) S. W. Peterson, J. H. Holloway, J. M. Williams, *Science* 1971, 173, 128; b) R. J. Gillespie, S. Johnson, T.-H. Tang, noch unveröffentlicht.
- [29] E. S. Rittner, *J. Chem. Phys.* 1951, 19, 1030.
- [30] a) M. Kaupp, P. von R. Schleyer, H. Stoll, H. Preuss, *J. Chem. Phys.* 1991, 94, 1360; M. Kaupp, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 491; *ibid.* 1993, 115, 1120; b) R. J. Gillespie, I. Bytheway, T.-H. Tang, R. F. W. Bader, *Inorg. Chem.* 1995, 34, 2407.
- [31] R. A. Andersen, J. M. Boncella, C. J. Burns, R. Blom, A. Haaland, H. V. Volden, *J. Organomet. Chem.* 1986, 312, C49.
- [32] C. A. Jolly, D. S. Marynick, *Inorg. Chem.* 1989, 28, 2893.
- [33] D. G. Musaev, O. P. Charkin, *Koord. Khim.* 1989, 15, 161.
- [34] J. R. Thomas, G. E. Quelch, E. T. Seidl, H. F. Schaeffer III, *J. Chem. Phys.* 1992, 96, 6857.
- [35] R. J. Gillespie, I. Bytheway, R. S. deWitte, T.-H. Tang, R. F. W. Bader, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- [36] P. J. MacDougall, M. B. Hall, R. F. W. Bader, J. R. Cheeseman, *Can. J. Chem.* 1989, 67, 1842.
- [37] A. Neuhaus, A. Veldkamp, G. Frenking, *Inorg. Chem.* 1994, 33, 5278.
- [38] S. K. Kang, H. Tang, T. A. Albright, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 1971; E. G. Hope, W. Levanson, J. S. Ogden, *Inorg. Chem.* 1991, 30, 4873.
- [39] A. Haaland, A. Hammel, K. Rypdal, H. V. Volden, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 4547.
- [40] P. M. Morse, G. S. Girolani, *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 4114.
- [41] P. J. MacDougall, M. B. Hall, *Trans. Am. Crystallogr. Assoc.*, 1990, 26, 105.
- [42] „Coordination Chemistry: A Century of Progress“: M. Laing, *ACS Symp. Ser.* 1994, 565, 193.
- [43] N. V. Sidgwick, R. W. Bailey, *Proc. R. Soc. (London)*, 1934, 144, 521.
- [44] P. Helminger, F. C. De Lucia, F. W. Gordy, *J. Mol. Spectrosc.* 1971, 39, 94.
- [45] L. S. Bartell, L. C. Hirst, *J. Chem. Phys.* 1959, 31, 449.

