

# Semiempirisches Punktladungsmodell zur Berechnung von Valenzkraftkonstanten

W. Kosmus

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Graz, Austria

Z. Naturforsch. **33a**, 1056–1061 (1978); received June 2, 1975

## A Semiempirical Formula to Estimate Valence Force Constants

A semiempirical formula to estimate valence force constants is derived. Using CNDO data, it is possible to get much better results than from empirical rules. The application of a simple point charge model allows a discussion of chemical binding.

## I. Einleitung

Seit alters her ist der Begriff der chemischen Bindung mit einem gewissen Modell verbunden. Exakte Betrachtungen der chemischen Bindung [1] im Sinne der Quantenmechanik sind zu unhandlich und erlauben keine einfache Interpretation molekularer Phänomene. Strebt man Aussagen bezüglich der „Stärke einer Bindung“ an, so muß man sich zuerst im klaren sein, worauf man diese Stärke bezieht. Ein sehr brauchbares Modell, vor allem im Zusammenhang mit den schwingungsspektroskopischen Methoden, ist das Federmodell der chemischen Bindung. Die Vorstellung, die schwingenden Atome seien durch masselose Federn verbunden, läßt eine Interpretation der Stärke einer Bindung als Steifheit dieser Feder zu. Diese Steifheit, meist als Valenzkraftkonstante bezeichnet, ist als Modellgröße zur Beschreibung von Bindungseigenschaften nicht unproblematisch. Vor allem deshalb, da ihr nicht die Eigenschaft einer physikalischen Observablen zukommt, sondern lediglich Modellcharakter. Die Diskussion des Absolutwertes sollte daher in diesem Licht gesehen werden, d.h. in Abhängigkeit vom angewandten Modell. Trotz dieser Schwierigkeiten ist die Kraftkonstante eine interessante Größe, da sie sowohl aus experimentellen Daten wie auch aus quantenchemischen Rechnungen ableitbar ist. Dies erklärt auch die Fülle der darüber bestehenden Literatur. Bezuglich der Berechnung aus experimentellen Daten sei auf die Literatur verwiesen [2]. Neben Methoden zur Berechnung von Kraftkonstanten aus schwingungsspektroskopischen Daten wurde eine Reihe von empirischen Formeln zur Abschätzung dieser Größe vorgeschlagen [2, 3]. Diese Formeln sind meist auf eine bestimmte Bindung beschränkt oder benötigen Daten, wie Elektronegativität etc., die selbst nicht genau definiert sind. Parallel mit der Entwicklung von quantenchemischen Rechenmethoden versuchte man mit

Hilfe dieser Methoden die Kraftkonstante zu berechnen. So wurden bereits frühzeitig Modelle in Verbindung mit der HMO und PPP-Methode entwickelt [4, 5]. Inzwischen stehen auch eine Reihe von Methoden zur Verfügung teils in Verbindung mit semiempirischen wie auch mit ab-initio Berechnung [6]. Besonders die Entwicklung der Kraftfeldmethode scheint vielversprechend [7].

In der vorliegenden Arbeit wird versucht, eine Brücke zwischen den einfachen Formeln zur Abschätzung der Kraftkonstante und einer semiempirischen Rechnung herzustellen. Da der große Aufwand bei ab-initio Rechnungen es unmöglich macht eine größere Anzahl von Molekülen einer systematischen Reihe zu untersuchen, sei hier versucht, mit Hilfe der semiempirischen CNDO-Methode zu einer Berechnung der Kraftkonstante zu kommen. Dabei sollte der Aufwand das Maß einer empirischen Formel kaum übersteigen, lediglich Daten aus CNDO-Rechnungen, wie sie bereits an fast allen Instituten durchgeführt werden, sollten dafür nötig sein.

## II. Punktladungsmodell zur Berechnung der Valenzkraftkonstante

Mit Hilfe von einfachen Punktladungsmodellen, wie sie Parr et al. [8] entwickelten, war man bereits imstande, ausgehend vom Virialsatz Potentialflächen zweiatomiger Moleküle zu berechnen. Die Ergebnisse dieser Modelle scheinen fast im Widerspruch zur Einfachheit ihrer Ansätze zu stehen.

Die Bestrebung war, ausgehend von der elektrostatischen Fassung des Hellmann-Feynman-Theorems, unter Heranziehung von Ergebnissen einer semiempirischen LCAO-MO-Methode ein einfaches Modell zur Berechnung der Valenzkraftkonstante zu entwickeln.

