

8 Molekülstrukturen I: Verbindungen der Hauptgruppenelemente

Moleküle und Molekülionen bestehen aus Atomen, die durch kovalente Bindungen zusammengehalten werden. Abgesehen von wenigen Ausnahmen kommen Moleküle und Molekülionen nur dann vor, wenn an ihrem Aufbau Wasserstoff oder Elemente der vierten bis siebten Hauptgruppe des Periodensystems beteiligt sind (die Ausnahmen betreffen Moleküle wie Li_2 in der Gasphase). Die genannten Elemente sind bestrebt, die Elektronenkonfiguration des ihnen im Periodensystem folgenden Edelgases zu erreichen. Mit jeder kovalenten Bindung, die eines ihrer Atome eingeht, gewinnt es ein Elektron. Es gilt die **8 – N-Regel**: *Eine edelgasähnliche Elektronenkonfiguration wird erreicht, wenn das Atom an 8 – N kovalenten Bindungen beteiligt ist; N = Hauptgruppennummer = 4 bis 7 (ausgenommen Wasserstoff).*

Meistens enthält ein Molekül Atome mit unterschiedlichen Elektronegativitäten, und die elektronegativeren Atome haben die kleineren Koordinationszahlen (zur Koordinationssphäre eines Atoms zählen wir dabei nur die kovalent gebundenen Atome). Für die elektronegativeren Atome ist die 8 – N-Regel meistens erfüllt; in vielen Fällen sind sie „terminale Atome“, d. h. sie haben die Koordinationszahl 1. Bei Elementen aus der zweiten Periode des Periodensystems wird die Koordinationszahl 4 in *Molekülen* nur selten überschritten (in Festkörpern kommen größere Koordinationszahlen dagegen häufig vor). Bei Elementen höherer Perioden findet man auch in Molekülen öfters Koordinationszahlen über 4, wobei die 8 – N-Regel verletzt wird.

Die Struktur eines Moleküls wird von den kovalenten Bindungskräften zwischen seinen Atomen beherrscht. Diese legen zunächst einmal die *Konstitution* des Moleküls fest: das ist die Abfolge, in welcher die Atome miteinander verknüpft sind. Die Konstitution läßt sich auf einfache Weise durch eine Valenzstrichformel zum Ausdruck bringen. Bei gegebener Konstitution ordnen sich die Atome im Raume nach bestimmten Prinzipien an; vor allem sind zu nennen: nicht direkt miteinander verknüpfte Atome dürfen einander nicht zu nahe kommen (Abstoßung sich durchdringender Elektronenhüllen); die Valenzelektronenpaare an einem Atom halten den größtmöglichen Abstand voneinander.

8.1 Valenzelektronenpaar-Abstoßung

Die Strukturen zahlreicher Moleküle kann man qualitativ gut mit der *Valenzelektronenpaar-Abstoßungstheorie* von GILLESPIE und NYHOLM verstehen und voraussagen (valence shell electron pair repulsion theory = VSEPR-Theorie). Sie ist vor allem auf Verbindungen der Hauptgruppenelemente anwendbar. Die Besonderheiten bei Nebengruppenelementen werden in Kapitel 9 behandelt; Nebengruppenelemente mit Elektronenkonfiguration d^0 , d^5 -high-spin und d^{10} können in der Regel wie Hauptgruppenelemente behandelt werden, wobei die d -Elektronen nicht berücksichtigt werden. Um die Theorie anzuwenden, zeichnet man zunächst eine Valenzstrichformel (Lewis-Formel) mit der richtigen Konstitution, einschließlich aller einsamen Elektronenpaare. Aus ihr ist ersichtlich, wie viele Valenzelektronenpaare an einem Atom zu berücksichtigen sind. Jedes Elektronenpaar wird als eine Einheit (Orbital) betrachtet. Die Elektronenpaare stehen unter der anziehenden Wirkung des betreffenden Atomkerns, stoßen sich aber untereinander ab. Für die Abstoßungsenergie zwischen zwei Elektronenpaaren kann eine Funktion proportional zu $1/r^n$ angesetzt werden, wobei r der Abstand zwischen den Ladungsschwerpunkten der Elektronenpaare ist und n einen Wert zwischen 5 und 12 hat. Ein Wert $n = 1$ entspräche einer rein elektrostatischen Abstoßung. Tatsächlich ist der Beitrag der PAULI-Abstoßung zwischen Elektronen gleichen Spins von größerer Bedeutung (vgl. S. 73), und mit $n = 6$ erhält man gute Übereinstimmung mit experimentellen Werten.

Es wird nun überlegt, wie sich die Elektronenpaare räumlich anordnen müssen, damit die Abstoßungsenergie zwischen ihnen einen Minimalwert annimmt. Wenn an einem Atom der Ladungsschwerpunkt von jedem der Elektronenpaare gleich weit vom Atomkern entfernt ist, so können wir jedes Orbital durch einen Punkt auf einer Kugeloberfläche symbolisieren. Die Überlegung läuft dann darauf hinaus, festzustellen, wie die Punkte auf einer Kugeloberfläche zu verteilen sind, damit die Summe $\sum(1/r_i^n)$ über alle Abstände r_i zwischen den Punkten ein Minimum annimmt. Als Ergebnis erhalten wir für jede Anzahl von Punkten ein definiertes Polyeder (Abb. 8.1). Nur für 2, 3, 4, 6, 8, 9 und 12 Punkte ist das sich ergebende Polyeder unabhängig vom Wert n des Exponenten. Für fünf Punkte ist die trigonale Bipyramide nur geringfügig günstiger als die quadratische Pyramide. Modellmäßig kann man die gegenseitige Anordnung von Orbitalen um einen gemeinsamen Mittelpunkt mit Hilfe von eng zusammengebundenen Luftballons zeigen; mit dem Druck in den Ballons wird der Wert von n simuliert.

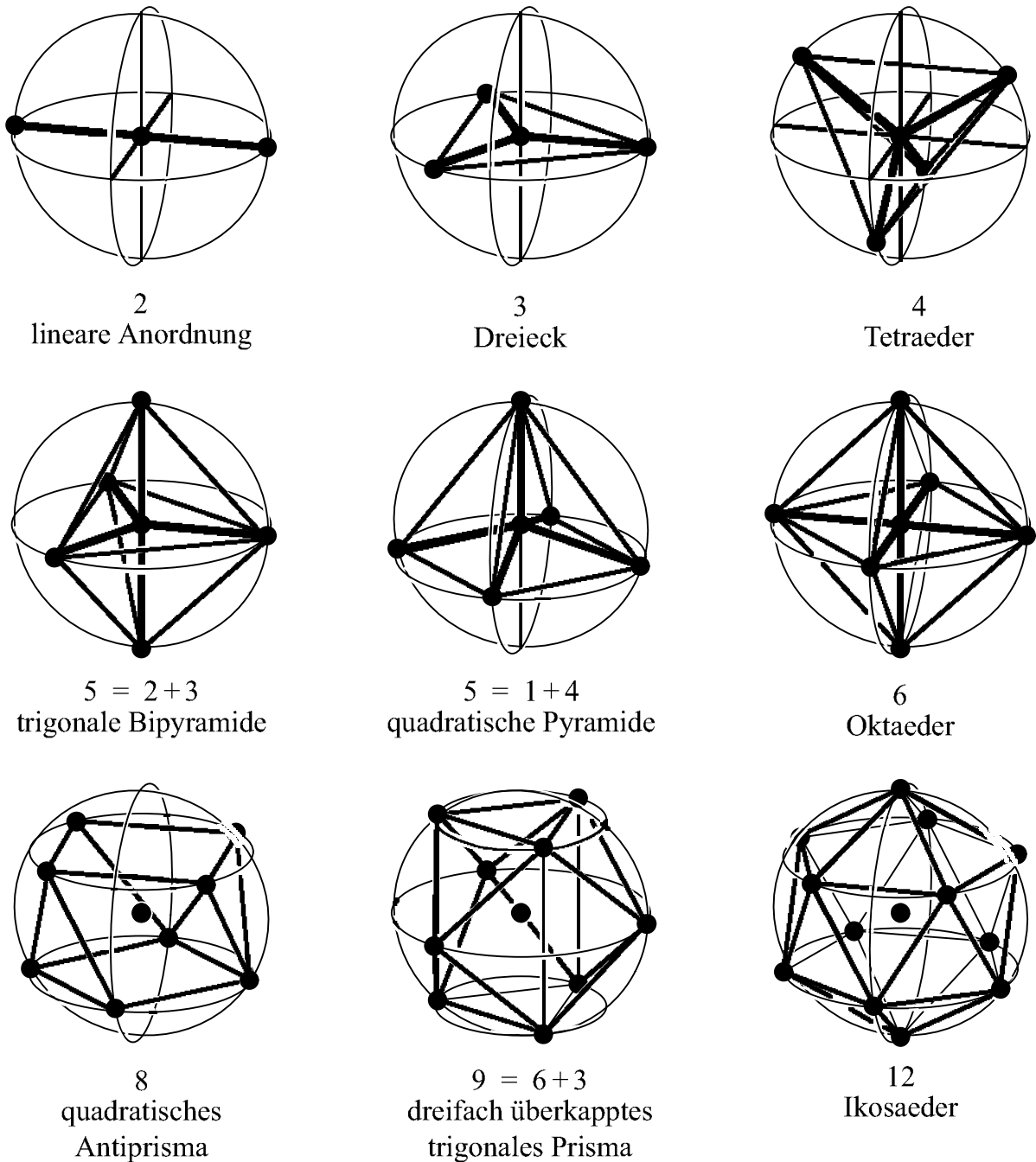


Abb. 8.1: Mögliche Anordnungen von Punkten auf einer Kugeloberfläche mit minimaler Abstoßungsenergie. Wenn die Punkte nicht alle gleichwertig sind, ist die Anzahl jeweils gleichwertiger Punkte in den Summen angegeben.

Moleküle, in denen nur gleiche Atome an ein Zentralatom gebunden sind und an diesem keine einsamen Elektronenpaare vorhanden sind, haben in aller Regel Strukturen, die den Polyedern von Abb. 8.1 entsprechen.

Bei einigen der Polyeder sind von vornherein nicht alle Eckpunkte gleich-

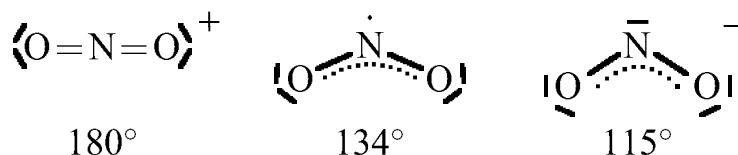
wertig. Verschieden werden die Punkte in jedem Fall dann, wenn ihre zugehörigen Orbitale Bindungen zu Atomen verschiedener Elemente vermitteln oder wenn einige von ihnen für einsame Elektronenpaare stehen. In diesen Fällen befinden sich die Ladungsschwerpunkte der Elektronenpaare unterschiedlich weit weg vom Atommittelpunkt. Je näher sich der Ladungsschwerpunkt am Atomkern befindet, desto kürzer sind auch die Entfernungen zu den Schwerpunkten der anderen Elektronenpaare und desto stärker werden diese abgestoßen. Im Modell der zusammengebundenen Luftballons entspricht ein nahe am Atomkern befindliches Elektronenpaar einem dickeren Luftballon. Dies hat wichtige Konsequenzen für die Molekülstruktur. Folgende Faktoren sind zu berücksichtigen:

1. Ein einsames Elektronenpaar steht unter dem direkten Einfluß von nur einem Atomkern, sein Ladungsschwerpunkt ist daher bedeutend näher am Kern als der von bindenden Elektronenpaaren. Einsame Elektronenpaare sind in besonderem Maße sterisch wirksam, und zwar auf folgende Weise:

- Hat das Polyeder ungleiche Ecken, so nimmt ein einsames Elektronenpaar die Position ein, bei der es möglichst weit entfernt von anderen Elektronenpaaren ist. Bei einer trigonalen Bipyramide sind das die equatorialen Positionen. Im SF_4 und im ClF_3 befinden sich die einsamen Elektronenpaare dementsprechend in equatorialen Positionen, in beiden axialen Positionen befinden sich jeweils Fluoratome (vgl. Tab. 8.1).
- Zwei einsame Elektronenpaare in gleichwertigen Positionen wählen diejenigen, die möglichst weit auseinanderliegen. Bei einem Oktaeder ordnen sich zwei einsame Elektronenpaare somit zueinander *trans*-ständig an, wie zum Beispiel beim XeF_4 .
- Wegen ihrer stärker abstoßenden Wirkung drängen einsame Elektronenpaare andere Elektronenpaare zusammen. Je mehr einsame Elektronenpaare vorhanden sind, desto stärker wirkt sich dies aus, desto mehr weicht die tatsächliche Molekülgestalt vom Idealpolyeder ab. Je größer das Zentralatom ist, desto weiter entfernt befinden sich die Ladungsschwerpunkte der bindenden Elektronenpaare voneinander, ihre gegenseitige Abstoßung ist geringer, und die einsamen Elektronenpaare können sie stärker zusammendrängen. Dies illustrieren folgende Bindungswinkel:

CH_4	NH_3	OH_2
$109,5^\circ$	$> 107,3^\circ$	$> 104,5^\circ$
	\vee	\vee
SiH_4	PH_3	SH_2
$109,5^\circ$	$> 93,5^\circ$	$> 92,3^\circ$
	\vee	\vee
GeH_4	AsH_3	SeH_2
$109,5^\circ$	$> 92,0^\circ$	$> 91,0^\circ$
	\vee	\vee
SnH_4	SbH_3	TeH_2
$109,5^\circ$	$> 91,5^\circ$	$> 89,5^\circ$

Ist statt eines einsamen Elektronenpaars nur ein ungepaartes Elektron vorhanden, so ist dessen Wirkung weniger stark, zum Beispiel:



Da bei der Angabe der Koordinationszahl einsame Elektronenpaare normalerweise nicht mitgezählt werden, andererseits aber jedem von ihnen eine Polyederecke zugewiesen werden muß, kennzeichnet man einsame Elektronenpaare in der Koordinationssphäre mit einem ψ , zum Beispiel: ψ_2 -oktaedrisch = Oktaeder mit zwei einsamen Elektronenpaaren und vier Liganden.

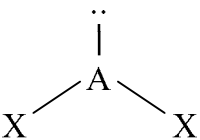
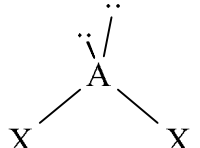
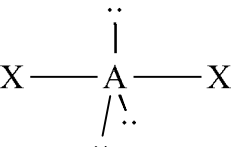
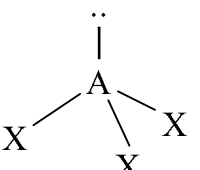
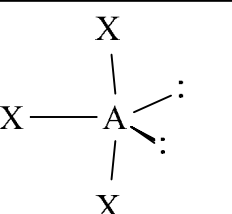
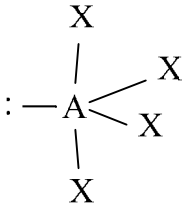
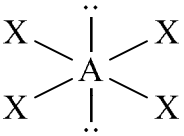
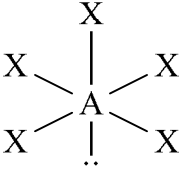
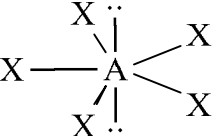
2. Abnehmende Elektronegativität der Ligandenatome läßt die Ladungsschwerpunkte der Bindungselektronenpaare auf das Zentralatom zurückkehren, ihre abstoßende Wirkung nimmt zu. Liganden mit geringer Elektronegativität haben also einen ähnlichen Einfluß wie einsame Elektronenpaare. Dementsprechend nehmen die Bindungswinkel in folgenden Paaren zu:



Bei solchen Betrachtungen der Bindungswinkel findet man allerdings viele Ausnahmen, denn für die Winkel ist ein weiterer Faktor wichtig:

3. Die effektive Größe der Liganden. In den meisten Fällen (sofern das Zentralatom nicht sehr groß ist) kommen die Ligandenatome einander näher, als es dem VAN-DER-WAALS-Abstand entspricht, d. h. ihre Elektronenhüllen durchdringen sich, und eine abstoßende Kraft wird wirksam. Je größer das Ligandenatom, desto stärker ist die Auswirkung. Innerhalb einer Gruppe des Periodensystems gehen abnehmende Elektronegativität und zunehmende Atom-

Tabelle 8.1: Molekülstrukturen von Verbindungen AX_nE_m . A = Hauptgruppenelement, E = einsames Elektronenpaar

Zusammensetzung	Struktur	Winkel XAX	Beispiele
AX_2E		$< 120^\circ$	$SnCl_2(g)$, $GeBr_2(g)$
AX_2E_2		$< 109,5^\circ$	H_2O , F_2O , Cl_2O , H_2S , H_2N^-
AX_2E_3		180°	XeF_2 , I_3^-
AX_3E		$< 109,5^\circ$	NH_3 , NF_3 , PH_3 , PCl_3 , OH_3^+ , SCl_3^+ , $SnCl_3^-$
AX_3E_2		$< 90^\circ$	ClF_3
AX_4E		$< 90^\circ$ bzw. $< 120^\circ$	SF_4
AX_4E_2		90°	XeF_4 , BrF_4^- , ICl_4^-
AX_5E		$< 90^\circ$	$SbCl_5^{2-}$, SF_5^- , BrF_5
AX_5E_2		72°	XeF_5^-

größe Hand in Hand und wirken sich gleichartig aus. So ist die Zunahme der folgenden Bindungswinkel auf beide Effekte zurückzuführen:

	HCF ₃	<	HCCl ₃	<	HCBBr ₃	<	HClI ₃
Hal–C–Hal	108,8°		110,4°		110,8°		113,0°
	PF ₃	<	PCl ₃	<	PBr ₃	<	PI ₃
Hal–P–Hal	97,8°		100,1°		101,0°		102,1°

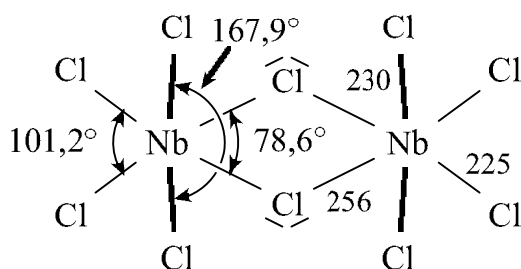
Wenn sich Elektronegativität und Größe der Ligandenatome entgegengesetzt auswirken, kann man keine sichere Voraussage mehr machen:

F ₂ O	<	H ₂ O	Einfluß der
103,2°		104,5°	Elektronegativität überwiegt
Cl ₂ O	>	H ₂ O	Einfluß der
110,8°		104,5°	Ligandengröße überwiegt

Zuweilen kompensiert sich die gegenläufige Wirkung beider Effekte gerade. Die sterische Wirkung von Chloratomen und Methylgruppen ist zum Beispiel oft die gleiche (das C-Atom der Methylgruppe ist kleiner, aber weniger elektronegativer als ein Chloratom):

Cl ₂ O	Me ₂ O	PCl ₃	PMe ₃
110,8°	111°	100,1°	99,1°

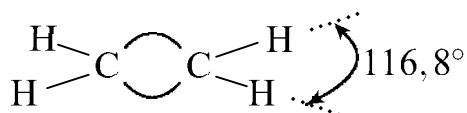
4. Eine vorgegebene Verzerrung liegt dann vor, wenn bestimmte Bindungswinkel aus geometrischen Gründen von den Idealwerten des betreffenden Polyeders abweichen. In diesem Fall passen sich die übrigen Winkel an. Erzwungene Winkelabweichungen ergeben sich vor allem bei kleinen Ringen. Beispiel:



Bei den verbrückenden Chloratomen (2 einsame Elektronenpaare) sollte der Bindungswinkel kleiner als 109,5° aber größer als 90° sein. Der Winkel am Metallatom im Vierring wird deshalb auf einen Wert unter 90° gezwungen; er stellt sich auf 78,6° ein. Die äußeren, äquatorialen Cl-Atome rücken nach, so daß sich der Winkel zwischen ihnen von 90° auf 101,2° aufweitet. Wegen dieser Verzerrung sollten die axialen Cl-Atome leicht nach außen geneigt sein;

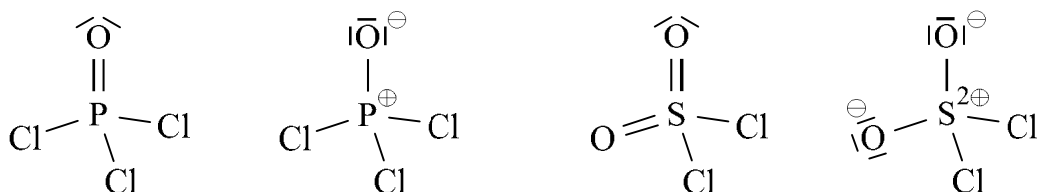
weil aber die Nb–Cl-Bindungen im Ring länger sind und ihre Ladungsschwerpunkte somit weiter entfernt von den Mittelpunkten der Niobatome liegen, wirken sie weniger abstoßend, die axialen Cl-Atome neigen sich etwas nach innen. Die verlängerten Nb–Cl-Abstände im Ring sind eine Konsequenz der höheren Koordinationszahl (2 statt 1) an den Brücken-Cl-Atomen (vgl. Ziffer 6, S. 105).