- [46] G. S. Blevins, A. W. Jache, W. Gordy, *Phys. Rev.* **1955**, 97, 684.
- [47] M. Otake, C. Matsumura, T. Morino, *J. Mol. Spectrosc.* **1968**, 28, 316.
- [48] Y. Morino, K. Kuchitsu, T. Moritani, *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 867.
- [49] F. B. Clippard, L. S. Bartell, *Inorg. Chem.* **1970**, 9, 805.
- [50] S. Konaka, M. Kimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1970**, 43, 1693.
- [51] A. J. Edwards, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 2751.
- [52] H. B. Bürgi, D. Stedman, L. S. Bartell, *J. Mol. Struct.* **1971**, 10, 31.
- [53] M. Isaki, K. Hedberg, *J. Chem. Phys.* **1962**, 36, 589.
- [54] S. Konaka, M. Kimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1973**, 46, 404, 413.
- [55] H. A. Skinner, L. E. Sutton, *Trans. Faraday Soc.* **1940**, 36, 681.
- [56] K. Kuchitsu, T. Shibata, A. Yokozeki, C. Matsumura, *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 2584.
- [57] S. Samdal, D. M. Barnhart, K. Hedberg, *J. Mol. Struct.* **1976**, 35, 67; A. G. Robiette, *ibid.* **1976**, 35, 81.
- [58] E. T. Lance, J. M. Haschke, D. R. Pencor, *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 780, 848.
- [59] Y. Morino, T. Ukaji, T. Ito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1966**, 39, 71.
- [60] A. Almeniggen, T. Bjorvatten, *Acta Chem. Scand.* **1963**, 17, 2573.
- [61] B. Beagley, A. R. Medwid, *J. Mol. Struct.* **1977**, 38, 229.
- [62] E. J. Jacob, S. Samdal, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 5656.
- [63] B. Beagley, K. T. McAloon, *J. Mol. Struct.* **1973**, 17, 429.
- [64] H. Burger, H. Niepel, G. Pawelke, *J. Mol. Struct.* **1979**, 54, 159.
- [65] C. J. Marsden, L. S. Bartell, *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 2713.
- [66] H. J. M. Bowen, *Trans. Faraday Soc.* **1954**, 50, 463.
- [67] Y. Yang, L. D. Calvert, S. K. Brownstein, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1980**, 36, 1523.
- [68] D. J. Giber, C. J. Adams, M. Fischer, A. Zalkin, N. Bartlett, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 2325.
- [69] A. J. Edwards, P. Taylor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 2150.
- [70] B. M. Christian, M. J. Collins, R. J. Gillespie, J. F. Sawyer, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 777.
- [71] R. L. Cook, F. C. De Lucia, P. Helminger, *J. Mol. Spectrosc.* **1974**, 53, 62.
- [72] T. H. Edwards, N. K. Moncur, L. E. Snyder, *J. Chem. Phys.* **1967**, 46, 2139.
- [73] R. A. Hill, T. H. Edwards, *J. Chem. Phys.* **1965**, 42, 1391.
- [74] N. K. Moncur, P. D. Willson, T. H. Edwards, *J. Mol. Spectrosc.* **1974**, 52, 181, 380.
- [75] Y. Morino, S. Saito, *J. Mol. Spectrosc.* **1966**, 19, 435; W. H. Kirchhoff, *ibid.* **1972**, 41, 333.
- [76] W. H. Kirchhoff, D. R. Johnson, F. X. Powell, *J. Mol. Spectrosc.* **1973**, 48, 157.
- [77] D. M. De Leeuw, R. Mooyman, C. A. DeLange, *J. Chem. Phys.* **1979**, 38, 21.
- [78] B. Beagley, A. H. Clark, T. G. Hewitt, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 658.
- [79] Y. Morino, Y. Murata, T. Ito, J. Nakamura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1962**, 17, Suppl. B11, 37.
- [80] L. Fernholt, A. Haaland, R. Seip, R. Kniep, L. Korte, *Z. Naturforsch. B* **1983**, 38, 1072.
- [81] L. Fernholt, A. Haaland, H. V. Volden, R. Kniep, *J. Mol. Struct.* **1985**, 128, 29.
- [82] K. Kimura, M. Kubo, *J. Chem. Phys.* **1959**, 30, 151.
- [83] T. Iijima, S. Tsuchiya, M. Kimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1977**, 50, 2564.
- [84] G. K. Pandey, H. Dreizler, *Z. Naturforsch. A* **1977**, 32, 482.
- [85] H. Oberhammer, W. Gombler, H. Willner, *J. Mol. Struct.* **1981**, 70, 273.
- [86] C. J. Marsden, G. M. Sheldrick, *J. Mol. Struct.* **1971**, 10, 405.
- [87] A. J. Edwards, K. O. Christe, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 175.