Kräfte, die in irgendeinem System von Atomkernen und Elektronen auf einen Atomkern wirken,



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

können einzig und allein beschrieben werden durch die klassischen elektrostatischen Kräfte, die zwischen seinen Nachbarkernen und seiner ihn umgebenden Elektronenhülle wirken. Leider stehen einer exakten Berechnung erhebliche Schwierigkeiten entgegen, es sei hier nur auf die Literatur verwiesen [6]. Da eine semiempirische LCAO-MO-Methode auf keinen Fall für eine exakte Berechnung der Kräfte im Sinne des Hellmann-Feynman-Theorems herangezogen werden kann, sei dieses Theorem lediglich als Ausgangspunkt für ein einfaches Modell gewählt.

Unter Berücksichtigung des einfachsten Falles eines zweiatomigen Moleküls ist die Kraft, die auf den Atomkern A wirkt, durch folgende Beziehung bestimmt:

$$F_A = - \frac{Z_A Z_B}{R^2} + Z_A \int \varrho(r) \frac{\cos \delta}{r_A^2} dr. \quad (1)$$

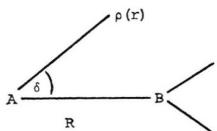


Fig. 1. Koordinatensystem zu Formel (1).

Der erste Term beschreibt die Coulomb-Abstoßung zwischen Kern A und B, der zweite die Wechselwirkung zwischen Kern A und die ihn umgebende Elektronenhülle.

Die Elektronendichte  $\varrho(r)$  kann in der Hartree-Fock-Näherung beschrieben werden durch die Summe der Dichten der besetzten Molekül-Orbitale:

$$\varrho(r) = \sum_i m_i \psi_i(r) \psi_i(r), \quad (2)$$

wobei  $\psi_i$  das  $i$ -te MO mit der Besetzungszahl  $m_i$  ist. Im Falle von abgeschlossenen Schalen ist  $m_i$  gleich 2. In der LCAO-MO-Näherung wird jedes MO als eine Linearkombination von Atomorbitalen entwickelt:

$$\psi_i = \sum_{\mu} c_{i\mu} \varphi_{\mu}. \quad (3)$$

$c_{i\mu}$  sind die Entwicklungskoeffizienten, die in der CNDO-Näherung summiert über alle besetzten MO die Dichtematrix  $P_{\mu\nu}$  ergeben.

Diese Dichtematrixelemente lassen sich einer einfachen Interpretation zuführen: die Diagonalglieder beschreiben die „Elektronen am Atom“, die Außendiagonalglieder geben quadriert und aufsummiert

den „Wiberg-Bindungsindex“  $W_{AB}$ , ein Maß für die Kovalenz einer Bindung [11].

$$W_{AB} = \sum_{\mu, \nu} P_{\mu\nu}^2 \quad \begin{array}{l} \mu \text{ an Atom A,} \\ \nu \text{ an Atom B.} \end{array} \quad (4)$$

Für eine rein kovalente Einfachbindung erhält man  $W=1$ , eine rein ionische Bindung ergäbe 0.

Multipliziert man diesen Bindungsindex mit 2 so kann man die erhaltene Größe als „Elektronendichte“ zwischen den Atomen A und B interpretieren. Durch eine einfache geometrische Transformation des Moleküls, nämlich die Bindungsachse AB gleich der  $x$ -Achse des kartesischen Koordinatensystems, lässt sich eine  $\sigma-\pi$ -Separierung vornehmen, der Bindungsindex des  $\sigma$ -Anteils ergibt sich aus den Koeffizienten der  $s$ - und  $p_x$ -Atomfunktionen, der  $\pi$ -Anteil aus denen der  $p_y$ - und  $p_z$ -Atomfunktionen.