5. Mehrfachbindungen können als Ringstrukturen mit gebogenen Bindungen aufgefaßt werden; es treten die im vorigen Absatz behandelten Verzerrungen auf. Zum Beispiel ist im Ethylen jedes C-Atom von vier Elektronenpaaren in tetraedrischer Anordnung umgeben, zwei Paare vermitteln die Doppelbindung zwischen den C-Atomen auf zwei gebogenen Bindungen. Die Spannung in den gebogenen Bindungen bedingt einen verkleinerten Winkel zwischen ihnen, die C–H-Bindungen rücken nach, und der HCH-Bindungswinkel ist deshalb größer als $109,5^\circ$.



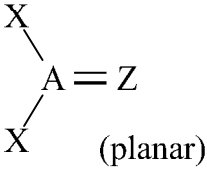
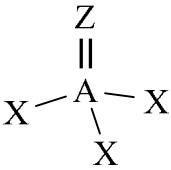
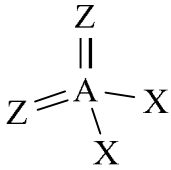
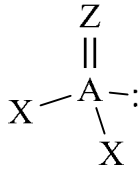
Einfacher ist es, die gebogenen Bindungen von Doppel- oder Dreifachbindungen so zu behandeln, als würden sie zusammen ein einzelnes Orbital bilden, das mit vier bzw. sechs Elektronen besetzt ist. Die Abstoßungskraft dieses Orbitals ist seiner hohen Ladung entsprechend groß. Die Struktur des Ethylens kann man so mit dreieckig umgebenen C-Atomen erfassen, wobei die Winkel jedoch von 120° abweichen. Der H–C–H-Winkel wird unter 120° liegen.

Moleküle wie OPCl_3 oder O_2SCl_2 wurden früher (und werden häufig noch) mit Doppelbindungen formuliert, unter Oktetaufweitung am P- oder S-Atom. Dazu müßten *d*-Orbitale an diesen Atomen in Anspruch genommen werden, was nach neueren quantenchemischen Berechnungen jedoch nicht zutrifft. Die Formeln mit Formalladungen kommen der Wahrheit näher, und wenn dem elektronegativeren Atom eine negative Formalladung zugewiesen werden muß, entspricht das auch qualitativ der tatsächlichen Ladungsverteilung.



Zur Abschätzung der Bindungswinkel ist es ohne Belang, welche Formulierung man wählt. Sowohl die Doppelbindung wie auch die negative Überschussladung wirken gleichermaßen abstoßend auf die übrigen Bindungen. Man erwartet also ein tetraedrisches OPCl_3 -Molekül, jedoch mit aufgeweiteten OPCl -

Tabelle 8.2: Bindungswinkel in Grad für einige Moleküle mit Mehrfachbindungen. X = einfach, Z = doppelt gebundenes Ligandenatom.

 (planar) XAX	 XAX	 XAX ZAZ	 XAX XAZ
F ₂ C=O 107,7	F ₃ P=O 101,3	F ₂ SO ₂ 98,6 124,6	F ₂ S=O 92,2 106,2
Cl ₂ C=O 111,3	Cl ₃ P=O 103,3	Cl ₂ SO ₂ 101,8 122,4	Cl ₂ S=O 96,3 107,4
Br ₂ C=O 112,3	Br ₃ P=O 105,4		Br ₂ S=O 96,7 106,3
Me ₂ C=O 112,4	Me ₃ P=O 104,1	Me ₂ SO ₂ 102,6 119,7	Me ₂ S=O 96,6 106,6

Winkeln. Bei O₂SCl₂ wird der OSO-Winkel am größten sein. In Tabelle 8.2 sind einige Beispiele zusammengestellt, bei denen auch wieder der Einfluß von Elektronegativität und Ligandengröße erkennbar ist.

6. Bindungslängen werden ebenso wie Bindungswinkel beeinflusst. Je mehr Elektronenpaare vorhanden sind, desto mehr stoßen sie sich gegenseitig ab, desto länger werden die Bindungen. Die Zunahme der Abstände bei Zunahme der Koordinationszahl haben wir bereits bei der Diskussion der Ionenradien vermerkt (S. 79). Beispiel:

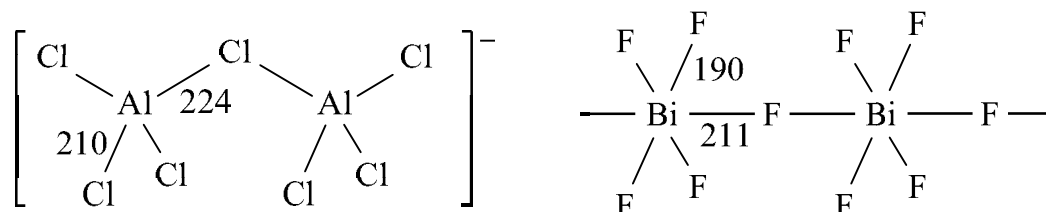
Abstand Sn–Cl: SnCl₄ 228 pm Cl₄Sn(OPCl₃)₂ 233 pm

Die Polarität der Bindungen wirkt sich auf deren Länge allerdings bedeutend stärker aus. Je negativer geladen ein Teilchen ist, desto stärker machen sich die Abstoßungskräfte bemerkbar. Beispiele:

Abstand Sn–Cl:	Cl ₄ Sn(OPCl ₃) ₂	233 pm	SnCl ₆ ²⁻	244 pm	
	P–O /pm	P–F /pm	O–P–O /°	F–P–F /°	
	POF ₃	144	152	–	101,3
	PO ₂ F ₂ ⁻	147	157	122	97
	PO ₃ F ₂ ²⁻	151	159	114	–
	PO ₄ ³⁻	155	–	109,5	–

Die Bindung zwischen zwei Atomen unterschiedlicher Elektronegativität ist polar. Die entgegengesetzten Partialladungen der Atome sorgen für eine Anziehung zwischen ihnen. Wird die Polarität verändert, so wirkt sich dies auf die Bindungslänge aus. Deutlich wird dies, wenn sich das elektroneγαtivere Atom

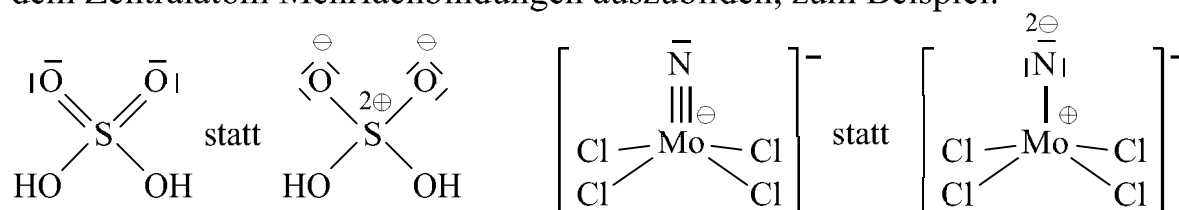
an mehr Bindungen beteiligt, als es der 8 – *N*-Regel entspricht: es muß entgegen seiner Elektronegativität Elektronen für die Bindungen zur Verfügung stellen, seine negative Partialladung verringert sich oder wird gar positiv, die Anziehung zum Partneratom nimmt ab. Bei verbrückenden Halogenatomen ist der Effekt besonders auffällig, wie der Vergleich mit den Bindungslängen zu den nicht verbrückenden Atomen zeigt:



Das oben genannte Niobpentachlorid ist ein weiteres Beispiel. Der Sachverhalt kommt auch in den BAURschen Regeln zum Ausdruck (vgl. S. 94).

7. Einfluß einer nicht abgeschlossenen Valenzschale. Atome von Elementen der dritten Periode wie Si, P, S und von höheren Perioden können mehr als vier Valenzelektronenpaare in ihre Valenzschale aufnehmen (hypervalente Atome). Tatsächlich lassen die Valenzschalen der meisten Hauptgruppenelemente maximal sechs Elektronenpaare zu, so wie beim S-Atom im SF₆. Nur bei den schweren Elementen kennt man Verbindungen mit mehr als sechs Valenzelektronenpaaren, beim Iod zum Beispiel im IF₇. Offenbar tritt eine verstärkte Abstoßungswirkung zwischen den Elektronenpaaren auf, wenn die Bindungswinkel kleiner als 90° werden, wie dies bei Koordinationszahlen über 6 der Fall sein muß. Ein Zusammendrängen der Elektronenpaare bis zu Winkeln von 90° ist dagegen ohne großen Widerstand möglich (vgl. Tabelle auf S. 101; man beachte den Sprung der Werte zwischen der zweiten und der dritten Periode).

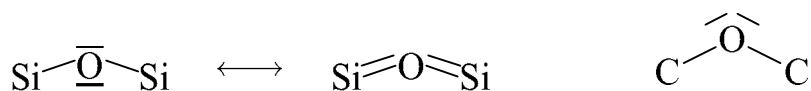
Kann das Zentralatom noch Valenzelektronen aufnehmen und verfügt ein Ligand über einsame Elektronenpaare, so neigen diese in einem gewissen Ausmaß dazu, auf das Zentralatom überzugehen. Dies gilt vor allem für kleine Ligandenatome wie O und N, insbesondere wenn ihnen eine hohe Formalladung zugeteilt werden muß. Deshalb tendieren terminale O- und N-Atome dazu, mit dem Zentralatom Mehrfachbindungen auszubilden, zum Beispiel:



Im Falle des Schwefelsäure-Moleküls würde die linke Grenzformel allerdings

die Inanspruchnahme von d -Orbitalen am Schwefelatom implizieren, was nach neueren theoretischen Berechnungen nicht gerechtfertigt sein soll (bei H_2SO_4 sollen die Formalladungen sogar die tatsächliche Ladungsverteilung recht realistisch wiedergeben). Mit der Grenzformel mit den Formalladungen lassen sich die Bindungslängen und -winkel jedoch ebenso deuten: die negativen Ladungen an den O-Atomen sorgen für eine gegenseitige Abstoßung dieser Atome und für eine Winkelaufweitung; zugleich werden die S–O-Bindungen verkürzt wegen der $\text{S}^{2\oplus}\text{--O}^\ominus$ -Anziehung.

Eine ähnliche Erklärung kann man für die größeren Bindungswinkel Si–O–Si im Vergleich zu C–O–C geben. Vom Sauerstoffatom wird Elektronendichte in die Valenzschalen der Siliciumatome, aber nicht der Kohlenstoffatome abgegeben, im Sinne der Grenzformeln:

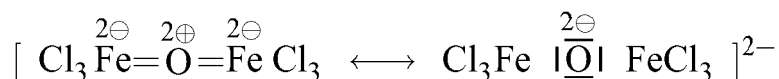


Beispiele:

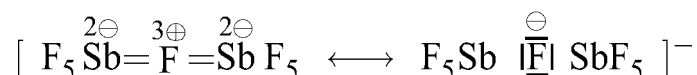
Winkel SiOSi		Winkel COC	
$\text{O}(\text{SiH}_3)_2$	144°	$\text{O}(\text{CH}_3)_2$	111°
α -Quarz	142°	$\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	124°
α -Cristobalit	147°		

Der größere COC-Winkel im Diphenylether verglichen zum Diethylether kann mit der höheren Elektronenakzeptorwirkung der Phenylgruppen erklärt werden. Sind zwei sehr starke Akzeptoratome an ein Sauerstoffatom gebunden, so kann der Übergang der einsamen Elektronenpaare so weit gehen, daß eine völlig gestreckte Atomgruppe $\text{M}=\text{O}=\text{M}$ resultiert, wie zum Beispiel im $[\text{Cl}_3\text{FeOFeCl}_3]^{2-}$.

Der beschriebene Elektronenübergang und die sich dabei ergebenden Mehrfachbindungen sollten sich in verkürzten Bindungslängen zu erkennen geben. Bei verbrückenden Sauerstoffatomen zwischen zwei Metallatomen in gestreckter Anordnung findet man tatsächlich recht kurze Metall-Sauerstoffbindungen. Wegen der hohen Elektronegativität des Sauerstoffs wird der Ladungsschwerpunkt der bindenden Elektronenpaare allerdings mehr auf der Seite des Sauerstoffatoms liegen, d. h. die Bindungen werden polar sein. Man kann dies durch folgende Grenzformeln zum Ausdruck bringen:



Im Mittel ergeben sich die kleinsten Formalladungen, wenn beide Grenzformeln gleiches Gewicht haben. Bei verbrückenden Fluoratomen muß man der ionischen Grenzformel eine größere Bedeutung zuschreiben, um kleine Formalladungen zu erhalten, zum Beispiel:



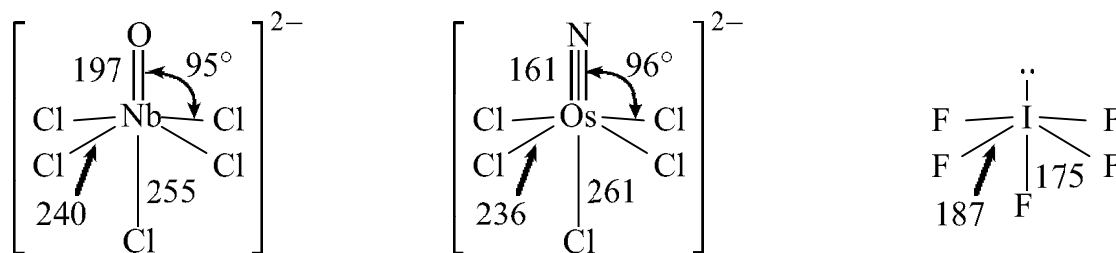
Tatsächlich beobachtet man bei verbrückenden Fluoratomen in der Regel Bindungswinkel zwischen 140 und 180° und relativ große Bindungslängen. Für die hohe Polarität im Sinne der rechten Grenzformel spricht auch die chemische Reaktivität: Fluorbrücken sind sehr leicht spaltbar.

Einschränkungen

Durch Betrachtung der gegenseitigen Valenzelektronenpaar-Abstoßung kommt man in der Regel zu zutreffenden qualitativen Aussagen über Molekülstrukturen. Trotz des einfachen Konzepts ist die Theorie wohlfundiert und mit der komplizierteren und weniger anschaulichen MO-Theorie vereinbar (Kapitel 10). Die Ergebnisse stehen denen aufwendiger Rechnungen nicht nach. Es gibt aber Fälle, bei denen das Modell versagt. Zu diesen gehören die Ionen SbBr_6^{3-} , SeBr_6^{2-} , TeCl_6^{2-} , die unverzerrt oktaedrisch sind, obwohl am Zentralatom noch ein einsames Elektronenpaar vorhanden ist. Man sagt, dieses sei „stereochemisch nicht wirksam“, was allerdings nicht ganz zutreffend ist, da sein Einfluß in verlängerten Bindungen zum Vorschein kommt. Die Erscheinung tritt nur bei höheren Koordinationszahlen (≥ 6) auf, wenn das Zentralatom ein Schweratom ist und wenn die Liganden der dritten oder einer höheren Periode des Periodensystems angehören, d. h. wenn die Liganden leicht polarisierbar sind. Der abnehmende Einfluß des einsamen Elektronenpaares zeigt sich auch beim Vergleich der Festkörperstrukturen von AsI_3 , SbI_3 und BiI_3 . AsI_3 bildet pyramidale Moleküle (Bindungswinkel 100,2°), die aber im Festkörper assoziiert sind, indem drei Iodatome benachbarter Moleküle dem Arsenatom koordiniert sind. Es liegt eine verzerrt oktaedrische Koordination vor, mit drei intramolekularen As–I-Abständen von 259 pm und drei intermolekularen von 347 pm. Im BiI_3 ist die Koordination oktaedrisch mit sechs gleich langen Bi–I-Abständen (307 pm). SbI_3 nimmt eine Zwischenstellung ein (3×287 , 3×332 pm).

Die Theorie liefert auch keine Erklärung für den „*trans*-Einfluß“, der zwischen Liganden zu beobachten ist, die sich auf gerader Linie auf zwei entgegengesetzten Seiten des Zentralatoms befinden, insbesondere bei *trans*-ständigen Liganden an einem Oktaeder. Je stärker der eine Ligand an das Zentralatom

gebunden ist, erkennbar an einer kurzen Bindungslänge, desto länger ist die Bindung zum *trans*-ständigen Liganden. Vor allem Mehrfachbindungen zeigen eine starke Wirkung in diesem Sinne. Dies äußert sich auch in der Reaktivität, der schwach gebundene Ligand ist leicht substituierbar. Dagegen bewirken einsame Elektronenpaare bei *trans*-ständigen Liganden im allgemeinen keine Bindungsverlängerung, im Gegenteil, diese Bindungen sind meist etwas kürzer (Abstände in pm):



Abweichungen gibt es auch bei Verbindungen von Übergangsmetallen trotz Elektronenkonfiguration d^0 , wenn die Elektronegativität der Liganden gering ist. $W(CH_3)_6$ hat zum Beispiel nicht die erwartete oktaedrische Struktur, sondern ist trigonal-prismatisch.

In einem Punkt ist die Theorie nicht besser (und nicht schlechter) als andere Theorien zur Molekularstruktur: es können nur Voraussagen gemacht werden, wenn bereits bekannt ist, welche und wie viele Atome miteinander verbunden sind. Es kann zum Beispiel nicht erklärt werden, warum bei den folgenden Pentahalogeniden im festen Zustand so unterschiedliche Moleküle bzw. Ionen gefunden werden: $SbCl_5$ monomer, $(NbCl_5)_2$ dimer, $(PaCl_5)_\infty$ polymer, $PCl_4^+PCl_6^-$ ionisch, $PBr_4^+Br^-$ ionisch; PCl_2F_3 monomer, $AsCl_4^+AsF_6^-$ (= $AsCl_2F_3$) ionisch, $SbCl_4^+[F_4ClSb-F-SbClF_4]^-$ (= $SbCl_2F_3$) ionisch.