- [88] R. Bougon, W. U. Cicha, M. Lance, L. Meubiat, M. Nierlich, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 102.
- [89] T. Birchall, R. D. Byers, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 2207.
- [90] H. Kim, E. F. Pearson, E. H. Appelman, *J. Chem. Phys.* **1972**, 56, 1.
- [91] A. M. Mirri, F. Scappini, G. Cazzoli, *J. Mol. Spectrosc.* **1971**, 38, 218.
- [92] I. Schwager, A. Arkell, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 6006.
- [93] F. P. Diodati, L. S. Bartell, *J. Mol. Struct.* **1971**, 8, 395; J. F. Olsen, *J. Fluorine Chem.* **1977**, 9, 471.
- [94] M. C. L. Gerry, R. M. Lees, G. Winnewisser, *J. Mol. Spectrosc.* **1976**, 61, 231.
- [95] T. Kojima, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1960**, 15, 1284.
- [96] C. H. Thomas, *J. Chem. Phys.* **1973**, 59, 70.
- [97] A. Guarnieri, L. Charpentier, B. Kuck, *Z. Naturforsch. A* **1973**, 28, 1721; C. J. Marsden, *J. Mol. Struct.* **1974**, 21, 168.
- [98] N. V. Alekseev, F. K. Velichko, *Zh. Strukt. Khim.* **1967**, 8, 8.
- [99] C. Tarimci, R. D. Rosenstein, E. Schlempp, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1976**, 32, 610.
- [100] M. Gerries, D. D. Gibson, D. F. Morell, A. Zalkin, N. Bartlett, *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 1717.
- [101] K. Lutar, A. Jesi, I. Leban, B. Zemva, N. Bartlett, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 3467.
- [102] N. Bartlett, F. Einstein, D. F. Stewart, J. Trotter, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 1190.
- [103] A. B. Altman, I. N. Myakshin, V. F. Sukhovkhov, G. V. Romanov, V. P. Spiridonov, *Dokl. Akd. Nauk. SSSR* **1978**, 241, 360.
- [104] A. G. Robiette, R. H. Bradley, P. N. Prier, *Chem. Commun.* **1971**, 1567.
- [105] S. H. Martin, R. R. Ryan, L. B. Asprey, *Inorg. Chem.* **1970**, 9, 2100.
- [106] R. R. Ryan, D. T. Cromer, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 2322.
- [107] M. Webster, S. Keats, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 942.
- [108] K. O. Christe, D. A. Dixon, H. P. A. Mercier, J. P. Sanders, G. J. Schrobilgen, W. W. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2850.
- [109] W. M. Tolles, W. D. Gwinn, *J. Chem. Phys.* **1962**, 36, 1119; K. Kimura, S. H. Bauer, *ibid.* **1963**, 39, 3172.
- [110] M. V. Carlowitz, H. Oberhammer, H. Willner, J. E. Boggs, *J. Mol. Struct.* **1983**, 100, 161.
- [111] A. J. Downs, G. S. McGrady, E. A. Barnfield, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, J. E. Boggs, K. D. Dobbs, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 3292.
- [112] H. Oberhammer, R. C. Kumar, G. D. Knerr, J. M. Shreeve, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 3871.
- [113] A. H. Cowley, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 5620.
- [114] W. Heilemann, R. Mews, H. Oberhammer, *J. Fluorine Chem.* **1987**, 39, 261.
- [115] N. C. Baenzinger, R. E. Buckle, R. J. Maner, T. D. Simpson, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 5010.
- [116] N. C. Baenzinger, R. E. Buckle, R. J. Maner, T. D. Simpson, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 5749.
- [117] I. C. Bowater, R. D. Brown, F. R. Burden, *J. Mol. Spectrosc.* **1968**, 28, 454.
- [118] P. L. Baxter, A. J. Downs, A. M. Forster, M. J. Goode, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 941.
- [119] J. D. McCullough, G. Hamburger, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, 64, 508.
- [120] J. D. McCullough, R. E. Marsh, *Acta Crystallogr.* **1950**, 3, 41.
- [121] J. D. McCullough, G. Hamburger, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, 63, 803.
- [122] F. J. Berry, A. J. Edwards, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 2306.
- [123] G. D. Christofferson, R. A. Sparks, J. D. McCullough, *Acta Crystallogr.* **1958**, 11, 782.