Wir stellen nun ein einfaches Punktladungsmodell der chemischen Bindung zwischen A und B auf:

$Q_A$  und  $Q_B$  seien die Atombruttoladungen. Die Elektronendichte der  $\sigma$ -Bindung sei als Punktladung in der Mitte zwischen A und B, die  $\pi$ -Dichte oberhalb und unterhalb der Bindungsachse lokalisiert. Kehren wir nun zur Formel (1) zurück und versuchen mit Hilfe dieses Modells die Kraft zu berechnen, die auf den Kern A wirkt: Formel (1) reduziert sich, da  $\cos \delta = 1$  ist und  $r_A = R/2$  zu folgender einfachen Summe von Coulomb-Termen:

$$F'_A = - \frac{Z_A^* Z_B}{R_{AB}^2} + Z_A^* \left( \frac{8 B_{AB} + Q_B}{R_{AB}^2} \right). \quad (5)$$

$Z_A^*$  ist die effektive Kernladung, Kern A abgeschirmt durch seine Elektronen.  $B_{AB}$  ist der neue Bindungsindex, vergleichbar mit den spektroskopischen Bindungsordnungen, für die Einfachbindung gleich dem Wibergschen Bindungsindex, für die Mehrfachbindungen:

$$B_{AB} = W^{\sigma} + 1/2 \sqrt{2} W^{\pi} \quad \text{für eine Zweifachbindung,}$$

$$B_{AB} = W^{\sigma} + 2/3 \sqrt{2} W^{\pi} \quad \text{für eine Dreifachbindung.}$$

Obige Formel lässt sich durch Einführen der Atomnettoladung  $q_B = Q_B - Z_B$  noch etwas vereinfachen. Hierbei macht man unter Annahme der vollständigen Abschirmung des Kerns durch seine ihn umgebende Elektronenhülle eine durchaus brauchbare Näherung, die mit Ausnahme des Wasserstoff-

atoms höchstens einen Fehler von 10% verursacht. Die effektive Kernladung  $Z_A^*$  können wir daher auch als Differenz der Atombruttoladung und Kernladung darstellen. Gleichzeitig gehen wir von der Kraft zur Kraftkonstante über und erhalten:

$$f'_{AB} = \frac{(2Z_A - Q_A)}{R^3} (8B_{AB} - q_B). \quad (6)$$

Einen Effekt kann diese Formel der Punktladungen nicht berücksichtigen: es ist die Elektronendichte hinter dem Kern A. Die sogenannten einsamen Elektronenpaare bewirken, daß der Ladungsschwerpunkt der Elektronendichte nicht mit dem Kernort zusammenfällt, es resultiert die sog. Atomdipolkraft [9]. Betrachtet man die Valenzkraftkonstante als „Steifheit“ der Feder im Federmodell der chemischen Bindung, d.h. mit welchem Widerstand die Bindung gegenüber einer Auslenkung reagiert, so ist es einsichtig, daß Elektronendichte hinter dem Kern diese Auslenkung erleichtert. Dieser Effekt der Atomdipolkraft läßt sich als konstanter Term darstellen; in Anlehnung an eine exakte Ableitung [10] wird der Faktor  $(Z_A - 2)/Z_A$  eingeführt. Dies gilt natürlich nur für Atome mit einsamen Elektronenpaaren. Jedoch scheint sich bei anderen Atomen dieser Effekt in reziproker Form auszuwirken, z.B. erhält man die Valenzkraftkonstante für Wasserstoffbindungen nur dann in der richtigen Größenordnung, wenn man für das Wasserstoffatom die Kernladung  $Z=2$  verwendet.

Als endgültige Formel zur Berechnung der Valenzkraftkonstante erhalten wir, wobei A das endständige Atom ist:

$$f_{AB} = \frac{Z_A - 2}{Z_A} \cdot \frac{2Z_A - Q_A}{R^3} \cdot (8B_{AB} - q_B). \quad (7)$$

Zur Berechnung benötigen wir 4 Größen: die Atomladungen  $Q_A$  und  $Q_B$ , den Wibergschen Bindungsindex und die Geometrie des Moleküls. Ist diese nicht bekannt, sucht man sich die CNDO-Geometrie bzw. man verwendet Standardlängen und Winkel. Je nach verwendeten Einheiten kommt ein Faktor für die Umrechnung der atomaren Einheiten hinzu.

### III. CNDO-Berechnung der betrachteten Moleküle

Als Rechenmethode wurde das Verfahren nach Pople gewählt, jedoch mit mehreren Abänderungen. Dieses Verfahren bietet sich besonders an, da

es von allen semiempirischen Verfahren die besten Ergebnisse in Hinsicht Ladung ergibt, wofür es ja eigentlich parametrisiert wurde. Moleküle, die Atome der 3. Periode enthalten, werden jedoch nicht befriedigend behandelt. Selbst die Rechnung des einfachen  $\text{Cl}_2$ -Moleküls zeigt diese Problematik, erhält man mit der Original-CNDO/2-Parametrisierung einen Atomabstand von 1,58 Å, viel zu kurz im Vergleich mit dem experimentellen von 1,998 Å. Systematische Untersuchungen von Verbindungen, die Chlor enthalten, zeigten, daß der gewählte Orbitalexponent für die d-Funktionen einen Kompromiß für die verschiedenen Valenzzustände des Chlor darstellt.