8.2 Strukturen bei fünf Valenzelektronenpaaren

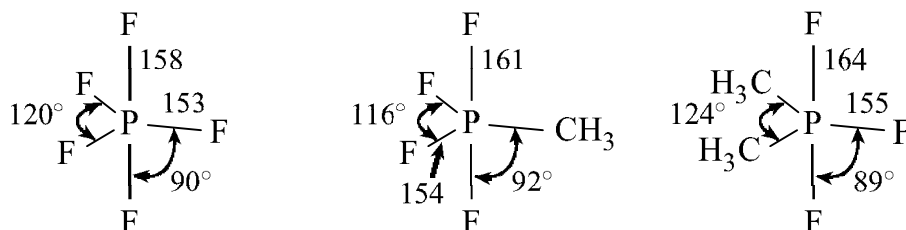
Die im vorigen Abschnitt beschriebenen Erscheinungen lassen sich gut an Molekülen studieren, bei denen fünf Valenzelektronenpaare zu berücksichtigen sind. Da diese außerdem noch einige Besonderheiten aufweisen, seien sie gesondert besprochen. Die bevorzugte Anordnung von fünf Punkten auf einer Kugeloberfläche ist die trigonale Bipyramide. Bei ihr sind die beiden axialen und die drei equatorialen Positionen nicht gleichwertig, auf die axialen Positionen wirkt eine stärkere Abstoßungskraft. Demzufolge bevorzugen einsame Elektronenpaare sowie Liganden mit geringerer Elektronegativität die equatorialen Lagen. Sind die fünf Liganden gleich, so sind die Bindungslängen zu

Tabelle 8.3: Axiale und equatoriale Bindungslängen (pm) bei trigonal-bipyramidaler Verteilung der Valenzelektronen

AX_5	AX_{ax}	AX_{eq}	AX_4E	AX_{ax}	AX_{eq}	AX_3E_2	AX_{ax}	AX_{eq}
PF_5	158	153	SF_4	165	155	ClF_3	170	160
AsF_5	171	166	SeF_4	177	168	BrF_3	181	172
PCl_5	212	202						

den axialen Liganden größer (anders gesagt: in axialer Richtung ist der Kovalenzradius größer). Vgl. Tab. 8.3.

Die Molekülparameter von CH_3PF_4 und $(CH_3)_2PF_3$ illustrieren den Einfluß der geringeren Elektronegativität der Methylgruppen und der verstärkten abstoßenden Wirkung der P–C-Bindungselektronenpaare:



Energetisch ist die tetragonale Pyramide fast so günstig wie die trigonale Bipyramide. Bei einem Bindungswinkel von 104° zwischen apikaler (Pyramiden spitze) und basaler Position ist die Abstoßungsenergie nur 0,14 % größer wenn man eine Coulomb-Abstoßung annimmt; mit der PAULI-Abstoßung ist der Unterschied noch geringer. Die Umwandlung von einer trigonalen Bipyramide in eine tetragonale Pyramide erfordert außerdem nur eine geringe Aktivierungsenergie; so kann es zu einem schnellen Positionswechsel der Liganden von einer trigonalen Bipyramide über eine tetragonale Pyramide zu einer anders orientierten Bipyramide kommen („BERRY-Rotation“, Abb. 8.2). Dies erklärt, warum im ^{19}F -NMR-Spektrum von PF_5 selbst bei tiefen Temperaturen nur ein Dublett-Signal beobachtet wird (bedingt durch die P–F-Spin-Spin-Kopplung); fände der schnelle Platzwechsel nicht statt, so wären zwei Dubletts im Intensitätsverhältnis 2:3 zu erwarten.

Ist eine Doppelbindung vorhanden, so ist die tetragonale Pyramide oft begünstigt, vor allem bei Verbindungen von Übergangsmetallen mit d^0 -Konfiguration. Moleküle und Ionen wie $O=CrF_4$, $O=WCl_4$ (als Monomere in der Gasphase), $O=TiCl_4^{2-}$ oder $S=NbCl_4^-$ haben diese Struktur. $O=SF_4$ hat allerdings eine trigonal-bipyramidale Struktur mit dem Sauerstoffatom in einer der equatorialen Positionen.

Sehr geringe Energieunterschiede für verschiedene Polyeder ergeben sich auch bei höheren Koordinationszahlen, insbesondere bei Koordinationszahl 7. Hier ermöglicht die Theorie der Elektronenpaarabstoßung keine sicheren Voraussagen mehr.

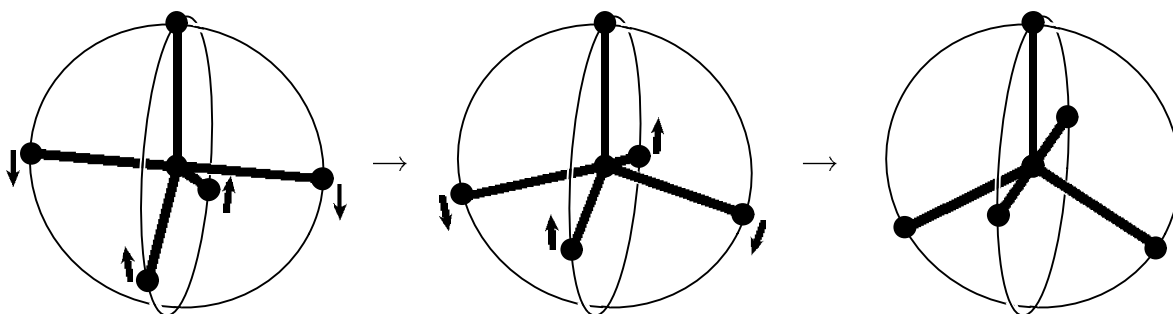


Abb. 8.2: Wechsel der Ligandenpositionen zwischen trigonaler Bipyramide und tetragonaler Pyramide

8.3 Übungsaufgaben

8.1 Welche Strukturen sind für die folgenden Moleküle nach der VSEPR-Theorie zu erwarten?

$\text{BeCl}_2(\text{g})$, BF_3 , PF_3 , BrF_3 , TeCl_3^+ , XeF_3^+ , GeBr_4 , AsCl_4^+ , SbF_4^- , ICl_4^- , BrF_4^+ , SbCl_5 , SnCl_5^- , TeF_5^- , ClSF_5 , O_3^- , Cl_3^- , S_3^{2-} , O_2ClF_3 , O_2ClF_2^- , OCIF_4^- , O_3BrF , O_3XeF_2 .

8.2 Die folgenden dimeren Spezies sind über jeweils zwei Chloratome assoziiert. Welche Strukturen haben sie?

Be_2Cl_4 , Al_2Br_6 , I_2Cl_6 , $\text{As}_2\text{Cl}_8^{2-}$, Ta_2I_{10} .

8.3 Welche Struktur ist für $\text{H}_2\text{C}=\text{SF}_4$ zu erwarten?

8.4 Ordnen Sie die folgenden Moleküle in der Reihe zunehmender Bindungswinkel.

(a) OF_2 , SF_2 , SCl_2 , S_3^- , S_3^{2-} ;

(b) Winkel H–N–H in H_3CNH_2 , $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{NH}_2]^+$;

(c) Winkel $\text{F}_{ax}\text{--P--F}_{ax}$ in PCl_2F_3 , PCl_3F_2 .

8.5 Im Al_2Cl_6 -Molekül sind zwei verbrückende Chloratome vorhanden. Geben Sie die Reihenfolge zunehmender Bindungslängen und Bindungswinkel an und schätzen Sie die Größe der Winkel ab.

8.6 Welche der folgenden Spezies sollte die längeren Bindungen haben?

SnCl_3^- oder SnCl_5^- ; PF_5 oder PF_6^- ; SnCl_6^{2-} oder SbCl_6^- .

8.7 Welche der folgenden Spezies wird am ehesten nicht die VSEPR-Regeln befolgen?

SbF_5^{2-} , BiBr_5^{2-} , TeI_6^{2-} , ClF_5 , IF_7 , IF_8^- .

9 Molekülstrukturen II: Verbindungen der Nebengruppenelemente

9.1 Ligandenfeldtheorie

Bei Verbindungen von Nebengruppenelementen ist die gegenseitige Beeinflussung von *bindenden* Elektronenpaaren die gleiche wie bei Hauptgruppenelementen, es ergeben sich die gleichen Aussagen zur Molekülstruktur. Anders wirken sich dagegen die *nichtbindenden* Elektronen aus. Diese sind bei Atomen von Nebengruppenelementen in der Regel *d*-Elektronen, für deren Aufenthaltsort fünf *d*-Orbitale in Betracht kommen. Wie sich die Elektronen auf diese Orbitale verteilen und wie sie sich stereochemisch auswirken, kann mit Hilfe der *Ligandenfeldtheorie* beurteilt werden. Die Anschauungen der Ligandenfeldtheorie entsprechen denen der Valenzelektronenpaar-Abstoßungstheorie: es wird überlegt, wie sich *d*-Elektronen verteilen, damit die Abstoßung zwischen ihnen und den bindenden Elektronenpaaren möglichst gering ist. In ihrer ursprünglichen Fassung von H. BETHE als Kristallfeldtheorie formuliert, wurde die elektrostatische Abstoßung zwischen *d*-Elektronen und den als punktförmigen Ionen aufgefaßten Liganden betrachtet.* Nach den Erfolgen der Valenzelektronenpaar-Abstoßungstheorie erscheint es jedoch zweckmäßiger, die Wechselwirkung zwischen nichtbindenden *d*-Elektronen und bindenden Elektronenpaaren zu betrachten; für beide Theorien gelten dann die gleichen Anschauungen. Man kommt so mit einfachen Modellüberlegungen zu qualitativ richtigen Strukturaussagen. Zu den gleichen Aussagen gelangt die exaktere Molekülorbital-Theorie.

Um die relative Orientierung der Aufenthaltsbereiche von *d*-Elektronen und von bindenden Elektronen um ein Atom zu erfassen, ist es zweckmäßig, ein Koordinatensystem zu Hilfe zu nehmen, dessen Ursprung sich im Mittelpunkt des Atoms befindet. Man hat zwei Sätze von *d*-Orbitalen zu unterscheiden (Abb. 9.1): der erste Satz besteht aus zwei Orbitalen mit Ausrichtung längs der Koordinatenachsen, der zweite Satz umfaßt drei Orbitale mit Ausrichtung auf die Kantenmitten eines umschriebenen Würfels.

*Die Bezeichnung Kristallfeld- bzw. Ligandenfeldtheorie wird nicht einheitlich gehandhabt. Da nur die Wechselwirkungen zu den unmittelbar benachbarten Atomen berücksichtigt werden, ohne Bezug auf Kristalleinflüsse, ist der Begriff Kristallfeldtheorie nicht sachgerecht. Manche Autoren betrachten bestimmte elektronische Wechselwirkungen (wie π -Bindungen) als Bestandteil der Ligandenfeldtheorie, obwohl sie eigentlich der tiefergehenden MO-Theorie entspringen.

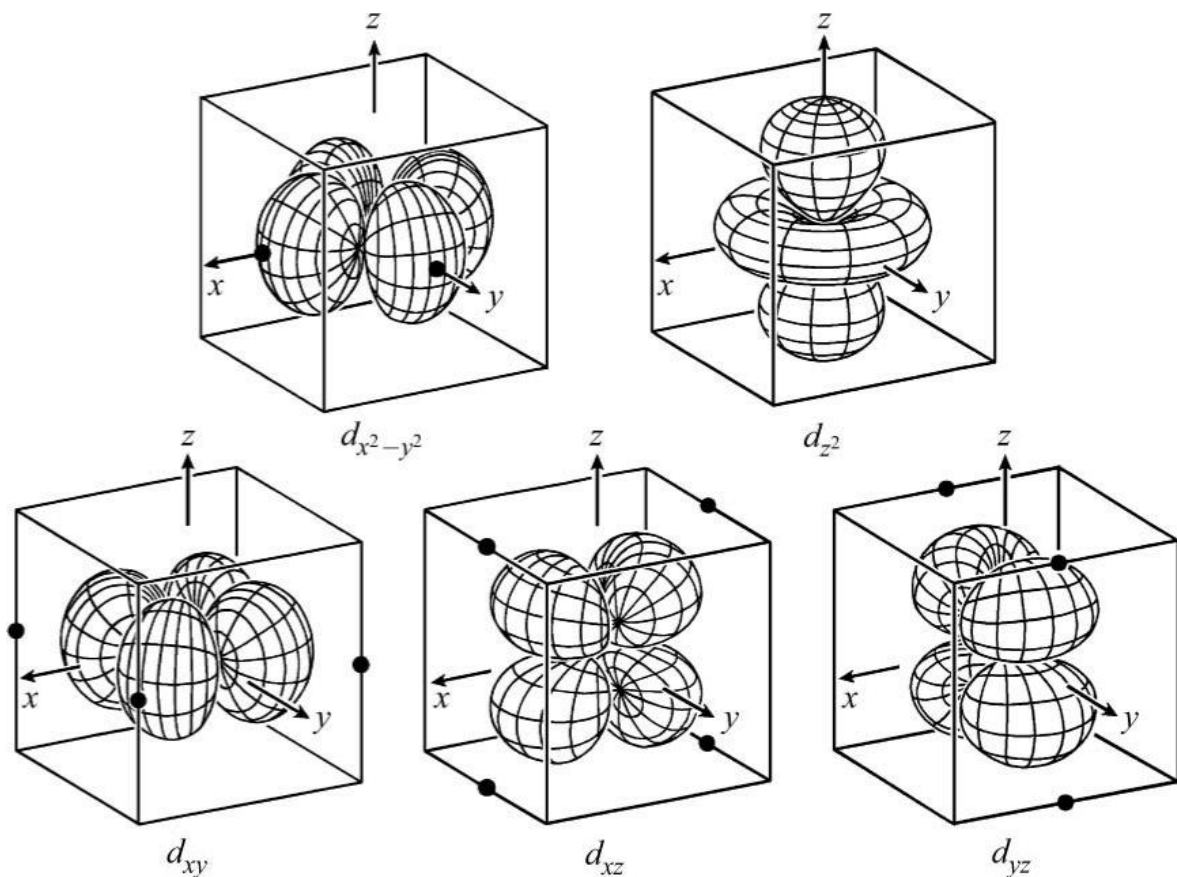


Abb. 9.1: Orientierung der Aufenthaltsbereiche von Elektronen in $3d$ -Orbitalen. Maßstabsgetreue Darstellung von Flächen mit konstantem Betrag der Wellenfunktion. Die Punkte ● auf den umschriebenen Würfeln markieren die Vorzugsrichtungen der „Teilwolken“

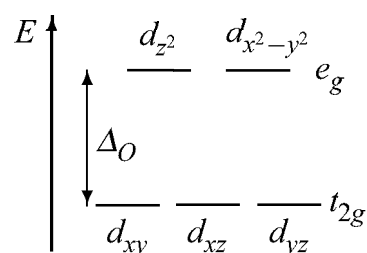
Oktaedrische Koordination

Hat ein Atom sechs Liganden, so bewirkt die gegenseitige Abstoßung der sechs bindenden Elektronenpaare eine oktaedrische Koordination. Die Positionen der Liganden können wir uns auf den Achsen des Koordinatensystems vorstellen. Sind nichtbindende Elektronen vorhanden, so werden sie die Orbitale d_{xy} , d_{yz} und d_{xz} bevorzugen, denn der Aufenthaltsbereich der anderen beiden d -Orbitale ist besonders nahe an den bindenden Elektronenpaaren. Die drei energetisch bevorzugten Orbitale werden als t_{2g} -Orbitale bezeichnet (das ist ein Symbol zur Bezeichnung der Orbitalsymmetrie; das t steht für *tripel* (= dreifach) entartet); die anderen beiden sind e_g -Orbitale (e = entartet). Vgl. Diagramm auf der nächsten Seite.

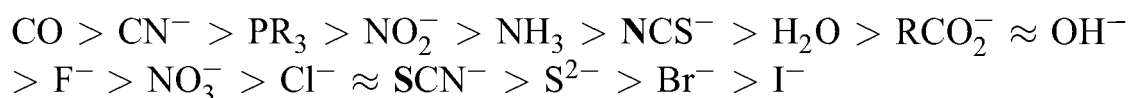
Der Energieunterschied zwischen der Besetzung eines t_{2g} - und eines e_g -Orbitals ist der *Ligandenfeldparameter*, er wird mit Δ_O bezeichnet. Der Be-

trag von Δ_O hängt davon ab, wie stark die d -Elektronen von den Bindungselektronenpaaren beeinflusst werden. Verglichen zu einem Übergangsmetallatom sind die daran gebundenen Ligandenatome in aller Regel erheblich elektronegativer. Die Ladungsschwerpunkte der bindenden Elektronenpaare liegen ihnen näher, und

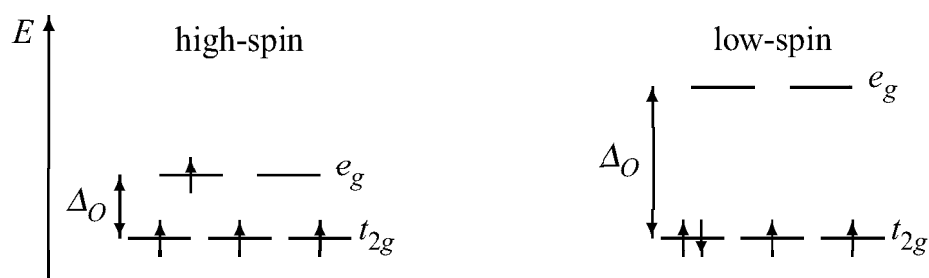
zwar um so mehr, je höher die Elektronegativität ist. Man kann deshalb mit zunehmender Elektronegativität der Ligandenatome eine abnehmende Beeinflussung der d -Elektronen und damit eine Abnahme für Δ_O erwarten. Abnehmende Δ_O -Werte ergeben sich auch bei zunehmender Größe der Ligandenatome; die bindenden Elektronenpaare verteilen sich dann auf einen größeren Raum, so daß sich ihre abstoßende Wirkung auf ein t_{2g} - und ein e_g -Orbital nicht mehr so stark unterscheidet. Beim Auftreten von Mehrfachbindungen zwischen Metallatom und Ligand, zum Beispiel bei Metallcarbonylen, ist die Elektronendichte der Bindungen und damit ihre Wirkung besonders groß.



Da Δ_O eine spektroskopisch direkt meßbare Größe ist, kennt man den Einfluß unterschiedlicher Liganden recht gut. Bei Anregung eines Elektrons vom t_{2g} - auf das e_g -Niveau durch Lichteinstrahlung ist $\Delta_O = h\nu$. Ordnet man verschiedene Liganden nach zunehmendem Δ_O , so erhält man die *spektrochemische Serie*:

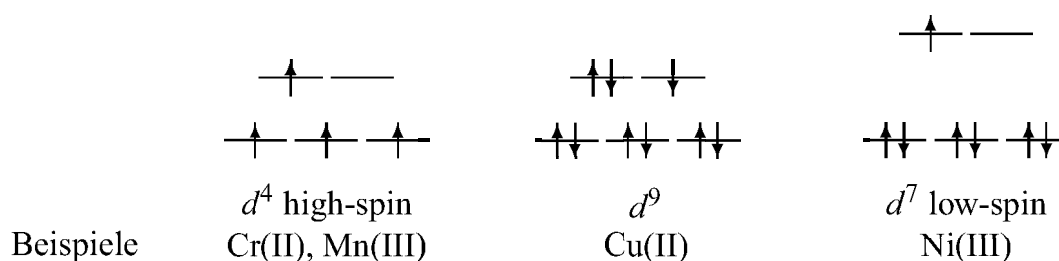


Sind zwei oder drei nichtbindende Elektronen vorhanden, so werden sie ungepaart zwei bzw. drei der t_{2g} -Orbitale einnehmen (HUNDSche Regel). Dies ist günstiger als die Paarung von Elektronen in einem Orbital, denn zur Paarung ist die elektrostatische Abstoßung zwischen den beiden Elektronen zu überwinden. Die Energie, die aufzuwenden ist, um ein zweites Elektron auf ein bereits besetztes Orbital zu bringen, nennen wir die Elektronenpaarungsenergie P . Sind vier nichtbindende Elektronen vorhanden, so gibt es zwei Alternativen für die Unterbringung des vierten Elektrons. Ist $P > \Delta_O$, so wird es ein e_g -Orbital einnehmen und alle vier Elektronen werden zueinander parallelen Spin haben: wir sprechen von einem *High-Spin-Komplex*. Ist $P < \Delta_O$, so ist es günstiger, einen *Low-Spin-Komplex* zu bilden, bei dem die e_g -Orbitale frei bleiben und zwei Elektronen gepaart sind:



Im Falle des d^4 -High-Spin-Komplexes ist nur eines der beiden e_g -Orbitale besetzt. Wenn es das d_{z^2} -Orbital ist, so übt es eine starke Abstoßung auf die Bindungselektronen der beiden Liganden auf der z -Achse aus. Diese Liganden werden abgedrängt; das Koordinationsoktaeder wird in Richtung der z -Achse gedehnt. Diese Erscheinung ist unter dem Namen *Jahn-Teller-Effekt* bekannt. An Stelle des d_{z^2} -Orbitals hätte auch das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital besetzt werden können, was eine Dehnung der vier Bindungen auf den Achsen x und y zur Folge hätte; zur Dehnung von vier Bindungen ist aber ein größerer Kraftaufwand notwendig. Die Dehnung von nur zwei Bindungen ist günstiger, und dementsprechend sind bislang nur Beispiele mit in einer Richtung gedehnten Oktaedern bekannt.