- [124] D. Kobelt, E. F. Paulus, *J. Organomet. Chem.* **1971**, 27, C63.
- [125] N. W. Alcock, W. D. Harrison, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 251.
- [126] G. D. Christofferson, J. D. McCullough, *Acta Crystallogr.* **1958**, 11, 249.
- [127] L. Y. Y. Chan, F. W. B. Einstein, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 316.
- [128] N. W. Alcock, W. D. Harrison, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 869.
- [129] M. D. Lind, K. O. Christe, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 608.
- [130] A. J. Edwards, P. Taylor, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 2174.
- [131] H. Oberhammer, K. O. Christe, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 273.
- [132] L. Helmholz, M. T. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, 62, 1537.
- [133] S. W. Peterson, R. Willett, J. L. Huston, *J. Chem. Phys.* **1973**, 59, 453.
- [134] D. F. Smith, *J. Chem. Phys.* **1953**, 21, 609.
- [135] D. W. Magnusson, *J. Chem. Phys.* **1957**, 27, 223.
- [136] E. M. Archer, T. G. D. van Schalkwyk, *Acta Crystallogr.* **1953**, 6, 88.
- [137] P. Boldrini, R. J. Gillespie, P. R. Ireland, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **1974**, 13, 1690.
- [138] U. Geiser, H. H. Wang, J. A. Schlueter, J. M. Williams, J. L. Smart, A. C. Cooper, S. K. Kumar, M. Caleca, J. D. Dudek, K. D. Carlson, J. Ren, M.-H. Whangbo, J. E. Schriber, W. R. Bayless, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 5101.
- [139] E. Hirota, Y. Endo, S. Saito, K. Yoshida, I. Yamaguchi, K. Macheda, *J. Mol. Spectrosc.* **1981**, 89, 223.
- [140] F. C. Mijlhoff, G. H. Renes, K. Kohata, K. Oyanagi, K. Kuchitsu, *J. Mol. Struct.* **1977**, 39, 241.
- [141] J. L. Carlos, R. R. Karl, S. H. Bauer, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1974**, 70, 177.
- [142] A. H. Lowrey, P. D'Antonio, C. George, *J. Chem. Phys.* **1976**, 64, 2884.
- [143] T. G. Strand, *Acta Chem. Scand.* **1967**, 21, 2111.
- [144] T. G. Strand, *Acta Chem. Scand.* **1967**, 21, 1033.
- [145] J. L. Carlos, S. H. Bauer, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1974**, 70, 171.
- [146] T. Fukuyama, M. Sugie, I. Tokue, K. Kuchitsu, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1972**, 28, S18.
- [147] C. Kato, S. Konaka, T. Iijima, M. Kimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1969**, 42, 2148.
- [148] J. H. Carpenter, *J. Mol. Spectrosc.* **1974**, 50, 182; M. Nakata, K. Kohata, T. Fukuyama, K. Kuchitsu, C. J. Wilkins, *J. Mol. Struct.* **1980**, 68, 271.
- [149] M. Nakata, T. Fukuyama, K. Kuchitsu, H. Takeo, C. Matsumura, *J. Mol. Spectrosc.* **1980**, 83, 118; M. Nakata, K. Kohata, T. Fukuyama, K. Kuchitsu, *ibid.* **1980**, 83, 105.
- [150] M. Nakata, T. Fukuyama, C. J. Wilkins, K. Kuchitsu, *J. Mol. Struct.* **1981**, 71, 195.
- [151] C. Kati, S. Konaka, T. Iijima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1969**, 42, 2148.
- [152] R. L. Hilderbrandt, A. L. Andreassen, S. H. Bauer, *J. Phys. Chem.* **1970**, 74, 1586.
- [153] D. R. Johnson, F. X. Powell, W. H. Kirchhoff, *J. Mol. Spectrosc.* **1971**, 39, 136.
- [154] H. W. Careless, H. W. Croto, B. M. Landsberg, *Chem. Phys.* **1973**, 1, 371; D. Christen, H. Oberhammer, W. Zeil, A. Haas, A. Darmadi, *J. Mol. Struct.* **1980**, 66, 203.
- [155] J. H. Carpenter, D. F. Rimmer, G. Smith, D. H. Whiffen, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1975**, 71, 1752.
- [156] D. Christen, *J. Mol. Struct.* **1980**, 66, 211.
- [157] D. R. Lide, D. E. Mann, R. M. Fristrom, *J. Chem. Phys.* **1957**, 26, 734.
- [158] M. Hargittai, I. Hargittai, *J. Mol. Struct.* **1981**, 73, 253.
- [159] R. L. Kuczkowski, R. D. Suenram, F. J. Lovas, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 2561.
- [160] M. Hargittai, I. Hargittai, *J. Mol. Struct.* **1974**, 20, 283.