Verzichtet man auf die d-Funktionen, so erhält man für Chlorverbindungen, die das Chlor im Valenzzustand – 1 enthalten, äußerst befriedigende Ergebnisse. Auch gibt sich im Vergleich mit Cl-Quadrupolkopplungskonstanten eine gute Übereinstimmung der Atomladungen. Beim Phosphor scheinen ähnliche Probleme vorzuliegen. So ist es bei Verzicht auf die d-Funktionen am Phosphor sehr wohl möglich, selbst schwierige Strukturprobleme wie Abweichung von der Linearität im  $\text{F}_2\text{PCN}$  zu berechnen; wir können uns daher einer Kritik dieser Methode in dieser Richtung nicht anschließen [12]. Für Schwefel empfiehlt sich ein d-Orbitalkoeffizient von 1,16.

Zur Berechnung der Kraftkonstante wurden durchwegs die experimentellen Geometrien eingesetzt, soweit sie bekannt sind, ansonsten die CNDO-Minimumsgeometrie. In Formel (7) wurden als Kernladungen die im CNDO-Verfahren verwendeten eingesetzt, d.h. Ordnungszahl minus innere Elektronen. Sämtliche Moleküle liegen, bis auf eine Ausnahme, im closed-shell-Zustand vor. Diese Ausnahme ist das  $\text{ClN}$ -Radikal, das durch Photolyse von  $\text{ClNNN}$  aus Spinerhaltungsgründen im Singlett-Zustand gebildet wird, jedoch unter Abstrahlung von Energie in den stabileren Triplett-Zustand übergeht. Tatsächlich ergibt die unrestricted CNDO-Rechnung einen um 0,013 H stabileren Triplett-Zustand.

Als SCF-Limit wurde  $10^{-6}$  gewählt. Da sich bei einigen Molekülen Schwierigkeiten mit der Konvergenz im SCF-Teil ergaben, wurde wahlweise diese mit der Saunders level shifting-Prozedur erzwungen [13]. Durchgeführt wurden die Rechnungen am Rechenzentrum Graz an einer Univac 494.

Tabelle 1.