Mit dem JAHN-TELLER-Effekt ist immer dann zu rechnen, wenn entartete Orbitale ungleichmäßig mit Elektronen besetzt sind. Tatsächlich wird er bei folgenden Elektronenkonfigurationen beobachtet:

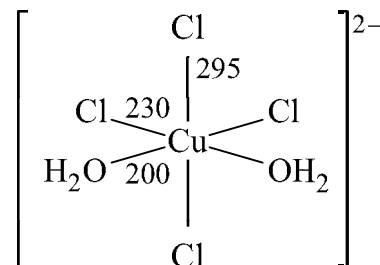


Eine JAHN-TELLER-Verzerrung des Oktaeders sollte auch bei Konfiguration d^1 auftreten. Das besetzte Orbital ist dann aber ein t_{2g} -Orbital, zum Beispiel d_{xy} . Dieses hat auf die Liganden der x - und y -Achse eine etwas stärker abstoßende Wirkung als auf die der z -Achse, der Unterschied ist jedoch nur gering; die verzerrende Kraft reicht im allgemeinen nicht aus, um einen erkennbaren Effekt zu bewirken. Ionen wie TiF_6^{3-} oder MoCl_6^- zeigen zum Beispiel keine nachweisbaren Abweichungen von der Oktaedersymmetrie.

Keine, auch noch so geringe JAHN-TELLER-Verzerrung und somit keinerlei Abweichung von der idealen Oktaedersymmetrie ist bei gleichmäßiger Besetzung der t_{2g} - und der e_g -Orbitale zu erwarten. Dies trifft für folgende Elektronenkonfigurationen zu: d^0 , d^3 , d^5 -high-spin, d^6 -low-spin, d^8 und d^{10} . Bei

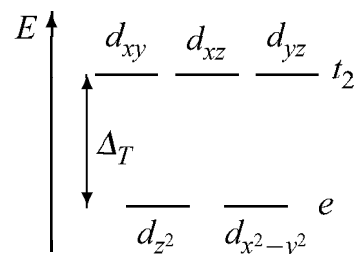
Konfiguration d^8 kommt die oktaedrische Koordination allerdings nur selten vor (siehe unten, quadratische Koordination).

Sind unterschiedliche Liganden vorhanden, so bevorzugen diejenigen, die nach der spektrochemischen Serie die schwächere Wirkung haben, die Lagen mit den gedehnten Bindungen. Im $[\text{CuCl}_4(\text{OH}_2)_2]^{2-}$ -Ion nehmen zum Beispiel zwei der Cl-Atome die Positionen in den Spitzen des gedehnten Koordinationsoktaeders ein.



Tetraedrische Koordination

Die vier Liganden an einem tetraedrisch koordinierten Atom können wir uns auf vier der acht Ecken eines Würfels vorstellen. Die Orbitale d_{xy} , d_{yz} und d_{xz} (t_2 -Orbitale), die auf die Würfelkanten ausgerichtet sind, sind den bindenden Elektronenpaaren näher als die Orbitale $d_{x^2-y^2}$ und d_{z^2} (e -Orbitale). Dementsprechend erfahren die t_2 -Orbitale eine größere Abstoßung und liegen energetisch höher als die e -Orbitale; die Abfolge ist umgekehrt als bei oktaedrischer Koordination. Die Energiedifferenz bezeichnen wir mit Δ_T . Da keines der d -Orbitale auf die Würfecken ausgerichtet ist, ist $\Delta_T < \Delta_O$ (bei gleichen Liganden, gleichem Zentralatom und gleichen Bindungslängen), und zwar $\Delta_T \approx \frac{4}{9}\Delta_O$. Δ_T ist immer kleiner als die Spinpaarungsenergie, tetraedrische Komplexe sind immer High-Spin-Komplexe.



Bei ungleichmäßiger Besetzung der t_2 -Orbitale kommt es zu JAHN-TELLER-Verzerrungen. Bei Konfiguration d^4 ist eines der t_2 -Orbitale unbesetzt; bei d^9 ist eines einfach, die übrigen sind doppelt besetzt. Die Liganden werden dadurch ungleichmäßig abgestoßen, es entsteht ein etwas flachgedrücktes Tetraeder (Abb. 9.2). Typische Bindungswinkel sind zum Beispiel im CuCl_4^{2-} -Ion $2 \times 116^\circ$ und $4 \times 106^\circ$.

Bei den Konfigurationen d^3 und d^8 hat ein t_2 -Orbital ein Elektron mehr als die übrigen; in diesem Fall ist ein elongiertes Tetraeder zu erwarten, die Deformation fällt jedoch geringer aus als bei d^4 und bei d^9 , weil die deformierende Abstoßungskraft nur von einem Elektron (statt von zwei) ausgeht (Abb. 9.2). Da die Deformationskraft gering ist und die Erfordernisse zur Packung im Kristall mitunter entgegengesetzte Deformationen verursachen, stehen die Befun-

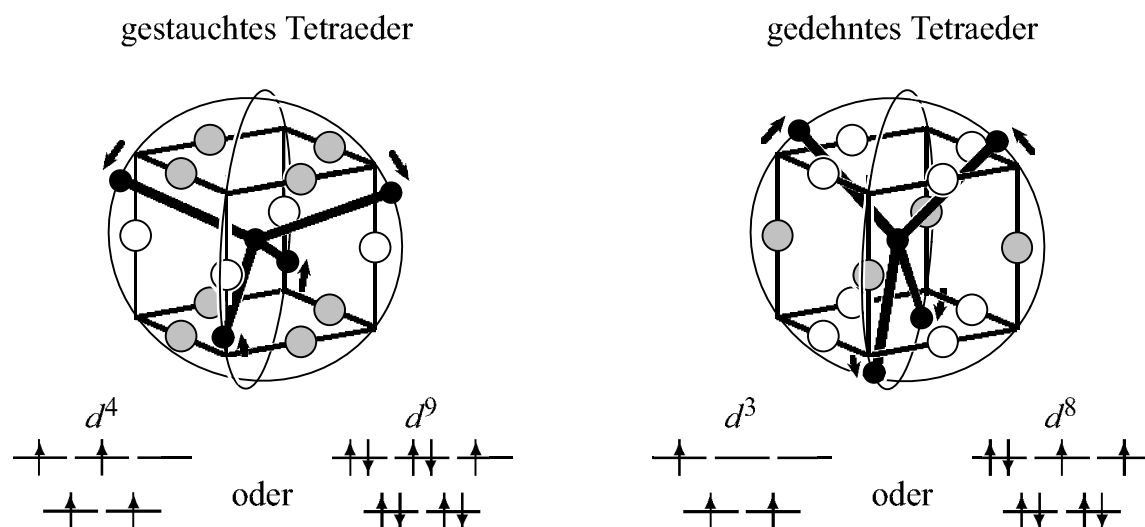


Abb. 9.2: JAHN-TELLER-Verzerrung bei tetraedrischen Komplexen. Die Pfeile deuten an, wie die Liganden von den nichtbindenden d -Elektronen abgedrängt werden. Die Kugeln auf den Würfelkanten symbolisieren die Ladungsschwerpunkte der t_2 -Orbitale; grau bedeutet Besetzung mit einem Elektron mehr als weiß

de nicht immer im Einklang mit der Erwartung. Bei NiCl_4^{2-} (d^8) wurden zum Beispiel je nach Kation reguläre, leicht gedehnte und auch leicht gestauchte Tetraeder gefunden. Bei ungleichmäßiger Besetzung der e -Orbitale könnte man ebenfalls Verzerrungen erwarten, der Effekt ist jedoch noch geringer und macht sich im allgemeinen nicht bemerkbar; VCl_4 (d^1) ist zum Beispiel unverzerrt tetraedrisch.

Quadratische Koordination

Entfernt man von einem oktaedrischen Komplex die beiden Liganden auf der z -Achse, so bilden die verbleibenden Liganden ein Quadrat. Die Abstoßung zwischen den Bindungselektronen auf der z -Achse entfällt sowohl für die d_{z^2} - wie für die d_{xz} - und d_{yz} -Elektronen. Nur noch ein Orbital, nämlich $d_{x^2-y^2}$ erfährt eine starke Abstoßung und ist energetisch ungünstig (Abb. 9.3). Bei Elektronenkonfiguration d^8 , zum Beispiel bei Ni(II) und insbesondere bei Pd(II), Pt(II) und Au(III), wird die quadratische Koordination bevorzugt, vor allem mit Liganden, die eine starke Aufspaltung der Energieniveaus bewirken. Sowohl ein oktaedrischer Komplex (zwei Elektronen in e_g -Orbitalen) als auch ein tetraedrischer Komplex (vier Elektronen in t_2 -Orbitalen) ist in diesem Fall energetisch benachteiligt.

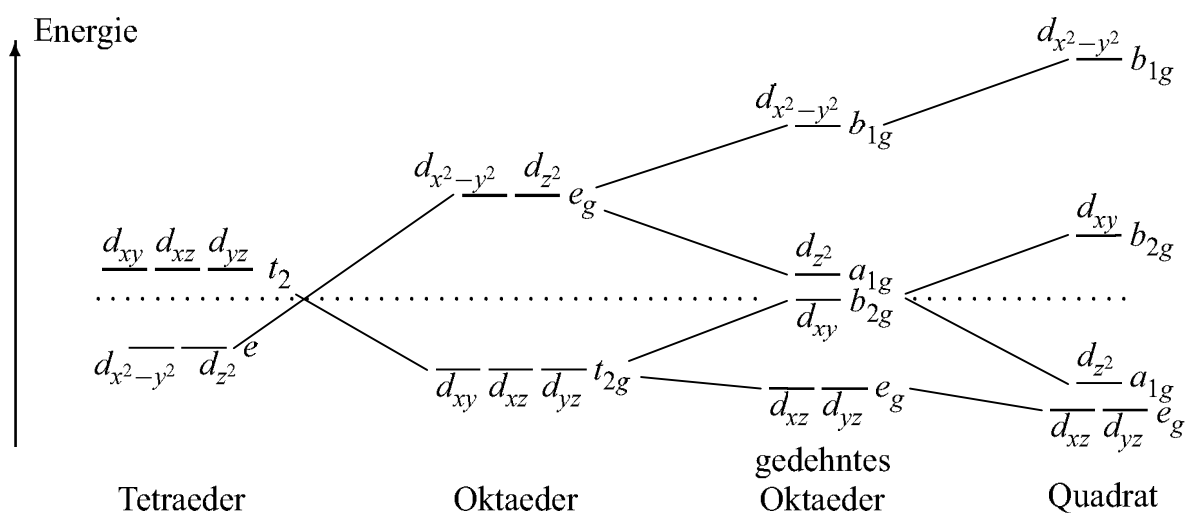


Abb. 9.3: Diagramm der relativen Energien von Elektronen in d -Orbitalen bei verschiedenen geometrischen Anordnungen. Die „Schwerpunkte“ (jeweilige Mittelwerte der Energieniveaus) für alle Termfolgen wurden auf die Höhe der punktierten Linie gelegt

Ligandenfeld-Stabilisierungsenergie

Wenn sich Liganden einem Zentralatom oder -ion nähern, kommen folgende energetischen Beiträge zum tragen:

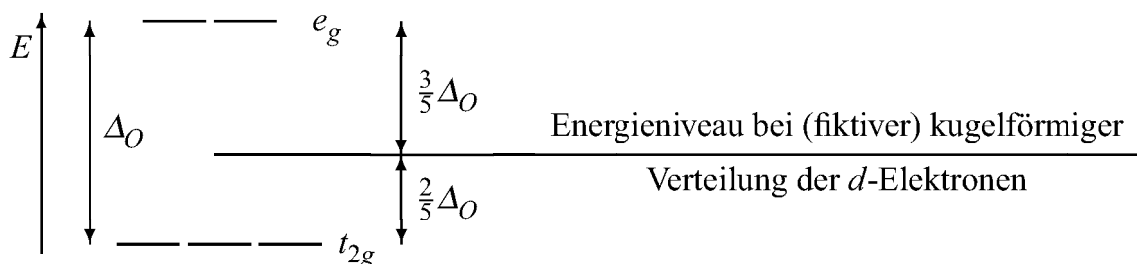
- Energiegewinn (freigesetzte Energie) durch die Knüpfung kovalenter Bindungen.
- Energieaufwand wegen der gegenseitigen Abstoßung der Bindungselektronenpaare und wegen der Abstoßung zwischen Liganden, die sich zu nahe kommen.
- Energieaufwand wegen der Abstoßung, die von Bindungselektronenpaaren auf nichtbindende Elektronen des Zentralatoms ausgeübt wird.

Die Überlegungen der Ligandenfeldtheorie richten sich vor allem auf den letztgenannten Beitrag. Für diesen ist die geometrische Verteilung der Liganden unerheblich, solange die Elektronen des Zentralatoms kugelsymmetrisch verteilt sind, die Abstoßungsenergie ist dann immer die gleiche. Kugelsymmetrisch sind halb- und vollbesetzte Unterschalen eines Atoms, das sind die Elektronenkonfigurationen d^5 -high-spin und d^{10} (und natürlich auch d^0). Für andere d -Elektronenkonfigurationen gilt dies nicht.

Um verschiedene Strukturmöglichkeiten bei Verbindungen von Nebengruppenelementen zu vergleichen und um abzuschätzen, welche energetisch bevor-

zugt werden, ist die *Ligandenfeld-Stabilisierungsenergie* (LFSE) eine nützliche Größe. Darunter versteht man die Differenz der Abstoßungsenergie zwischen Bindungselektronen und d -Elektronen im Vergleich zu einer fiktiven Abstoßungsenergie, die bestehen würde, wenn die d -Elektronen kugelsymmetrisch verteilt wären.

In einem oktaedrischen Komplex ist ein d_{z^2} -Elektron (ebenso $d_{x^2-y^2}$) auf die Liganden ausgerichtet; es wird stärker abgestoßen, als wenn es kugelsymmetrisch verteilt wäre. Verglichen zu dieser fiktiven Verteilung ist es energetisch angehoben. Ein d_{xy} -Elektron ist dagegen energetisch abgesenkt, es wird weniger stark abgestoßen als ein kugelförmig verteiltes Elektron. Dabei gilt der *Schwerpunktsatz*: Die Summe der Energien der angehobenen und der abgesenkten Zustände muß gleich der Energie des fiktiven Zustands sein. Da im Oktaeder drei abgesenkte und zwei angehobene Zustände vorhanden sind, ergibt sich folgendes Bild:



Die Energieniveaudiagramme in Abb. 9.3 sind dem Schwerpunktsatz entsprechend gezeichnet worden. Sie zeigen, wie die Energieniveaus jeweils relativ zum Niveau des fiktiven Zustands der kugelförmigen d -Elektronenverteilung liegen. Sie zeigen nicht die absoluten Energiebeträge, denn das absolute Niveau des fiktiven Zustands hängt auch von den übrigen, eingangs genannten Energiebeiträgen ab. Auch wenn Zentralatom und Liganden die gleichen sind, liegt das Niveau des fiktiven Zustands auf einer absoluten Skala für jede Ligandenanordnung auf einem anderen Niveau, d. h. die einzelnen Termschemas verschieben sich gegenseitig.

In Tabelle 9.1 sind die Beträge der Ligandenfeld-Stabilisierungsenergie für oktaedrische und tetraedrische Komplexe zusammengestellt. Die Werte sind als Vielfache von Δ_O bzw. Δ_T angegeben. In Abb. 9.4 sind die Werte aufgetragen, wobei die Kurven auch die Tendenzen der übrigen Energiebeiträge bei $3d$ -Elementen aufzeigen sollen. In der Reihe von Ca^{2+} bis Zn^{2+} nehmen die Ionenradien ab und die Bindungsenergien zu, dementsprechend verlaufen die Kurven von links nach rechts abwärts. Die gestrichelten Linien gelten für die

Tabelle 9.1: Ligandenfeld-Stabilisierungsenergien (LFSE) für oktaedrische und tetraedrische Ligandenverteilungen

		Anzahl der <i>d</i> -Elektronen										
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Oktaeder, high-spin		Elektronenverteilung·Energiebeitrag/ Δ_O										
$\frac{3}{5}\Delta_O \uparrow$	— — — — e_g	0	0	0	0	$1 \cdot \frac{3}{5}$	$2 \cdot \frac{3}{5}$	$2 \cdot \frac{3}{5}$	$2 \cdot \frac{3}{5}$	$2 \cdot \frac{3}{5}$	$3 \cdot \frac{3}{5}$	$4 \cdot \frac{3}{5}$
$-\frac{2}{5}\Delta_O \downarrow$ — — — — t_{2g}	0	$-1 \cdot \frac{2}{5}$	$-2 \cdot \frac{2}{5}$	$-3 \cdot \frac{2}{5}$	$-3 \cdot \frac{2}{5}$	$-3 \cdot \frac{2}{5}$	$-4 \cdot \frac{2}{5}$	$-5 \cdot \frac{2}{5}$	$-6 \cdot \frac{2}{5}$	$-6 \cdot \frac{2}{5}$	$-6 \cdot \frac{2}{5}$
Summe = LFSE/ Δ_O		0	$-\frac{2}{5}$	$-\frac{4}{5}$	$-\frac{6}{5}$	$-\frac{3}{5}$	0	$-\frac{2}{5}$	$-\frac{4}{5}$	$-\frac{6}{5}$	$-\frac{3}{5}$	0
Oktaeder, low-spin		Elektronenverteilung·Energiebeitrag/ Δ_O										
$\frac{3}{5}\Delta_O \uparrow$	— — — — e_g	0	0	0	0	0	0	0	$1 \cdot \frac{3}{5}$	$2 \cdot \frac{3}{5}$	$3 \cdot \frac{3}{5}$	$4 \cdot \frac{3}{5}$
$-\frac{2}{5}\Delta_O \downarrow$ — — — — t_{2g}	0	$-1 \cdot \frac{2}{5}$	$-2 \cdot \frac{2}{5}$	$-3 \cdot \frac{2}{5}$	$-4 \cdot \frac{2}{5}$	$-5 \cdot \frac{2}{5}$	$-6 \cdot \frac{2}{5}$	$-6 \cdot \frac{2}{5}$	$-6 \cdot \frac{2}{5}$	$-6 \cdot \frac{2}{5}$	$-6 \cdot \frac{2}{5}$
Summe = LFSE/ Δ_O		0	$-\frac{2}{5}$	$-\frac{4}{5}$	$-\frac{6}{5}$	$-\frac{8}{5}$	$-\frac{10}{5}$	$-\frac{12}{5}$	$-\frac{9}{5}$	$-\frac{6}{5}$	$-\frac{3}{5}$	0
Tetraeder, high-spin		Elektronenverteilung·Energiebeitrag/ Δ_T										
$\frac{2}{5}\Delta_T \uparrow$	— — — — t_2	0	0	0	$1 \cdot \frac{2}{5}$	$2 \cdot \frac{2}{5}$	$3 \cdot \frac{2}{5}$	$3 \cdot \frac{2}{5}$	$3 \cdot \frac{2}{5}$	$4 \cdot \frac{2}{5}$	$5 \cdot \frac{2}{5}$	$6 \cdot \frac{2}{5}$
$-\frac{3}{5}\Delta_T \downarrow$ — — — — e	0	$-1 \cdot \frac{3}{5}$	$-2 \cdot \frac{3}{5}$	$-2 \cdot \frac{3}{5}$	$-2 \cdot \frac{3}{5}$	$-2 \cdot \frac{3}{5}$	$-3 \cdot \frac{3}{5}$	$-4 \cdot \frac{3}{5}$	$-4 \cdot \frac{3}{5}$	$-4 \cdot \frac{3}{5}$	$-4 \cdot \frac{3}{5}$
Summe = LFSE/ Δ_T		0	$-\frac{3}{5}$	$-\frac{6}{5}$	$-\frac{4}{5}$	$-\frac{2}{5}$	0	$-\frac{3}{5}$	$-\frac{6}{5}$	$-\frac{4}{5}$	$-\frac{2}{5}$	0

fiktiven Ionen mit kugelförmiger Elektronenverteilung; auf diesen Linien finden sich die Energiewerte für die tatsächlich kugelförmigen Elektronenkonfigurationen d^0 , d^5 -high-spin und d^{10} . Wegen der abnehmenden Ionenradien werden gegen Ende der Reihe oktaedrische Komplexe weniger stabil als tetraedrische (zunehmende Abstoßungskräfte zwischen den bindenden Elektronenpaaren und den sich dichter drängenden Liganden), deshalb krümmt sich die gestrichelte Kurve für Oktaeder im rechten Bereich nach oben. Wegen der Ligandenfeld-Stabilisierungsenergie ergeben sich für High-Spin-Komplexe jeweils zwei Minima in den Kurven, und zwar bei d^3 und d^8 für oktaedrische und bei d^2 und d^7 für tetraedrische Komplexe. Die Stabilisierungsenergien sind für tetraedrische Ligandenfelder geringer, da generell $\Delta_O > \Delta_T$ gilt (in Abb. 9.1 wurde $\Delta_T = \frac{4}{9}\Delta_O$ angenommen). Für oktaedrische Low-Spin-Komplexe gibt es nur ein Minimum bei d^6 .