- [161] I. Hargittai, B. Rozsondai, B. Nagel, P. Bulcke, G. Robinet, J.-F. Labarre, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, 861.
- [162] T. Jordan, H. W. Smith, L. L. Lohr, W. N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 846.
- [163] H. Oberhammer, W. Zeil, *Z. Naturforsch. A* **1969**, 24, 1612.
- [164] T. Kimura, T. Sakurai, *J. Solid State Chem.* **1980**, 34, 369.
- [165] R. H. Andrews, S. J. Clark, J. D. Donaldson, J. C. Dewan, J. Silver, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 767.
- [166] H. P. Beck, W. Milius, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, 562, 102.
- [167] B. R. Vincent, K. N. Robertson, T. S. Cameron, O. Knop, *Can. J. Chem.* **1987**, 87, 1042.
- [168] K. Prassides, P. Day, A. K. Cheetham, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 3366; *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 545.
- [169] S. L. Lawton, R. A. Jacobson, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 743.
- [170] A. du Bois, W. Abriel, *Z. Naturforsch. B* **1988**, 43, 1003; *Z. Kristallogr.* **1988**, 182, 36.
- [171] W. G. McPherson, E. A. Meyers, *J. Phys. Chem.* **1968**, 72, 3117; F. Lazarini, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1985**, 41, 1617; *Acta Crystallogr. Sect. B* **1980**, 36, 2748.
- [172] R. A. Wheeler, P. N. V. Pavan Kumar, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 4776.
- [173] W. Abriel, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1986**, 42, 1113.
- [174] W. Abriel, *Z. Naturforsch. B* **1987**, 42, 415.
- [175] A. du Bois, W. Abriel, *Z. Naturforsch. B* **1990**, 45, 573.
- [176] S. C. Abrahams, J. Ihringer, P. Marsh, *Z. Kristallogr.* **1989**, 186, 1; W. Abriel, A. du Bois, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1989**, 45, 2002.
- [177] W. Abriel, A. du Bois, *Z. Naturforsch. B* **1989**, 44, 1187.
- [178] R. J. Gillespie, E. A. Robinson, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 1960.

VERANSTALTUNGEN

LabTalk® 96

NEUES PROGRAMM

Fachseminar Qualitätsmanagement

- GLP - Good Laboratory Practice
- GMP - Good Manufacturing Practice
- GCP - Good Clinical Practice
- Akkreditierung
- Validierung

17. April '96

1 Tag

Neu-Ulm

DM 690,-

SEO696

Kundenworkshop

"Feuchtebestimmung"

Infrarottrockner / Karl-Fischer Titration

11. / 12. Juni '96

2 Tage

MT-Gießen

DM 900,-

SEO796

Inhouse-Seminare

zu verschiedenen
Qualitätsmanagement-Systemen

- Prüfmittelüberwachung / Eichrecht
- Vorbereitung auf Behördeninspek.
- Auditorentraining u. Validierung

Dauer und Kosten je nach
Umfang und Inhalt in
Abstimmung mit
dem Kunden

SEO896

Ihre Ansprechpartner für alle LabTalk Seminare bei METTLER TOLEDO sind:

Karl-Armin Opfer / Suzanne Pouchie

Tel.: 06 41 / 507-431

Fax: 06 41 / 507-432

Ockerweg 3, 35396 Gießen