	$R_e$ (Å)	$q_A$ (a.u.)	$q_B$ (a.u.)	$W^\sigma$	$W^\pi$	$f$ (mdyn/Å)	$f$ exp. (mdyn/Å)
Cl—N	1,66 c	— 0,0174	+ 0,0174	0,9838	0,104	3,99	4,00 [20]
Cl—NH <sub>2</sub>	1,748 [21]	— 0,083	— 0,092	0,998	—	3,16	3,06 [22]
Cl—NCl <sub>2</sub>	1,759 [23]	— 0,035	+ 0,106	0,998	—	3,12	3,15 [24]
						2,925 [25]	
Cl—NF <sub>2</sub>	1,725 c	— 0,112	+ 0,313	0,940	—	3,09	3,13 [36]
Cl—NFCl	1,740 c	— 0,061	+ 0,211	0,96	—	3,10	3,189 [37]
Cl—NO	1,95 [31]	— 0,205	+ 0,234	0,769	0,06	1,77	1,45 [32]
						2,39 [2]	
						1,27 [57]	
Cl—NO <sub>2</sub>	1,83 [34]	— 0,077	+ 0,559	0,768	0,020	2,04	2,46 [35]
Cl—NCO	1,700 [26, 27]	+ 0,007	— 0,184	0,86	—	3,11	2,835 [28]
Cl—NSO	1,690 [29]	+ 0,0576	— 0,122	0,81	—	2,98	2,63 [30]
O=C	1,1282 [38]	— 0,042	+ 0,042	0,950	1,665	20,35	19,02438 [39]
O=C=O	1,1615 [38]	— 0,268	+ 0,536	0,991	0,931	13,38	16,025 [39]
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	1,28 [40]	— 0,8083	+ 0,4253	0,9536	0,3434	6,54	7,641 [41]
O=CH <sub>2</sub>	1,205 [42]	— 0,186	+ 0,214	0,989	1,055	12,96	12,72 [43]
O=CF <sub>2</sub>	1,17 [38]	— 0,269	+ 0,655	0,982	0,935	12,86	12,61 [42]
O=CCl <sub>2</sub>	1,166 [38]	— 0,183	+ 0,432	0,980	1,080	14,33	12,54 [42]
O=C=N—Cl	1,147 [26]	— 0,225	+ 0,430	0,988	0,972	14,34	13,35 [28]
O=C<sup>H</sub>CH <sub>3</sub>	1,2155 [40]	— 0,234	+ 0,251	0,990	0,958	12,14	10,61 [42]
O=C<sup>OH</sub>H	1,217 [38]	— 0,2597	+ 0,3778	0,9840	0,9415	11,80	13,671 [44]
O=C<sup>Cl</sub>CH <sub>3</sub>	1,187 [38]	— 0,217	+ 0,376	0,961	1,030	13,12	11,23 [33]
O=C<sup>CN</sub>CH <sub>3</sub>	1,204 [60]	— 0,228	+ 0,269	0,950	0,966	12,48	10,61 [60]
(N≡C) <sub>2</sub>	1,157 [40]	— 0,139	+ 0,139	1,047	1,962	18,80	17,35 [49]
N≡C—H	1,15535 [38]	— 0,1004	+ 0,0296	0,999	1,995	19,01	18,77 [39]
N≡C—F	1,159 [45]	— 0,180	+ 0,296	1,000	1,868	17,55	17,55 [45]
N≡C—Cl	1,163 [45]	— 0,141	+ 0,155	0,999	1,920	17,93	18,45 [45]
N≡C—CH <sub>3</sub>	1,157 [40]	— 0,162	+ 0,091	0,999	1,880	17,94	17,73 [49]
N≡C—CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub>	1,1566 [40]	— 0,161	+ 0,082	1,454	1,434	18,19	17,45 [49]
N≡C—CH=CH <sub>2</sub>	1,163 [40]	— 0,154	+ 0,088	1,180	1,663	17,54	16,94 [61]
N≡CCCH	1,157 [50]	— 0,1348	+ 0,1089	1,0000	1,8328	17,74	15,7 [50]
(N≡C) <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub>	1,158 [40]	— 0,150	+ 0,099	1,233	1,654	18,06	17,85 [49]
						19,146 [48]	
(N≡C) <sub>3</sub> P	1,15 [47]	— 0,113	+ 0,012	0,997	1,942	18,89	17,853 [47]
(N≡C) <sub>3</sub> As	1,15 [47]	— 0,0476	— 0,0525	0,9901	1,8048	18,28	17,514 [47]
(N≡C) <sub>2</sub> S	1,157 [46]	+ 0,0397	+ 0,0887	1,1046	1,5101	17,04	16,9 [46]
H <sub>2</sub> O	0,9584 [38]	— 0,2846	+ 0,1423	0,980	—	8,56	8,45 [51]
H <sub>3</sub> N	1,008 [38]	+ 0,079	— 0,237	0,993	—	7,20	7,075 [52]
H—C≡N	1,06317 [38]	+ 0,078	+ 0,0296	0,9771	—	5,81	5,82 [45]
H—CHO	1,09 [42]	— 0,010	+ 0,214	0,950	—	4,91	4,4 [2]
H—C=CC≡N	1,057 [50]	+ 0,0734	— 0,0555	0,9842	—	6,03	5,86 [50]
H—CH=CH=CH <sub>2</sub>	1,086 [53]	+ 0,1071	— 0,4150	0,8896	—	5,37	5,51 [53]
H—C<sub>1,2,4</sub> Triazol	1,078 MW [54]	0,0	+ 0,172	0,959	—	5,19	5,34 [55]
H—N<sub>1,2,4</sub> Triazol	0,998 MW [54]	+ 0,108	— 0,068	0,957	—	7,10	6,78 [55]
						8,08	7,697 [44]
H—C<sup>O</sub>OH	1,09 [38]	— 0,0394	+ 0,3778	0,9403	—	4,69	5,039 [44]
H—O—C<sup>H</sub>O	0,97 [38]	+ 0,1595	— 0,2384	0,9555	—		

Tabelle 1 (Fortsetzung).