Für High-Spin-Verbindungen ergeben sich nur geringe Unterschiede in der Stabilisierung der oktaedrischen bzw. tetraedrischen Koordination bei den Konfigurationen d^7 und d^8 (Abb. 9.4). Bei Co^{2+} macht sich die Tendenz zur Tetraederkoordination deutlich bemerkbar, bei Ni^{2+} wird diese Tendenz durch

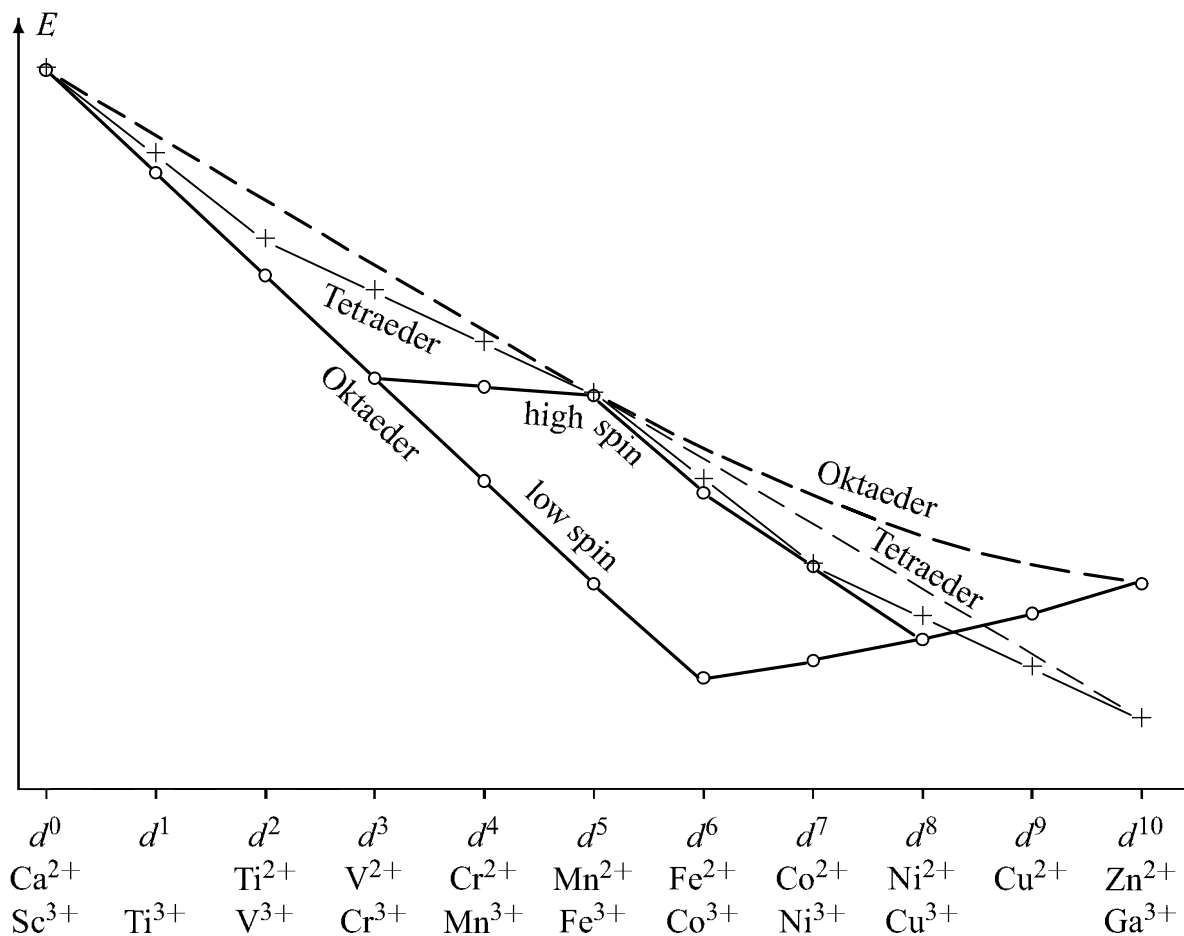


Abb. 9.4: Relative Ligandenfeld-Stabilisierungsenergien für $3d$ -Ionen. Dicke Striche: Oktaederfeld; dünne Striche: Tetraederfeld. Gestrichelt: Energie für (fiktive) kugelförmige d -Elektronenverteilungen

die höhere Oktaeder-Ligandenfeld-Stabilisierung überkompensiert, so daß sich Ni^{2+} bevorzugt oktaedrisch koordiniert. Hier kommt der Unterschied für die Maxima der Ligandenfeld-Stabilisierungsenergie zum tragen (Tab. 9.1): sie ist für Tetraederanordnung bei Konfiguration d^7 (Co^{2+}) und für Oktaederanordnung bei d^8 (Ni^{2+}) am größten. Mit größeren Liganden macht sich die Tendenz zur tetraedrischen Koordination stärker bemerkbar; die Oktaederanordnung wird relativ instabiler, was in Abb. 9.4 mit einem früheren Hochkrümmen der dicken gestrichelten Kurve zum Ausdruck käme. Mit großen Liganden (Cl^- , Br^-) bilden auch Fe^{2+} und Mn^{2+} tetraedrische Komplexe.

In Abb. 9.4 ist die zusätzliche Stabilisierung durch den JAHN-TELLER-Effekt nicht berücksichtigt. Berücksichtigt man sie, so rückt der Punkt für die (verzerrt) oktaedrische Koordination für Cu^{2+} weiter nach unten, womit diese Anordnung energetisch bevorzugt wird.

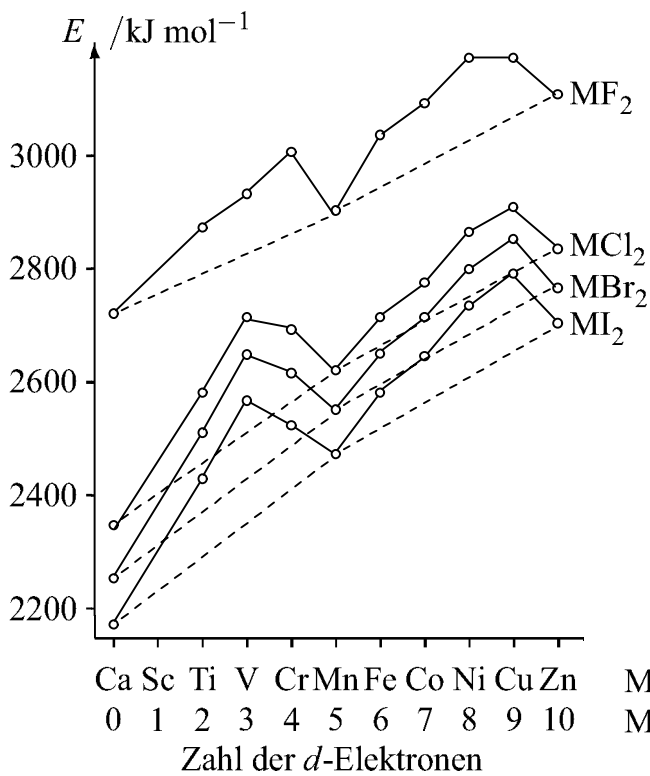


Abb. 9.5: Gitterenergie der Dihalogenide von Elementen der ersten Übergangsmetallperiode

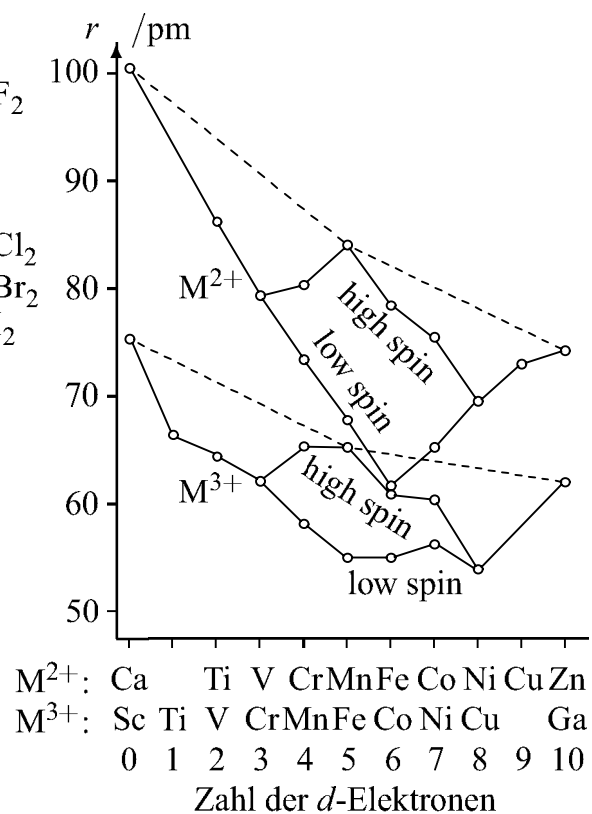


Abb. 9.6: Radien der Ionen von Elementen der ersten Übergangsmetallperiode in oktaedrischer Umgebung

Die Ligandenfeld-Stabilisierung spiegelt sich in der Gitterenergie der Halogenide MX_2 wider. Die nach dem BORN-HABER-Kreisprozeß aus experimentellen Daten gewonnenen Werte sind in Abb. 9.5 gegen die d -Elektronenkonfiguration aufgetragen. Die Ligandenfeld-Stabilisierungsenergie macht nicht mehr als 200 kJ/mol aus, das sind weniger als 8% der gesamten Gitterenergie. Auch die Ionenradien zeigen einen analogen Verlauf (Abb. 9.6; siehe auch Tab. 6.4, S. 80).

9.2 Koordinationspolyeder bei Nebengruppenelementen

Im Sinne der vorangegangenen Ausführungen trifft man bei den Verbindungen der Nebengruppenelemente je nach Zentralatom, Oxidationszustand und Liganden bevorzugt bestimmte Koordinationspolyeder am Zentralatom an. Die generellen Tendenzen sind folgende:

Mit Oxidationszahlen I, II, III und IV treten in der Reihe der $3d$ -Elemente vom Scandium bis zum Eisen und beim Nickel vorzugsweise Oktaeder auf,

Tabelle 9.2: Koordinationspolyeder für die Koordinationszahlen 2 bis 6 bei Verbindungen der Übergangsmetalle.

Polyeder	K.Z.	e^- -Konf.	Zentralatom	Beispiele
Lineare Anordnung	2	d^{10}	Cu(I), Ag(I), Au(I), Hg(II)	Cu_2O , $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, AuCN^* , AuCl_2^- , HgCl_2 , HgO^*
Dreieck	3	d^{10}	Cu(I), Ag(I), Au(I), Hg(II)	$\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$, $\text{Ag}_2\text{Cl}_5^{3-}$, $\text{Au}(\text{PPh}_3)_3^+$, HgI_3^-
Quadrat	4	d^8	Ni(II), Pd(II), Pt(II), Au(III)	$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$, PdCl_2^* , PtH_4^{2-} , $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$, AuCl_4^-
Tetraeder	4	d^0	Ti(IV), V(V), Cr(VI), Mo(VI), W(VI), Mn(VII), Re(VII), Ru(VIII), Os(VIII)	TiCl_4 , VO_4^{3-} , CrO_3^* , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , Mn_2O_7 , ReO_4^- , RuO_4 , OsO_4
		d^1	V(IV), Cr(V), Mn(VI), Ru(VII)	VCl_4 , CrO_4^{3-} , MnO_4^{2-} , RuO_4^-
		d^5	Mn(II), Fe(III)	MnBr_4^{2-} , Fe_2Cl_6
		d^6	Fe(II)	FeCl_4^{2-}
		d^7	Co(II)	CoCl_4^{2-}
		d^8	Ni(II)	NiCl_4^{2-}
		d^9	Cu(II)	$\text{CuCl}_4^{2- \dagger}$
		d^{10}	Ni(0), Cu(I), Zn(II), Hg(II)	$\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$, $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$, HgI_4^{2-}
Quadratische Pyramide	5	d^0	Ti(IV), V(V), Nb(V), Mo(VI), W(VI)	TiOCl_4^{2-} , VOF_4^- , NbSCl_4^- , MoNCl_4^- , WNCl_4^-
		d^1	V(IV), Cr(V), Mo(V), W(V), Re(VI)	$\text{VO}(\text{NCS})_4^{2-}$, CrOCl_4^- , MoOCl_4^- , WCl_4^- , ReOCl_4
		d^2	Os(VI)	OsNCl_4^-
		d^4	Mn(III), Re(III)	MnCl_5^{2-} , Re_2Cl_8
		d^7	Co(II)	$\text{Co}(\text{CN})_5^{3-}$
Trigonale Bipyramide	5	d^2	V(IV)	$\text{VCl}_3(\text{NMe}_3)_2$
		d^8	Fe(0)	$\text{Fe}(\text{CO})_5$
Oktaeder	6		fast alle; nicht Pd(II), Pt(II), Au(III), Cu(I)	

* Endlose Kette

† Jahn-Teller-verzerrt

beim Cobalt Oktaeder und Tetraeder und bei Zink und Kupfer(I) Tetraeder. Kupfer(II) (d^9) bildet JAHN-TELLER-verzerrte Oktaeder und Tetraeder. Je höher die Oxidationszahl (= kleinerer Ionenradius) und je größer die Liganden, desto mehr werden Tetraeder bevorzugt. Bei Vanadium(V), Chrom(VI) und Mangan(VII) kennt man fast nur die tetraedrische Koordination (eine Ausnahme ist VF_5). Bei Low-Spin-Komplexen des Nickel(II) (d^8) kommt neben der oktaedrischen auch die quadratische Koordination vor.

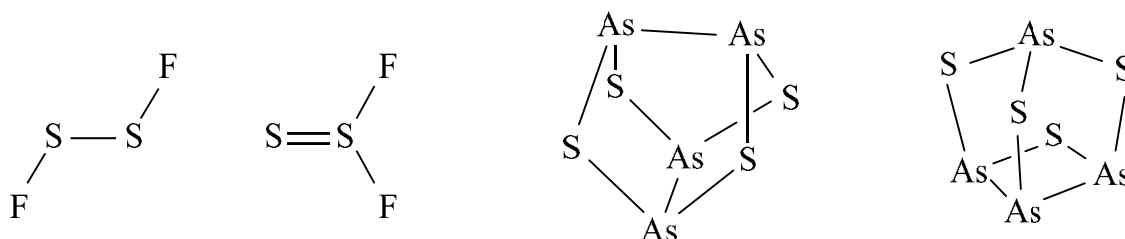
Bei den größeren $4d$ - und $5d$ -Elementen kommen Tetraeder nur bei sehr hohen Oxidationszahlen vor, zum Beispiel im ReO_4^- oder OsO_4 , sowie bei Silber, Cadmium und Quecksilber. Oktaeder sind sehr häufig, und auch höhere Koordinationszahlen, vor allem 7, 8 und 9, sind nicht ungewöhnlich, wie zum Beispiel beim ZrO_2 (K.Z. 7), $\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}$ oder LaCl_3 (K.Z. 9). Besondere Bedingungen gelten bei der Elektronenkonfiguration d^8 , nämlich bei Pd(II), Pt(II), Ag(III) und Au(III), die fast immer quadratisch koordiniert sind. Bei Pd(0), Pt(0), Ag(I), Au(I) und Hg(II) (d^{10}) kommt sehr häufig die lineare Koordination (K.Z. 2) vor.

Tabelle 9.2 gibt eine Übersicht über die wichtigsten Koordinationspolyeder mit zugehörigen Beispielen.

9.3 Isomerie

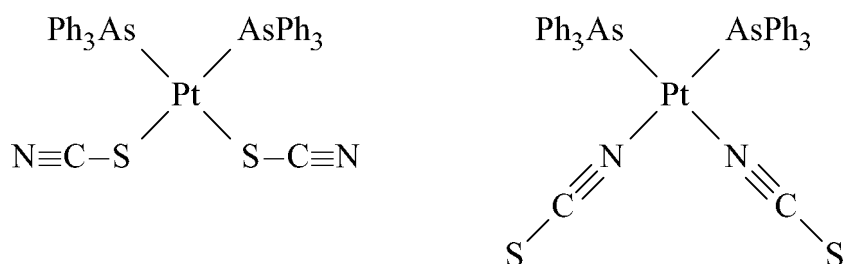
Zwei Verbindungen sind *isomer*, wenn sie bei gleicher Zusammensetzung verschiedene Molekülstrukturen haben. Isomere unterscheiden sich in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften.

Konstitutionsisomere unterscheiden sich darin, welche Atome miteinander verknüpft sind, die *Konstitution* ihrer Moleküle ist verschieden. Beispiele:



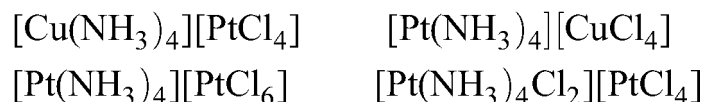
Vor allem bei Komplexverbindungen der Übergangsmetalle kennt man mehrere Arten von Konstitutionsisomeren, nämlich:

Bindungsisomere, die sich darin unterscheiden, über welches Atom ein Ligand an ein Zentralatom gebunden ist, zum Beispiel:

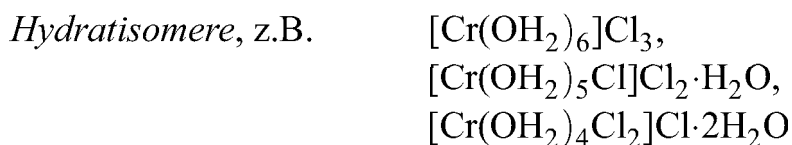


Weitere Liganden, die über verschiedene Atome gebunden sein können, sind OCN^- und NO_2^- . Cyanidionen sind in isolierten Komplexen immer über ihre C-Atome gebunden, in polymeren Strukturen wie im Berliner Blau können sie über beide Atome koordiniert sein ($\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{Fe}$).