	$R_e$ (Å)	$q_A$ (a.u.)	$q_B$ (a.u.)	$W^\sigma$	$W^\pi$	$f$ (mdyn/Å)	$f$ exp. (mdyn/Å)
H <sub>3</sub> As	1,52 [38]	-0,1187	+0,3562	0,9858	-	2,67	2,58 [2]
ON <sup>+</sup>	1,0619 [38]	+0,3860	+0,6140	0,988	1,8729	24,01	25,07 [2]
O—N—O <sup>+</sup>	1,100 [38]	+0,1013	+0,7974	0,9566	0,9946	16,53	17,17 [2]
O—N—O <sup>-</sup>	1,228 [38]	-0,544	+0,088	0,660	0,813	8,33	8,08 [56]
O—N—Cl	1,17 [31]	-0,028	+0,234	0,850	1,296	14,97	15,26 [57]
O <sub>2</sub> NF	1,1798 [38]	-0,2454	+0,6788	1,5343	-	13,12	13,13 [2]
F—NO <sub>2</sub>	1,467 MW [38]	-0,1881	+0,6788	0,8129	-	4,80	3,21 [2]
F—C≡N	1,262 [45]	-0,115	+0,296	0,929	0,121	8,30	8,54 [2]
Cl—C≡N	1,62 [45]	-0,014	+0,155	0,963	0,073	4,05	4,76 [45]
Cl—F	1,635 [38]	+0,1273	-0,1273	0,9838	-	4,04	4,36 [2]
Cl <sub>2</sub> S	2,0152 [59]	+0,0298	-0,0595	0,9980	0,546	2,96	2,913 [59]
N—B—N <sup>3-</sup>	1,38 ass	-0,2127	-0,5746	0,9942	0,9569	8,87	7,2 [45]
O—B—O <sup>-</sup>	1,32 [38]	-0,5407	+0,0815	0,975	0,8339	10,3	10,3 [45]
O=B—H	1,213 c	-0,163	+0,186	0,9307	1,592	15,37	13,86 [58]

c: CNDO Minimumsgeometrie.

#### IV. Diskussion der Ergebnisse

Als Beispiele von Reihen ähnlicher Verbindungen wurden als Einfachbindung die Chlor-Stickstoff, als Doppelbindung die Carbonyl- und als Dreifachbindung die Cyanidbindung gewählt. Daneben wurden verschiedene andere Bindungen ausgewählt, um die allgemeine Brauchbarkeit des Modells zu demonstrieren.

Auf eine spezielle Diskussion der experimentellen Werte sei verzichtet. So lassen sich die Werte des vorliegenden Modells am besten mit jenen vergleichen, die aus General Valence Force Field-Rechnungen stammen. Differenzen können selbst bei Anwendung dieser Methode auftreten, wenn verschiedene Zusatzdaten verwendet wurden. Eine bedeutend schlechtere Übereinstimmung ergibt sich mit Werten, die aus Urey-Bradley-Rechnungen stammen. Diese, in ihrem Wert fast konstante Abweichung sieht man am besten an Hand der Carbonylvalenzkraftkonstante der Essigsäurederivate. Mit einem Fragezeichen sind auch jene Vergleiche zu verstehen, wo die experimentellen Messungen nicht in der Gasphase, was mit quanten-chemischen Rechnungen eher vergleichbar ist, sondern am Festkörper durchgeführt wurden.

Es ist trotzdem überraschend, wie erfolgreich ein so einfaches Modell arbeitet. Natürlich muß ein solches Modell auch Schwächen besitzen. Bei der Separierung wurde auf die Rücktransformation der

OAO in die ursprünglichen kanonischen AO verzichtet. Ein Fehler der sich hier kaum bemerkbar machen dürfte [15, 16]. Das Modell der Kraftkonstante als Maß für die Rückholkraft ist natürlich nur bei vorwiegend kovalenten Bindungen sinnvoll. Ein statisches Punktladungsmodell muß bei ionischen Bindungen versagen, wo die Polarisatationen der Ladungen bei Auslenkung bedeutend sind [14]. Die weiteren Vereinfachungen, wie Bindungselektronen genau in der Mitte des Gleichgewichtsabstandes, was bei den unterschiedlichen kovalenten Radien sicher ein grober Fehler ist, weiters die Annahme der totalen Abschirmung des Kernes durch die inneren Elektronen, scheinen von untergeordneter Bedeutung. Wahrscheinlich wirken im ganzen gesehen mehrere Beiträge in entgegengesetzte Richtungen und heben sich teilweise auf. Besonders sei noch hier auf den Vergleich mit den empirischen Regeln eingegangen. Das vorliegende Modell erklärt teilweise, warum überhaupt solche empirische Regeln eine Abschätzung der Valenzkraftkonstante erlauben. Die meisten Regeln gehen von der Stellung der beteiligten Atome im Periodensystem aus. Sieht man sich Formel (7) an, so sieht man, daß die Kernladungszahl einen dominierenden Faktor darstellt, besonders augenscheinlich im Beitrag der Atomdipolkraft. Der Beitrag der Bindungsordnung ist in solchen Regeln meist in einem empirischen Faktor verborgen. Natürlich lassen solche Regeln keine Diskussionen innerhalb

einer Reihe zu. Nimmt man den Bindungsabstand hinzu, kann man zwar innerhalb einer Reihe Unterschiede erklären, dies kann jedoch in einigen Fällen auch in die falsche Richtung tendieren. So ist die Cl-N-Bindung im Chlorazid bedeutend stärker als im Chlorisocyanat, obwohl sie im ersten Fall um 0,042 Å länger ist. Welche Effekte hier eine Rolle spielen, zeigen quantenchemische Rechnungen und die Photoelektronenspektroskopie [17, 18]. Durch Hinzunahme von Elektronegativitäten lassen sich empirische Regeln weiter verbessern, da sie die Atomladungen teilweise berücksichtigen.

- [1] K. Ruedenberg, Rev. Mod. Physics **34**, 326 (1962).
- [2] A. J. Fadini, Molekülkraftkonstanten, Steinkopff-Verlag, Darmstadt 1976.
- [3] Y. P. Varsheri, J. Chem. Phys. **28**, 1081 (1958).
- [4] C. A. Coulson and H. C. Longuet-Higgins, Proc. Roy. Soc. London A **193**, 456 (1948).
- [5] S. Bratož and S. Besnainou, J. Chem. Phys. **34**, 1142 (1961).
- [6] C. J. H. Schutte, Struct. Bonding Berlin **9**, 213 (1971).
- [7] P. Pulay and W. Meyer, Chem. Phys. **57**, 3337 (1972).
- [8] R. G. Parr and R. F. Borkmann, J. Chem. Phys. **49**, 1055 (1968).
- [9] H. Nakatsuji, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 24 (1974).
- [10] L. Salem and M. Alexander, J. Chem. Phys. **39**, 2994 (1963).
- [11] K. B. Wiberg, Tetrahedron **24**, 1083 (1968).
- [12] C. Leibovici, J. Mol. Struct. **18**, 343 (1973).
- [13] V. R. Saunders and I. H. Hillier, Intern. J. Quantum. Chem. **7**, 699 (1973).
- [14] R. F. W. Bader and A. D. Bandrauk, J. Chem. Phys. **49**, 1666 (1968).
- [15] F. Driessler and W. Kutzelnigg, Theor. Chim. Acta **43**, 307 (1977).
- [16] R. M. Friedman, J. Electr. Spectr. Rel. Phen. **5**, 501 (1974).
- [17] W. Kosmus, E. Nachbaur, and K. Faegri, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, **1976**, 72.
- [18] P. Prosserger, Phil. Diss. Graz 1978.
- [19] B. M. Deb, Rev. Mod. Phys. **45**, 22 (1973); B. M. Deb, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 2030 (1974).
- [20] D. E. Milligan and M. E. Jacox, J. Chem. Phys. **40**, 2461 (1964).
- [21] G. Cazzoli, D. G. Lister, and P. G. Favero, J. Mol. Spectr. **42**, 286 (1972).
- [22] J. Goubeau, Angew. Chem. **73**, 305 (1961).
- [23] G. Cazzoli, P. G. Favero, and A. Dal Borgo, J. Mol. Struct. **10**, 31 (1971).
- [24] H. B. Bürgi, D. Stedman, and L. S. Bartell, J. Mol. Struct. **10**, 31 (1971).
- [25] G. Cazzoli, J. Mol. Spectr. **53**, 37 (1974).
- [26] W. H. Hocking and M. C. L. Gerry, J. Mol. Spectr. **42**, 547 (1972).
- [27] H. Oberhammer, Z. Naturforsch. **26a**, 280 (1970).
- [28] H. H. Eysel and E. Nachbaur, Z. anorg. allg. Chem. **381**, 71 (1971).
- [29] J. Haase, H. Oberhammer, W. Zeil, O. Glemser, and R. Mews, Z. Naturforsch. **25a**, 153 (1970).
- [30] H. H. Eysel, J. Mol. Struct. **5**, 275 (1970).
- [31] J. A. A. Ketelaar, and K. J. Palmer, J. Amer. Chem. Soc. **59**, 2629 (1937).