Koordinationsisomere kommen vor, wenn komplexe Kationen und komplexe Anionen vorhanden sind und Liganden zwischen Kation und Anion vertauscht werden, zum Beispiel:

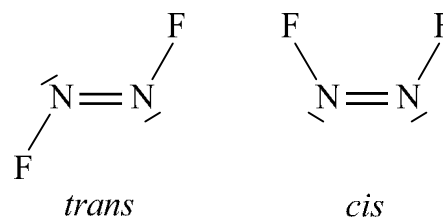


Weitere Varianten sind:



Stereoisomere haben die gleiche Konstitution, aber eine andere räumliche Anordnung der Atome; sie unterscheiden sich in ihrer *Konfiguration*. Dabei sind zwei Fälle zu betrachten: Diastereomere und Enantiomere.

Diastereomere begegnen uns als *cis-trans*-Isomere bei Verbindungen mit Doppelbindungen wie beim N_2F_2 und vor allem bei Koordinationspolyedern, die verschiedenerelei Liganden haben. Die wichtigsten Vertreter sind quadratische und oktaedrische Komplexe mit zwei oder mehr verschiedenen Liganden (Abb. 9.7).



Zur Bezeichnung in komplizierteren Fällen werden die Polyederecken alphabetisch numeriert, zum Beispiel *abf*-Triaqua-*cde*-tribromoplatin(IV) für $\text{mer}-[\text{PtBr}_3(\text{OH}_2)_3]^+$. Bei tetraedrischen Komplexen gibt es keine Diastereomere. Bei anderen Koordinationspolyedern nimmt die Zahl der möglichen Isomeren mit der Anzahl der verschiedenen Liganden zu; in der Regel sind aber nur eines oder zwei der Isomeren bekannt.

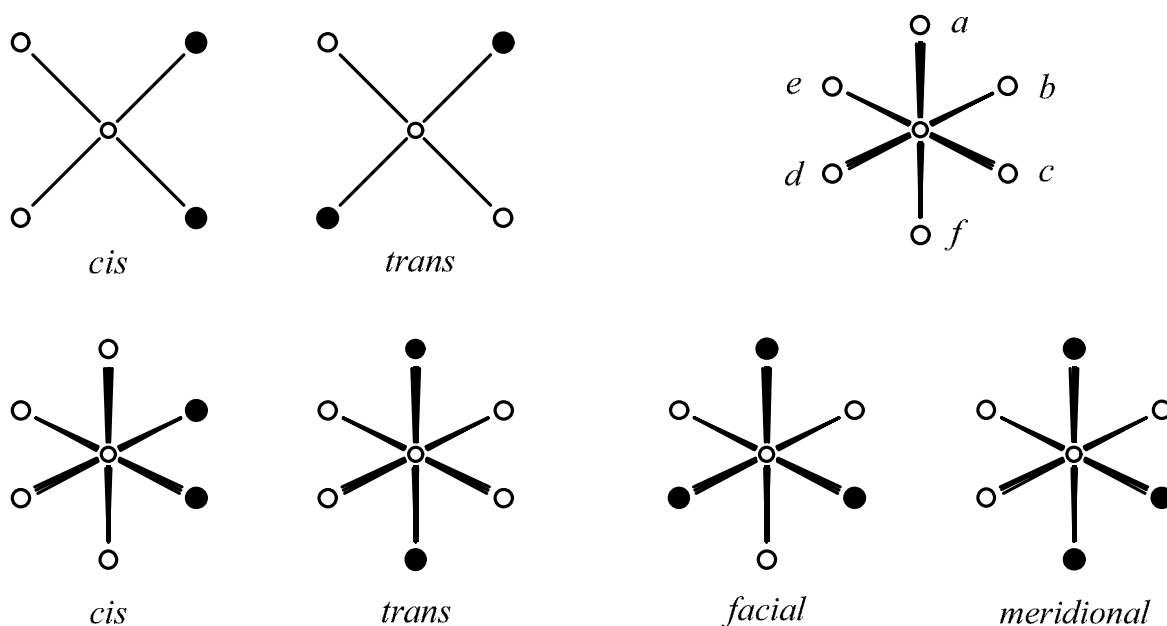


Abb. 9.7: Diastereomere bei quadratischer und oktaedrischer Koordination mit zwei verschiedenen Liganden. Rechts oben: Kennzeichnung der Ligandenpositionen an einem oktaedrischen Komplex

Enantiomere sind völlig gleichartig aufgebaut und trotzdem verschieden. Ihre Strukturen sind zueinander spiegelbildlich. In ihren physikalischen Eigenschaften unterscheiden sie sich nur gegenüber Erscheinungen, die polar sind, d. h. die durch eine Vorzugsrichtung ausgezeichnet sind. Dazu gehört insbesondere polarisiertes Licht, dessen Polarisationssebene beim Passieren durch eine Lösung der Substanz gedreht wird. Deshalb werden Enantiomere auch als optische Isomere bezeichnet. In ihren chemischen Eigenschaften unterscheiden sich Enantiomere nur wenn sie mit einer Verbindung reagieren, die selbst ein Enantiomeres ist.

Voraussetzung für das Auftreten von Enantiomeren ist das Vorliegen einer *chiralen* Struktur. Chiralität ist eine reine Symmetrieeigenschaft: chiral ist eine Struktur dann, wenn keine Inversionsachse (Drehspiegelachse) vorhanden ist (vgl. Kapitel 3). Da sowohl Spiegelebene als auch Inversionszentrum Sonderfälle von Inversionsachsen sind ($\bar{2}$ bzw. $\bar{1}$), dürfen diese nicht auftreten. Bei Kristallen dürfen auch keine Gleitspiegelebenen vorkommen. Drehachsen und Schraubenachsen sind erlaubt. Die meisten der bekannten chiralen Verbindungen sind organische Naturstoffe, in deren Molekülen ein oder mehrere *asymmetrisch substituierte C-Atome* vorhanden sind (stereogene Atome). Chiralität liegt vor, wenn an einem tetraedrisch koordinierten Atom vier verschiedene

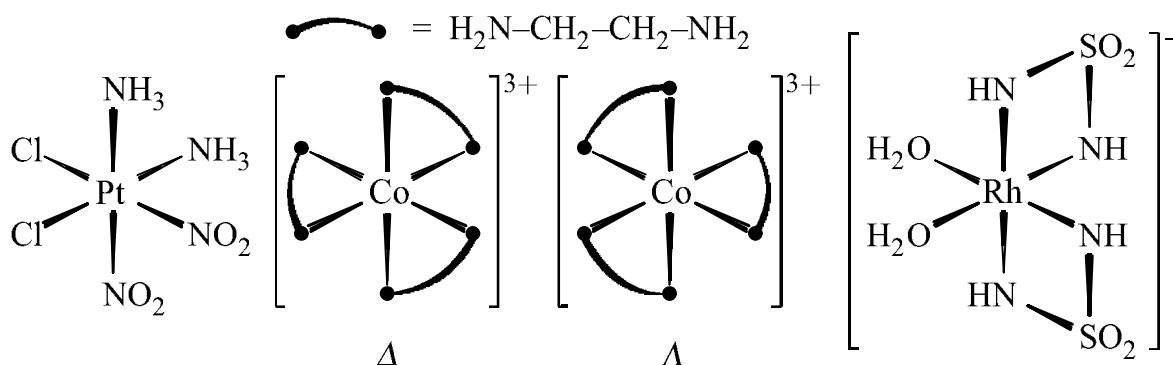
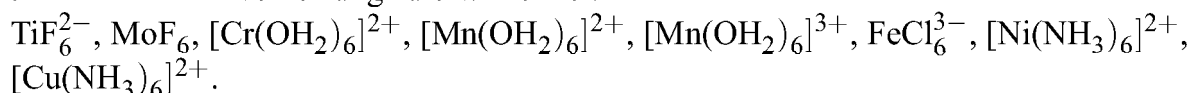


Abb. 9.8: Beispiele für einige chirale Komplexe mit oktaedrischer Koordination

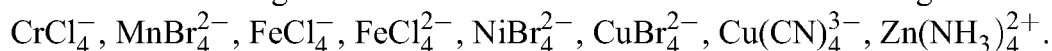
Liganden vorhanden sind.* Bekannte anorganische Enantiomere sind überwiegend Komplexverbindungen, meist mit oktaedrischer Koordination. Vor allem Chelatverbindungen gehören dazu, für die in Abb. 9.8 Beispiele gezeigt sind. Bei Trichelat-Komplexen wie $[\text{Co}(\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)_3]^{3+}$ kann die Konfiguration mit Δ und Λ bezeichnet werden: man betrachte die Struktur entlang der dreizähligen Drehachse wie in Abb. 9.8 gezeigt; sind die Chelatgruppen so orientiert wie die Windungen in einer rechtsgängigen Schraube, dann ist das Symbol Δ .

9.4 Übungsaufgaben

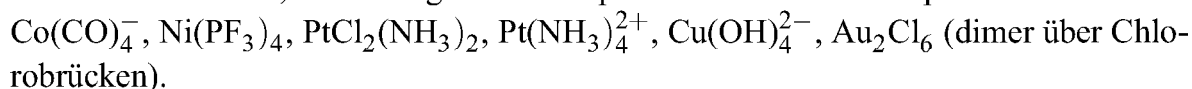
9.1 Geben Sie an, bei welchen der folgenden oktaedrischen High-Spin-Komplexe eine JAHN–TELLER-Verzerrung zu erwarten ist.



9.2 Geben Sie an, bei welchen der folgenden tetraedrischen Komplexe eine JAHN–TELLER-Verzerrung zu erwarten ist und welcher Art die Verzerrung ist.



9.3 Entscheiden Sie, ob die folgenden Komplexe tetraedrisch oder quadratisch sind.



9.4 Welche sind die Punktgruppen der Komplexe in Abb. 9.8 und warum sind sie chiral?

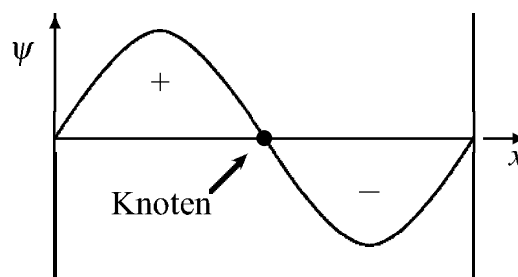
*In der organischen Stereochemie wird häufig der Begriff „Chiralitätszentrum“ oder „Asymmetriezentrum“ verwendet, womit meistens ein asymmetrisch substituiertes C-Atom gemeint ist. Diese Begriffe sind ein Widerspruch in sich selbst: ein chirales Objekt hat per Definition kein Zentrum (in der Symmetrietheorie gibt es nur eine Art von Zentrum, nämlich das Inversionszentrum).

10 Molekülorbital-Theorie und chemische Bindung in Festkörpern

10.1 Molekülorbitale

Nach unserem heutigen Kenntnisstand lassen sich die Bindungsverhältnisse in einem Molekül am exaktesten mit der Molekülorbital-Theorie erfassen. Der Terminus Orbital ist eine künstliche Wortschöpfung, der einerseits an die Vorstellung eines kreisenden Elektrons erinnern soll (orbit = Umlaufbahn), andererseits aber zum Ausdruck bringen soll, daß damit die Verhältnisse nicht ausreichend genau erfaßt werden. Mathematisch wird das Elektron als stehende Welle behandelt, für die sich eine Wellenfunktion ψ formulieren läßt. Für das Wasserstoffatom sind die Wellenfunktionen für den Grundzustand und alle angeregten Zustände exakt bekannt, sie können durch Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung berechnet werden. Für andere Atome werden wasserstoffähnliche Wellenfunktionen angenommen, zu deren Berechnung Näherungsverfahren zur Verfügung stehen.

Die Wellenfunktion eines Elektrons entspricht der Funktion, mit der die Amplitude einer schwingenden Saite in Abhängigkeit des Ortes x erfaßt wird. Die entgegengesetzte Richtung der Schwingungsbewegung der Saite auf den beiden Seiten eines Schwingungsknotens wird durch entgegengesetzte Vorzeichen der

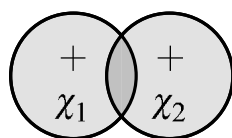


Wellenfunktion zum Ausdruck gebracht. Auch die Wellenfunktion eines Elektrons hat entgegengesetzte Vorzeichen auf den beiden Seiten einer Knotenfläche. Sie ist eine Funktion des Ortes x, y, z , bezogen auf ein Koordinatensystem, dessen Ursprung im Atomkern liegt.

Wellenfunktionen für die Orbitale von Molekülen werden durch Linearkombination *aller* Wellenfunktionen *aller* beteiligten Atome berechnet. Dabei bleibt die Gesamtzahl der Orbitale unverändert, die Gesamtzahl der eingebrachten Atomorbitale entspricht der Anzahl der Molekülorbitale. Darüberhinaus müssen bei der Berechnung noch einige weitere Bedingungen erfüllt sein; dazu gehören lineare Unabhängigkeit der Funktionen und ihre Normalisierung. Im folgenden werden Wellenfunktionen von Atomen mit χ , solche von Molekülen mit ψ bezeichnet. Die Wellenfunktionen eines H_2 -Moleküls

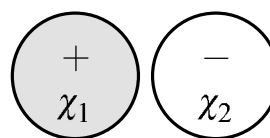
ergeben sich durch Linearkombination der $1s$ -Funktionen χ_1 und χ_2 der beiden Wasserstoffatome:

$$\psi_1 = \frac{1}{2}\sqrt{2}(\chi_1 + \chi_2)$$



bindend

$$\psi_2 = \frac{1}{2}\sqrt{2}(\chi_1 - \chi_2)$$



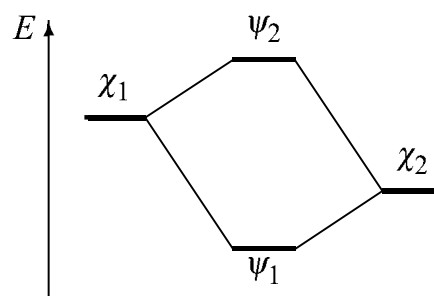
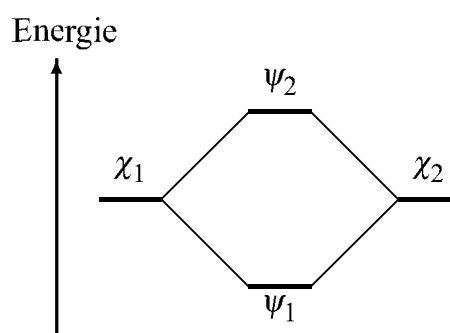
antibindend

Im Vergleich zum H-Atom sind Elektronen mit der Funktion ψ_1 energieärmer, solche mit der Funktion ψ_2 energiereicher. Wenn die beiden vorhandenen Elektronen das bindende Molekülorbital „besetzen“, ist dies energetisch vorteilhaft, ψ_1 ist die Wellenfunktion eines *bindenden* Molekülorbitals. ψ_2 gehört zu einem *antibindenden* Molekülorbital, seine „Besetzung“ mit Elektronen erfordert Energieaufwand.

Zur Berechnung der Wellenfunktionen für die Bindung zwischen zwei verschiedenen Atomen gehen die Funktionen der Atome mit verschiedenen Koeffizienten c_1 und c_2 ein:

$$\psi_1 = c_1\chi_1 + c_2\chi_2 \quad (10.1)$$

$$\psi_2 = c_2\chi_1 - c_1\chi_2 \quad (10.2)$$



Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons an einem Ort x, y, z ist durch ψ^2 gegeben. Über den gesamten Raum integriert, muß die Aufenthaltswahrscheinlichkeit 1 sein:

$$1 = \int \psi_1^2 dV = \int |c_1\chi_1 + c_2\chi_2|^2 dV = c_1^2 + c_2^2 + 2c_1c_2S_{12} \quad (10.3)$$

Dabei ist S_{12} das *Überlappungsintegral* zwischen χ_1 und χ_2 . Das Glied $2c_1c_2S_{12}$ ist die *Überlappungspopulation*, in ihr kommt die elektronische Wechselwirkung zwischen den Atomen zum Ausdruck. Die Anteile c_1^2 und c_2^2 können den Atomen 1 bzw. 2 zugeordnet werden.

Die Gleichung (10.3) ist erfüllt, wenn $c_1^2 \approx 1$ und $c_2^2 \approx 0$; in diesem Fall hält sich das Elektron im wesentlichen nur am Atom 1 auf und die Überlappungspopulation ist annähernd Null. Dies ist die Situation einer geringen elektronischen Wechselwirkung, entweder weil die betreffenden Orbitale zu weit voneinander entfernt sind oder weil sie sich energetisch sehr unterscheiden. In diesem Fall ist das Elektron am Atom 1 lokalisiert und trägt nicht zur Bindung bei.

Für ψ_1 ist die Überlappungspopulation $2c_1c_2S_{12}$ positiv, das Elektron ist bindend; für ψ_2 ist sie negativ, das Elektron ist antibindend. Generell bedeutet das: Wellenfunktionen, die sich additiv mit gleichem Vorzeichen überlappen, ergeben bindende Wechselwirkungen; Überlappung mit entgegengesetztem Vorzeichen sind antibindend. Die Summe über die Werte $2c_1c_2S_{12}$ aller besetzten Orbitale des Moleküls, die MULLIKEN-Überlappungspopulation, sagt etwas über die Bindungsstärke oder Bindungsordnung (B.O.) aus:

$$\text{B.O.} = \frac{1}{2}[(\text{Zahl der bindenden Elektronen}) - (\text{Zahl der antibindenden Elektronen})]$$

Die Berechnung der Bindungsordnung ist allerdings nicht immer eindeutig. Sollen Orbitale mit nur schwach bindender oder schwach antibindender Wirkung mitgezählt werden oder nicht? Trotzdem ist die Bindungsordnung eine einfache und nützliche Größe. In Valenzstrichformeln entspricht sie der Zahl der Bindungsstriche.

Auch andere als s -Orbitale können zu bindenden, antibindenden oder nichtbindenden Molekülorbitalen kombiniert werden. Nichtbindend sind Orbitale, in denen sich bindende und antibindende Komponenten gegenseitig aufheben. Einige Möglichkeiten sind in Abb. 10.1 gezeigt. Auf die Vorzeichen der Wellenfunktion ist zu achten. Ein bindendes Molekülorbital ohne Knotenebene ist ein σ -Orbital; eines mit einer parallel zur Verbindungslinie zwischen den Atommittelpunkten verlaufenden Knotenebene ist ein π - und eines mit zwei solcher Knotenebenen ist ein δ -Orbital. Antibindende Orbitale werden häufig mit einem Stern * bezeichnet.

10.2 Hybridisierung

Um die vier Bindungen im Methanmolekül zu berechnen, werden die vier $1s$ -Funktionen der vier Wasserstoffatome sowie die Funktionen $2s$, $2p_x$, $2p_y$ und $2p_z$ des Kohlenstoffatoms zu acht Wellenfunktionen kombiniert, von denen vier bindend und vier antibindend sind. Die vier bindenden sind:

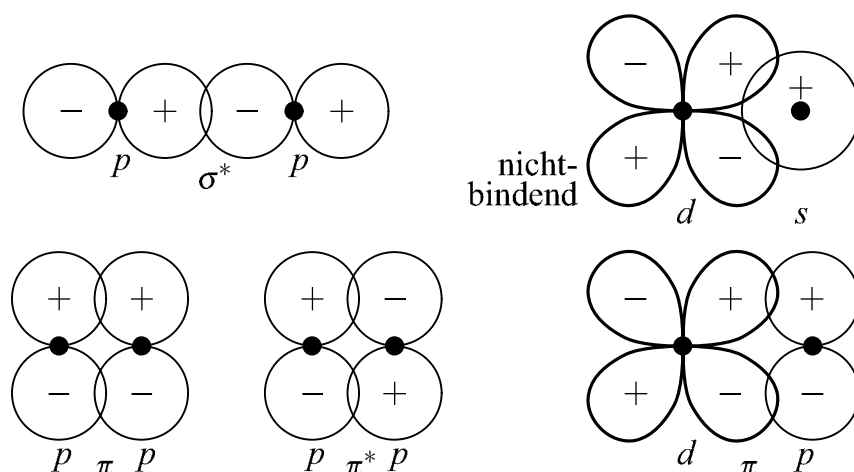


Abb. 10.1: Einige Kombinationen von Atomorbitalen zu Molekülorbitalen. Sterne bezeichnen antibindende Orbitale

$$\psi_1 = \frac{1}{2}c_1(s + p_x + p_y + p_z) + c_2\chi_{H1} + c_3(\chi_{H2} + \chi_{H3} + \chi_{H4})$$

$$\psi_2 = \frac{1}{2}c_1(s + p_x - p_y - p_z) + c_2\chi_{H2} + c_3(\chi_{H3} + \chi_{H4} + \chi_{H1})$$

$$\psi_3 = \frac{1}{2}c_1(s - p_x + p_y - p_z) + c_2\chi_{H3} + c_3(\chi_{H4} + \chi_{H1} + \chi_{H2})$$

$$\psi_4 = \frac{1}{2}c_1(s - p_x - p_y + p_z) + c_2\chi_{H4} + c_3(\chi_{H1} + \chi_{H2} + \chi_{H3})$$

ψ_1, ψ_2, \dots sind die Wellenfunktionen des CH_4 -Moleküls, s, p_x, p_y und p_z stehen für die Wellenfunktionen des C-Atoms und $\chi_{H1}, \chi_{H2}, \dots$ für die der H-Atome. Von den Koeffizienten c_1, c_2 und c_3 ist $c_3 \approx 0$.

So wie sie formuliert sind, sind die Funktionen nicht besonders anschaulich. Sie entsprechen nicht dem Bild, das Chemiker mit der Entstehung einer Bindung zwischen zwei Atomen assoziieren: die Vorstellung, wie sich die Atome aufeinander zubewegen und ihre Atomorbitale zu Molekülorbitalen verschmelzen. Für diese Vorstellung ist es zweckmäßig, von Atomorbitalen auszugehen, deren räumliche Orientierung der Struktur des sich bildenden Moleküls entspricht. Solche Orbitale erhält man durch *Hybridisierung* der Atomorbitale. Anstatt die Molekülorbitale des Methans in einem Schritt nach den obigen Gleichungen zu berechnen, geht man in zwei Schritten vor. Zuerst werden nur die Wellenfunktionen des C-Atoms zu sp^3 -Hybridorbitalen kombiniert:

$$\chi_1 = \frac{1}{2}(s + p_x + p_y + p_z)$$

$$\chi_2 = \frac{1}{2}(s + p_x - p_y - p_z)$$

$$\chi_3 = \frac{1}{2}(s - p_x + p_y - p_z)$$

$$\chi_4 = \frac{1}{2}(s - p_x - p_y + p_z)$$

Die Funktionen χ_1 bis χ_4 entsprechen Orbitalen mit Vorzugsrichtungen, die nach den Ecken eines Tetraeders orientiert sind. Ihre Kombination mit den Wellenfunktionen von vier dort befindlichen H-Atomen unter gleichzeitiger Vernachlässigung des unbedeutenden Koeffizienten c_3 ergibt:

$$\begin{aligned}\psi_1 &= c_1\chi_1 + c_2\chi_{H1} \\ \psi_2 &= c_1\chi_2 + c_2\chi_{H2} \quad \text{usw.}\end{aligned}$$

ψ_1 erfaßt ein bindendes Orbital, das im wesentlichen die Wechselwirkung des C-Atoms mit dem ersten H-Atom erfaßt und dessen Ladungsdichte ψ_1^2 im Bereich zwischen diesen beiden Atomen erhöht ist. Dies paßt gut zur Vorstellung einer *lokalisierten* C–H-Bindung: Das Elektronenpaar dieses Orbitals wird einer Bindung zwischen diesen beiden Atomen zugeordnet und in der Valenzstrichformel durch einen Bindungstrich symbolisiert.

Genaugenommen ist jede der Bindungen eine „Mehrzentrenbindung“, an der die Wellenfunktionen aller Atome teilhaben. Wegen der Ladungskonzentration im Bereich zwischen zwei Atomen und dem geringen Anteil von χ_{H2} , χ_{H3} und χ_{H4} kann die Bindung aber in guter Näherung als „Zwei-Elektronen-zwei-Zentren-Bindung“ (*2e2c*-Bindung) zwischen den Atomen C und H1 aufgefaßt werden. Die Hybridisierung ist vom mathematischen Standpunkt nicht erforderlich, und sie wird bei den üblichen Molekülorbital-Rechnung auch nicht durchgeführt; sie ist aber ein hilfreicher Rechenrick, um die Wellenfunktionen der Vorstellungswelt des Chemikers anzupassen.

Für Moleküle mit verschiedener Struktur sind verschiedene Hybridfunktionen geeignet. Durch Linearkombinationen von *s*- und *p*-Orbitalen lassen sich beliebig viele Hybridfunktionen formulieren:

$$\chi_i = \alpha_i s + \beta_i p_x + \gamma_i p_y + \delta_i p_z$$

Die Koeffizienten müssen normiert sein, d. h. $\alpha_i^2 + \beta_i^2 + \gamma_i^2 + \delta_i^2 = 1$. Ihre Werte bestimmen die Vorzugsrichtungen der Hybridorbitale. Zum Beispiel beschreiben die Funktionen

$$\begin{aligned}\chi_1 &= 0,833s + 0,32(p_x + p_y + p_z) \\ \chi_2 &= 0,32s + 0,547(p_x - p_y - p_z) \\ \chi_3 &= 0,32s + 0,547(-p_x + p_y - p_z) \\ \chi_4 &= 0,32s + 0,547(-p_x - p_y + p_z)\end{aligned}$$

ein Orbital (χ_1) mit 69 % (= $0,833^2 \cdot 100$ %) *s*- und 31 % *p*-Anteil sowie drei Orbitale (χ_2 , χ_3 , χ_4) mit jeweils 10 % *s*- und 90 % *p*-Anteil. Damit lassen sich Wellenfunktionen für ein Molekül $|AX_3$ berechnen, dessen einsames

Elektronenpaar (χ_1) einen höheren s -Anteil hat und zu dessen Bindungen die p -Orbitale mehr beitragen als bei sp^3 -Hybridisierung. Die zugehörigen Bindungswinkel liegen zwischen 90° und $109,5^\circ$, nämlich bei $96,5^\circ$.

Zur Beurteilung, welche Werte die Koeffizienten α_i , β_i , γ_i und δ_i haben müssen, damit die Bindungsenergie maximal wird und sich die richtige Molekülstruktur ergibt, sind die gegenseitigen Wechselwirkungen der beteiligten Elektronen zu berücksichtigen. Der damit verbundene Rechenaufwand ist groß. Qualitativ lassen sich die Wechselwirkungen jedoch gut abschätzen: das ist genau das, was die Valenzelektronenpaar-Abstoßungstheorie leistet.

10.3 Die Elektronen-Lokalisierungs-Funktion

Wellenfunktionen lassen sich recht zuverlässig mit quantenchemischen Näherungsverfahren berechnen. Die Summe über die Quadrate aller Wellenfunktionen ψ_i der besetzten Orbitale an einem Ort x, y, z ist die Elektronendichte $\rho(x, y, z) = \sum \psi_i^2$, die sich auch (mit erheblichem Aufwand) experimentell durch Röntgenbeugung messen läßt. Die Elektronendichte eignet sich aber nicht besonders gut, um chemische Bindungen zu veranschaulichen; sie zeigt eine Anhäufung von Elektronen in der Nähe der Atomkerne. Nach Abzug des Anteils der Rumpfelektronen kann man zwar die erhöhte Elektronendichte im Bereich der chemischen Bindungen erkennen, es bleibt aber schwierig, die Elektronenpaare zu erkennen und sie zu unterscheiden.

Abhilfe leistet hier die Elektronen-Lokalisierungs-Funktion (ELF). Sie zerlegt die Elektronendichte in Raumbereiche, die den Vorstellungen von Elektronenpaaren entsprechen, und sie kommt zu Ergebnissen, die zur Valenzelektronenpaar-Abstoßungstheorie passen. An einem Ort x, y, z hat ein Elektron eine bestimmte, quantenmechanisch berechenbare Elektronendichte $\rho_1(x, y, z)$. Nimmt man ein kleines, kugelförmiges Volumenelement ΔV um diesen Ort, dann entspricht das Produkt $n_1(x, y, z) = \rho_1(x, y, z)\Delta V$ der Elektronenzahl in diesem Volumenelement. Wird die Elektronenzahl vorgegeben, paßt sich die Kugelgröße ΔV an die Elektronendichte an. Für diese vorgegebene Elektronenzahl kann nun die Wahrscheinlichkeit $w(x, y, z)$ berechnet werden, ein zweites Elektron mit gleichem Spin an diesem Ort anzutreffen; nach dem PAULI-Prinzip muß dieses Elektron zu einem anderen Elektronenpaar gehören. Die Elektronen-Lokalisierungs-Funktion kann nun mit Hilfe dieser Wahrscheinlichkeit definiert werden:

$$\text{ELF}(x, y, z) = \frac{1}{1 + (c - w(x, y, z))^2}$$

c ist eine positive Konstante, die willkürlich so gewählt wird, daß sich für ein homogenes Elektronengas $ELF = 0,5$ ergibt.

Die Eigenschaften der so definierten Funktion sind:

- ELF ist ein Funktion der Ortskoordinaten x, y, z .
- ELF nimmt Werte zwischen 0 und 1 an.
- Im Aufenthaltsbereich eines Elektronenpaares, also dort wo die Wahrscheinlichkeit gering ist, ein zweites Elektronenpaar anzutreffen, nimmt ELF hohe Werte an. Niedrige ELF-Werte trennen die Bereiche verschiedener Elektronenpaare.
- Die Symmetrie von ELF entspricht derjenigen des Moleküls oder Kristalls.

Die ELF kann man mit Bildern veranschaulichen. Beliebte sind Schnitte durch ein Molekül mit farblicher Darstellung, weiß für hohe ELF-Werte, dann über gelb–rot–violett–blau–dunkelblau zu niedrigen Werten; durch die Farbpunktdichte kann man zugleich die Elektronendichte zeigen. Im Schwarzweißdruck kann man Höhenlinien statt der Farben verwenden. Eine weitere Möglichkeit bieten perspektivische Bilder mit Isoflächen, also Flächen mit konstantem ELF-Wert. In Abb. 10.2 sind Isoflächen mit $ELF = 0,8$ für einige Moleküle gezeigt; der Wert $ELF = 0,8$ ist erfahrungsgemäß gut geeignet, um die Verteilung von Elektronenpaaren im Raum erkennen zu lassen.

Abb. 10.2 zeigt einerseits die Isoflächen um die Fluoratome, andererseits sind die einsamen Elektronenpaare an den Zentralatomen gut erkennbar. Der Platzbedarf eines einsamen Elektronenpaares ist größer als der für die vier Elektronenpaare um eines der elektronegativeren Fluoratome. Die drei einsamen Elektronenpaare am Chloratom von ClF_2^- ergeben zusammen einen rotations-symmetrischen Torus.

10.4 Bändertheorie. Die lineare Kette aus Wasserstoffatomen

In einem Festkörper, der sich nicht auf der Basis von lokalisierten kovalenten Bindungen oder von Ionen interpretieren läßt, muß zur Beurteilung der Bindungsverhältnisse die Gesamtheit der Molekülorbitale für *alle* beteiligten Atome betrachtet werden. Die damit befaßte *Bändertheorie* bietet das umfassendste Konzept zur chemischen Bindung. Die Ionenbindung und die lokalisierten kovalenten Bindungen ergeben sich als Sonderfälle hiervon. Die in

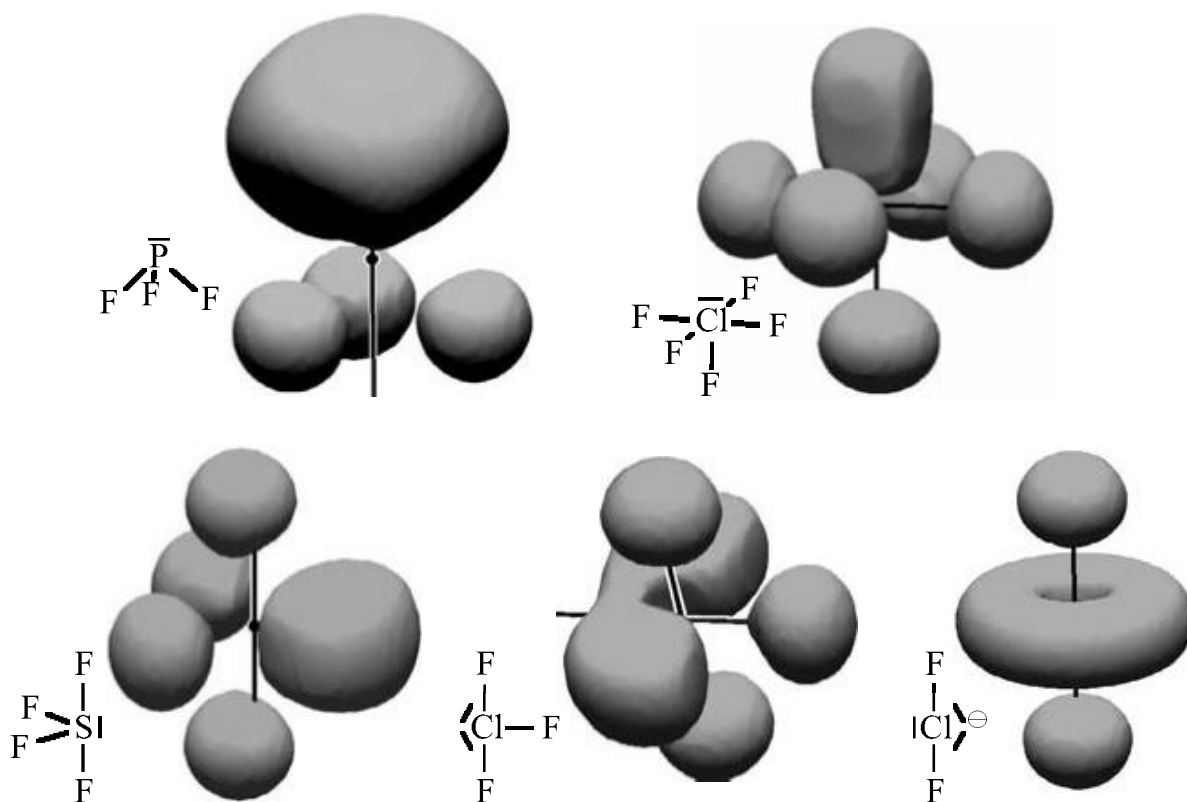


Abb. 10.2: Isoflächen mit $\text{ELF} = 0,8$ für einige Moleküle mit einsamen Elektronenpaaren (Bilder von T. Fässler, Technische Universität München)

diesem Kapitel vorgestellten Überlegungen basieren auf der gut verständlichen Darstellung von R. HOFFMANN [101], die zur vertiefenden Lektüre empfohlen sei. Betrachten wir zunächst eine lineare Kette von $N + 1$ äquidistanten Wasserstoffatomen. Bei der Linearkombination ihrer $1s$ -Funktionen kommt man zu $N + 1$ Wellenfunktionen $\psi_{k'}$, $k' = 0, \dots, N$. Die Wellenfunktionen haben eine gewisse Ähnlichkeit mit den stehenden Wellen auf einer schwingenden Saite oder, besser, mit den Schwingungen einer Kette aus $N + 1$ Kugeln, die mit Federn verbunden sind (Abb. 10.3). Die Kette kann verschiedene Schwingungszustände wahrnehmen, die sich durch die Anzahl der Schwingungsknoten unterscheiden; wir numerieren die Zustände mit der Laufzahl k' , welche der jeweiligen Anzahl der Knoten entspricht. k' kann nicht größer als N sein, da in der Kette nicht mehr Knoten als Kugeln vorkommen können. Wir numerieren die $N + 1$ Kugeln von $n = 0$ bis $n = N$. Jede Kugel schwingt mit einer bestimmten Amplitude:

$$A_n = A_0 \cos 2\pi \frac{k'n}{2N}$$

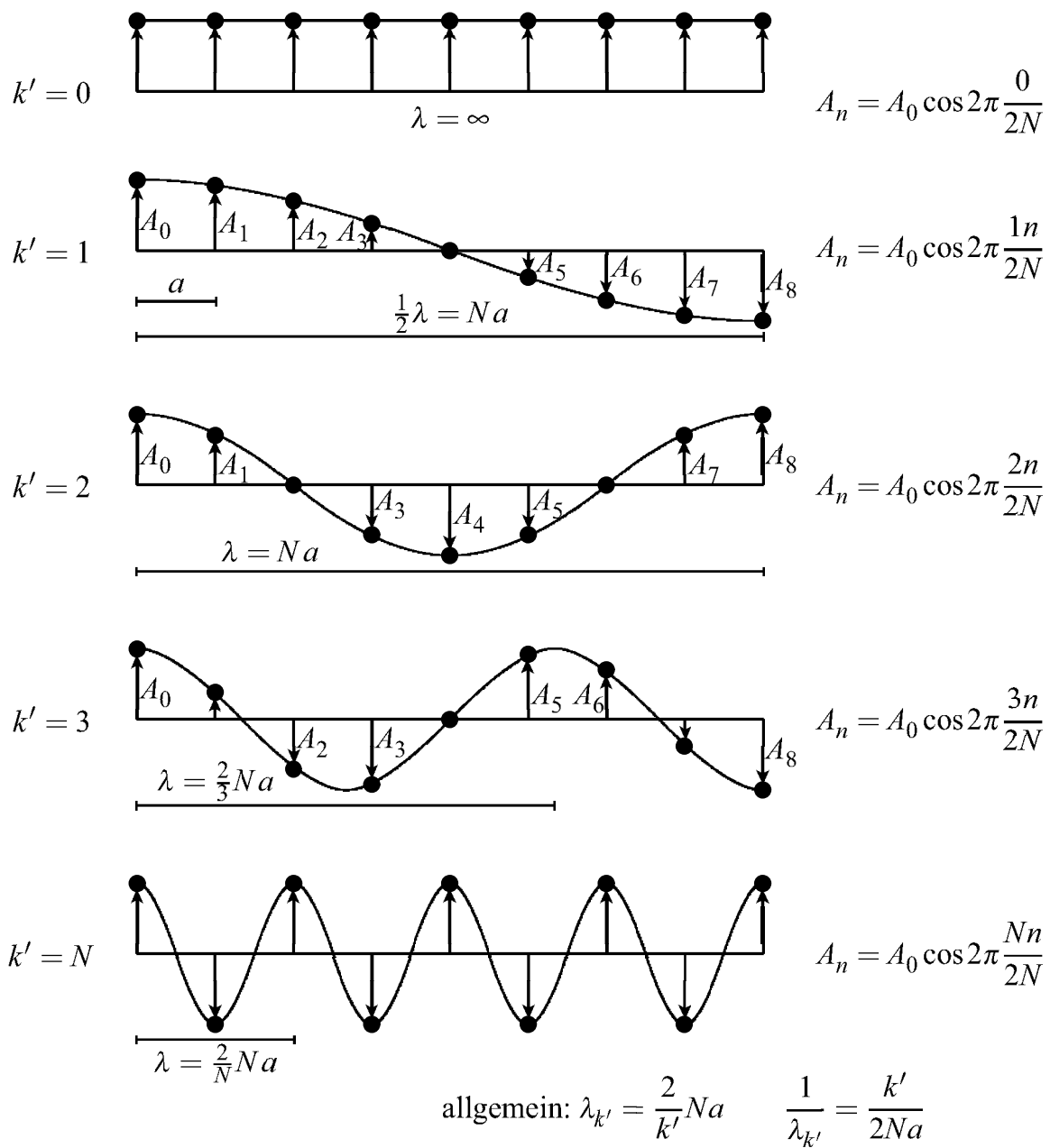


Abb. 10.3: Schwingungen einer Kette aus $N + 1$ durch Federn miteinander verbundener Kugeln

Jeder der stehenden Wellen kommt eine Wellenlänge $\lambda_{k'}$ zu:

$$\lambda_{k'} = \frac{2Na}{k'}$$

a ist der Abstand zwischen zwei Kugeln. Anstatt die Schwingungszustände mit der Laufzahl k' zu bezeichnen, ist es zweckmäßig, die Wellenzahl k zu verwenden:

$$k = \frac{2\pi}{\lambda_{k'}} = \frac{\pi k'}{Na}$$

Man macht sich dadurch von der Zahl N unabhängig, da die Grenzwerte für k nun bei 0 und π/a liegen. Im Gegensatz zu k' sind die Werte k nicht ganzzahlig.