- [32] A. M. Mirri and E. Mazzariol, Spectrochim. Acta **22**, 785 (1966).
- [33] J. Overend, R. A. Nyquist, J. C. Evans, and W. J. Potts, Spectrochim. Acta **17**, 1205 (1961).
- [34] D. J. Millen and K. M. Sinnott, J. Chem. Soc. **1958**, 350.
- [35] D. L. Bernitt, R. H. Miller, and I. C. Hisatsune, Spectrochim. Acta **23 A**, 237 (1967).
- [36] G. Shanmugasundaram and G. Nagarajan, Z. Phys. Chem. **242**, 312 (1969).
- [37] K. Ramaswamy and N. Mohan, Z. Naturforsch. **25b**, 169 (1970).
- [38] The Chemical Society, Special Publication No. 11, London 1958.
- [39] L. H. Jones, Ed., Inorganic Vibr. Spectr., M. Dekker 1971.
- [40] The Chemical Society, Special Publication No. 18, London 1965.
- [41] K. Venkateswarlu and S. Sundaram, J. Chem. Phys. **23**, 2368 (1955).
- [42] C. Kato, S. Konaka, T. Iijima, and M. Kimura, Bull. Chem. Soc. Japan **42**, 2148 (1969).
- [43] D. C. Mc Kean and J. L. Duncan, Spectr. Acta A, **27**, 1879 (1971).
- [44] R. L. Redington, J. Mol. Spectr. **65**, 171 (1977).
- [45] H. Siebert, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorg. Chemie, Springer-Verlag, Berlin 1966.
- [46] L. Pierce, R. Nelson, and C. Thomas, J. Chem. Phys. **43**, 3423 (1965).
- [47] G. Nagarajan, Acta Phys. Acad. Sci. Hung. **20**, 323 (1966).
- [48] B. J. Van der Veken, and H. O. Desseyn, J. Mol. Struct. **23**, 427 (1974).
- [49] E. Hirota, J. Mol. Spectr. **7**, 242 (1961).
- [50] G. C. Turrel, W. D. Jones, and A. Maki, J. Chem. Phys. **26**, 1544 (1957).
- [51] I. W. Levin and R. A. R. Pearce, Vibr. Spectra and Structure, Vol. 4, ed. J. R. Durig, Elsevier 1975.
- [52] A. J. Van Straten and W. M. A. Smit, J. Mol. Spectr. **65**, 202 (1977).
- [53] F. Hegelund, H. L. Duncan, and D. C. Mc Kean, J. Mol. Spectr. **65**, 366 (1977).
- [54] K. Bolton, R. D. Brown, F. R. Burden, and A. Mishra, J. Mol. Struct. **27**, 261 (1975).
- [55] D. Bougeard, N. Le Calvé, B. Saint Roche, and A. Novak, J. Chem. Phys. **64**, 5152 (1976).
- [56] A. Fadini, A. Kloßsch, and B. Busch, priv. Mitteilung.
- [57] L. H. Jones, R. R. Ryan, and L. B. Asprey, J. Chem. Phys. **49**, 581 (1968).
- [58] R. F. Porter, E. R. Lory, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 6301 (1971).
- [59] R. Wellington Davies and M. C. L. Gerry, J. Mol. Spectr. **65**, 455 (1977).
- [60] M. Sugié and K. Kuchitsu, J. Mol. Struct. **20**, 437 (1974).
- [61] A. Rosenberg and J. P. Devlin, Spectrochim. Acta **21**, 1613 (1965).

Im großen und ganzen zeigen die Tabellen, daß kaum ein Faktor allein für die Größe der Valenzkraftkonstante verantwortlich gemacht werden kann, es ist vielmehr die Balance verschiedener Terme.

Mit dem Kraftkonzept gelingt nicht nur eine semiempirische Erfassung von Molekülgrößen, sondern auch die qualitative Deutung von Molekülgeometrien, etc. [19]. Es wird in der Zukunft notwendig sein, solche Konzepte auszubauen, da sie eine wertvolle Beziehung zu den klassischen Modellen in der Chemie herstellen.