Für die Elektronen der Kette aus Wasserstoffatomen ergibt sich die k -te Wellenfunktion in ähnlicher Weise. Jedes Atom liefert einen Beitrag $\chi_n \cos nka$, d. h. an die Stelle von A_0 tritt die $1s$ -Funktion χ_n des n -ten Atoms der Kette. Alle Atome haben die gleiche Funktion χ , bezogen auf das lokale Koordinatensystem des Atoms, mit dem Index n wird die Lage des Atoms in der Kette berücksichtigt. Die k -te Wellenfunktion setzt sich aus Beiträgen aller Atome zusammen:

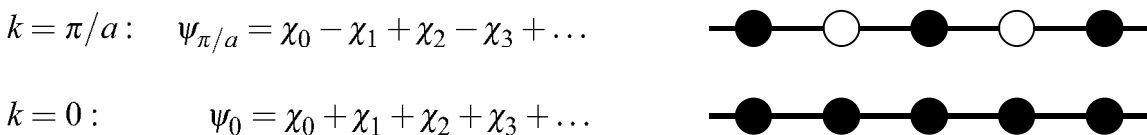
$$\psi_k = \sum_{n=0}^N \chi_n \cos nka \tag{10.4}$$

Die so aus den Einzelbeiträgen der Atome zusammengesetzte Wellenfunktion nennt man BLOCH-Funktion. (In Abhandlungen zur Quantentheorie wird die Funktion mit Exponentialfunktionen $\exp(inka)$ anstelle von Kosinusfunktionen formuliert, da dies die mathematische Behandlung vereinfacht).

Die Zahl k ist mehr als nur die Laufzahl zur Bezeichnung einer Wellenfunktion. Nach der DE-BROGLIE-Beziehung $p = h/\lambda$ kann einem Elektron ein Impuls p zugeordnet werden ($h = \text{PLANCK-Konstante}$). k und der Impuls hängen miteinander zusammen:

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi p}{h} \tag{10.5}$$

An der unteren Grenze $k = 0$ hat die Kosinus-Funktion immer den Wert 1, d. h. $\psi_0 = \sum \chi_n$. An der oberen Grenze $k = \pi/a$ haben die Kosinus-Glieder in der Summe von Gleichung (10.4) abwechselnd den Wert +1 und -1, d. h. $\psi_{\pi/a} = \chi_0 - \chi_1 + \chi_2 - \chi_3 + \dots$. Markieren wir ein H-Atom, das mit $+\chi$ in die Summe eingeht, mit \bullet und eines, das mit $-\chi$ eingeht, mit \circ , so entspricht das folgenden Abfolgen in der Atomkette:



ψ_0 der Kette entspricht dem bindenden Molekülorbital des H_2 -Moleküls. Bei $\psi_{\pi/a}$ befindet sich immer ein Knotenpunkt zwischen zwei benachbarten Atomen, die Wellenfunktion ist vollständig antibindend. Zu jeder Wellenfunktion ψ_k gehört ein definierter Energiebetrag. Bei einer Zahl von 10^6 H-Atomen in der Kette befinden sich somit 10^6 Energieniveaus $E(k)$ innerhalb der Gren-

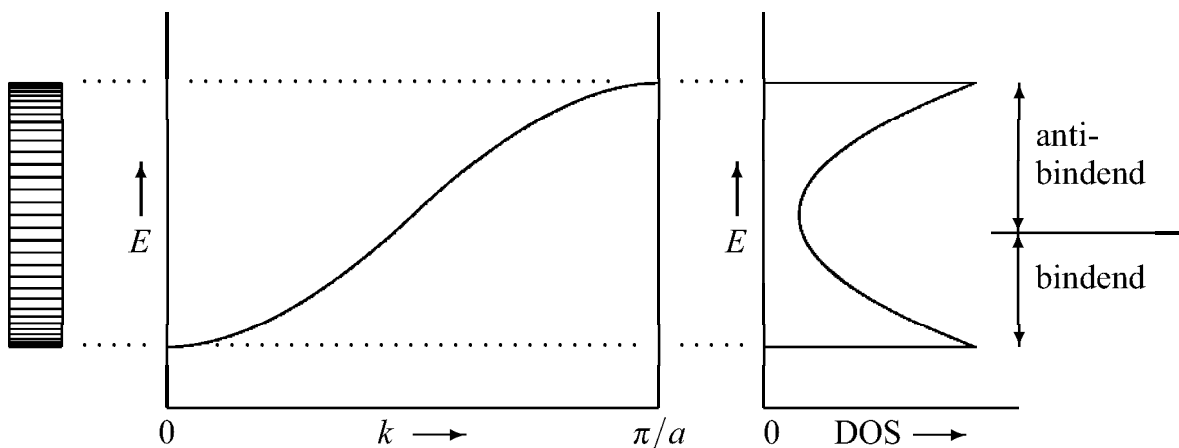


Abb. 10.4: Energieniveaus in einem Band, Bandstruktur und Zustandsdichte (DOS)

zen $E(0)$ und $E(\pi/a)$.^{*} Der Bereich innerhalb dieser Grenzen wird *Energieband* oder kurz *Band* genannt. Die Energieniveaus liegen nicht äquidistant im Band. Abb. 10.4 gibt links eine Skizze des Bands wieder, bei dem die eingezeichneten Linien den Energieniveaus entsprechen; statt 10^6 sind allerdings nur 38 Linien eingetragen. Im mittleren Bild ist die *Bandstruktur*, d. h. die Energie als Funktion von k gezeigt; die kontinuierlich erscheinende Kurve besteht in Wirklichkeit aus zahlreichen dicht beieinanderliegenden Punkten. Der flachere Verlauf an den Kurvenenden zeigt eine dichtere Abfolge der Energieniveaus an den Bandgrenzen an. Die Dichte der Abfolge, die *Zustandsdichte* (DOS = density of states) ist im rechten Bild gezeigt; $\text{DOS} \cdot dE = \text{Anzahl der Niveaus zwischen } E \text{ und } E+dE$. Die Energieniveaus im unteren Teil des Bandes gehören zu bindenden, im oberen Teil zu antibindenden Zuständen.

Die *Bandbreite* oder *Banddispersion* ist die Energiedifferenz zwischen dem höchsten und dem niedrigsten Energieniveau im Band. Je stärker die Wechselwirkung zwischen den Atomen, d. h. je größer die Überlappung der Atomorbitale ist, desto größer ist die Bandbreite. Ein kleinerer interatomarer Abstand a bedingt eine größere Bandbreite. So errechnet sich die Bandbreite in der H-Atomkette zu 4,4 eV, wenn benachbarte Atome 200 pm voneinander entfernt sind, und zu 39 eV, wenn sie auf 100 pm zusammenrücken.

Da nach dem PAULI-Prinzip je zwei Elektronen die gleiche Wellenfunktion annehmen können, nehmen die N Elektronen der N Wasserstoffatome die Zustände in der unteren Hälfte des Bandes wahr, das Band ist halbbesetzt. Das höchste besetzte Energieniveau (= HOMO = highest occupied molecular or-

^{*}Bei einem Atomabstand von 100 pm und einer Kettenlänge von 0,1 mm lassen sich 10^6 Atome unterbringen

bital) ist die *Fermi-Grenze*. Immer wenn die FERMI-Grenze innerhalb eines Bandes liegt, hat man es mit einem metallischen elektrischen Leiter zu tun. Es ist nur ein minimaler Energieaufwand notwendig, um ein Elektron von einem besetzten Orbital unterhalb der FERMI-Grenze auf ein unbesetztes Orbital darüber anzuregen; der leichte Wechsel auf andere Orbitale ist gleichbedeutend mit einer hohen Beweglichkeit der Elektronen. Wegen der Anregung durch die thermische Energie befindet sich sogar immer ein Bruchteil der Elektronen oberhalb der FERMI-Grenze.

Die Kurve für den Energieverlauf als Funktion von k in Abb. 10.4 hat eine positive Steigung. Dies ist nicht immer so. Reiht man p -Orbitale zu einer Kette zusammen, so ist die Situation genau umgekehrt. Die Wellenfunktion $\psi_0 = \sum \chi_n$ ist dann antibindend, während $\psi_{\pi/a}$ bindend ist (Abb. 10.5). Auch hier gilt, daß mit einem Elektron pro Atom das Band halbbesetzt ist, also die bindenden Zustände besetzt und die antibindenden unbesetzt sind.

Verschiedene Bänder können sich überschneiden, d. h. die untere Grenze eines Bandes kann bei niedrigerer Energie liegen als die obere Grenze eines anderen Bandes. Dies gilt vor allem für breite Bänder.

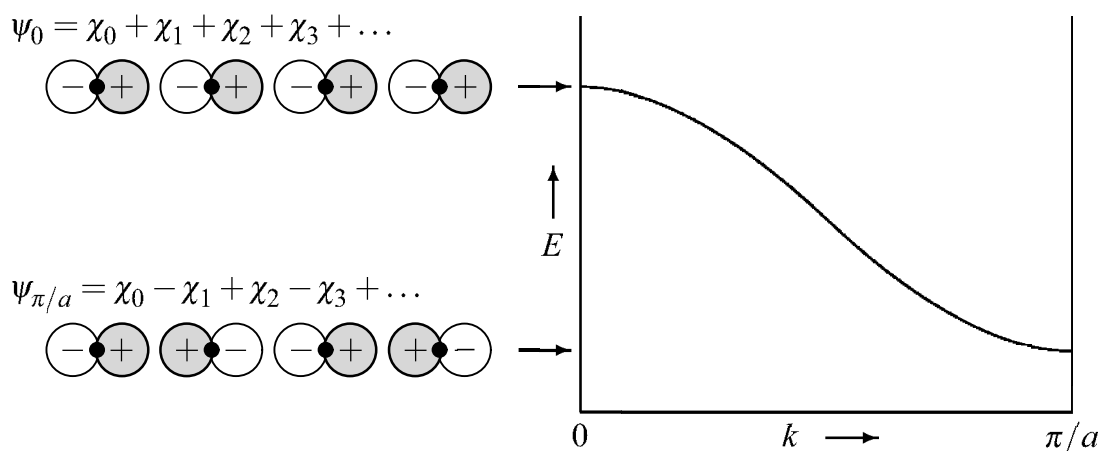
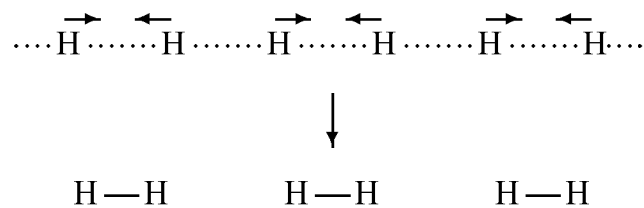


Abb. 10.5: Bandstruktur für eine Kette von aufeinander ausgerichteten p -Orbitalen

10.5 Die Peierls-Verzerrung

Im vorigen Abschnitt haben wir das Modell einer Wasserstoffkette mit völlig delokalisierten (metallischen) Bindungen skizziert. Ein Chemiker wird dieses Modell intuitiv für unreal halten, denn die Atome sollten sich paarweise zu H_2 -Molekülen zusammenfinden. Anders gesagt, die Kette aus äquidistanten H-Atomen ist instabil, sie unterliegt einer Verzerrung, bei der die Atome

paarweise aufeinander zurücken. In der Festkörperphysik wird dieser Vorgang PEIERLS-Verzerrung (oder starke Elektron-Phonon-Kopplung) genannt:



Die sehr nützliche Intuition des Chemikers hilft allerdings nicht weiter, wenn danach gefragt ist, wie sich Wasserstoff bei einem Druck von 500 Gigapascal verhält. Vermutlich ist er dann metallisch.

Betrachten wir noch einmal die Kette aus Wasserstoffatomen, die wir uns dieses Mal aber durch Aneinanderreihen von H_2 -Molekülen entstanden denken. Wir gehen also von einer Kette aus, in der zwischen den H-Atomen ein Elektronenpaar abwechselnd vorhanden ist und fehlt. Trotzdem wollen wir zunächst noch äquidistante H-Atome annehmen. Die Orbitale der H_2 -Moleküle treten miteinander in Wechselwirkung und ergeben ein Band. Da die Translationsperiode, d. h. die Gitterkonstante in der Kette jetzt auf den Wert $2a$ verdoppelt ist, laufen die k -Werte nur noch von $k = 0$ bis $k = \pi/(2a)$. Dafür haben wir zwei Zweige in der Kurve für die Bandenergie (Abb. 10.6). Der eine Zweig beginnt bei $k = 0$ und hat eine positive Steigung, er geht vom bindenden Molekülorbital des H_2 aus. Der zweite Zweig beginnt bei $k = 0$ mit der höheren Energie des antibindenden H_2 -Orbitals und hat eine negative Steigung. Beide Kurvenzweige treffen sich bei $k = \pi/(2a)$.

Im Ergebnis muß sich für die H-Atomkette die gleiche Bandstruktur ergeben, unabhängig davon, ob man von den Wellenfunktionen von N H-Atomen oder von $N/2$ H_2 -Molekülen ausgegangen ist. Tatsächlich stimmt die Kurve von Abb. 10.4 mit der Kurve in Abb. 10.6 überein. Der scheinbare Unterschied hat mit der Verdoppelung der Gitterkonstanten von a auf $a' = 2a$ zu tun. Wie aus Gleichung (10.4) hervorgeht, ergibt sich für $k = 0$ dieselbe Wellenfunktion ψ_k wie für $k = 2\pi/a$, für $k = \pi/a$ dieselbe wie für $k = 3\pi/a$ usw. Während in Abb. 10.4 die Kurve stetig von $k = 0$ bis $k = \pi/a$ ansteigt, ist sie in Abb. 10.6 nur bis $k = \pi/(2a) = \pi/a'$ geführt, dann steigt sie von rechts nach links weiter an. Von der einen Kurve kommt man zur anderen durch Falten des Diagramms, so wie es im unteren Teil von Abb. 10.6 gezeigt ist. Das Falten kann fortgesetzt werden: bei Verdreifachung der Elementarzelle ist zweimal zu falten usw.

Bis jetzt hatten wir äquidistante H-Atome angenommen. Lassen wir nun die H-Atome paarweise aufeinander zurücken, so verändert sich die Bandstruktur.

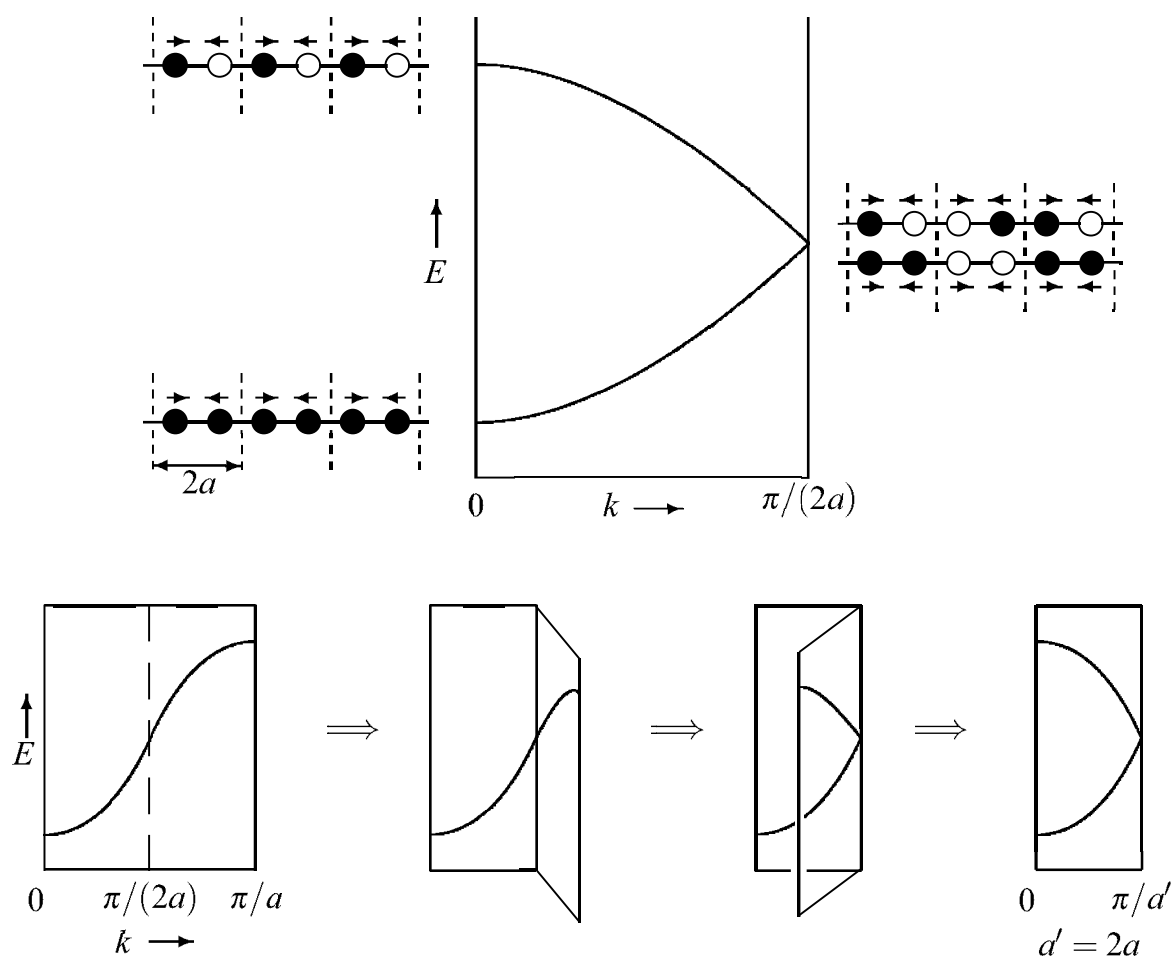


Abb. 10.6: Oben: Bandstruktur für eine Kette von äquidistanten H-Atomen, entstanden aus H_2 -Molekülen. Unten: Erzeugung des Diagramms durch Falten des Diagramms von Abb. 10.4

Die entsprechenden Bewegungen der Atome sind in Abb. 10.6 durch Pfeile markiert. Bei $k = 0$ hat dies keine Konsequenzen; am unteren (bzw. oberen) Ende des Bandes gibt es einen Energiegewinn (bzw. Verlust) für die Atome, die einander näherrücken; er wird durch den Energieverlust (bzw. Gewinn) der auseinanderrückenden Atome kompensiert. Dagegen gibt es in der Mitte des Bandes, wo die H-Atomkette ihre FERMI-Grenze hat, erhebliche Veränderungen. Der obere Kurvenzweig rückt nach oben, der untere nach unten. Als Ergebnis kommt es zur Öffnung einer Lücke („gap“), das Band spaltet sich auf (Abb. 10.7). Für das halbbesetzte Band bringt das einen Energiegewinn. Es ist somit energetisch günstiger, wenn in der Kette die H-Atome abwechselnd kurze und lange Abstände voneinander haben. Die Kette ist nicht mehr elektrisch leitend, da ein Elektron die Energielücke überwinden muß, um von einem auf ein anderes Orbital zu springen.

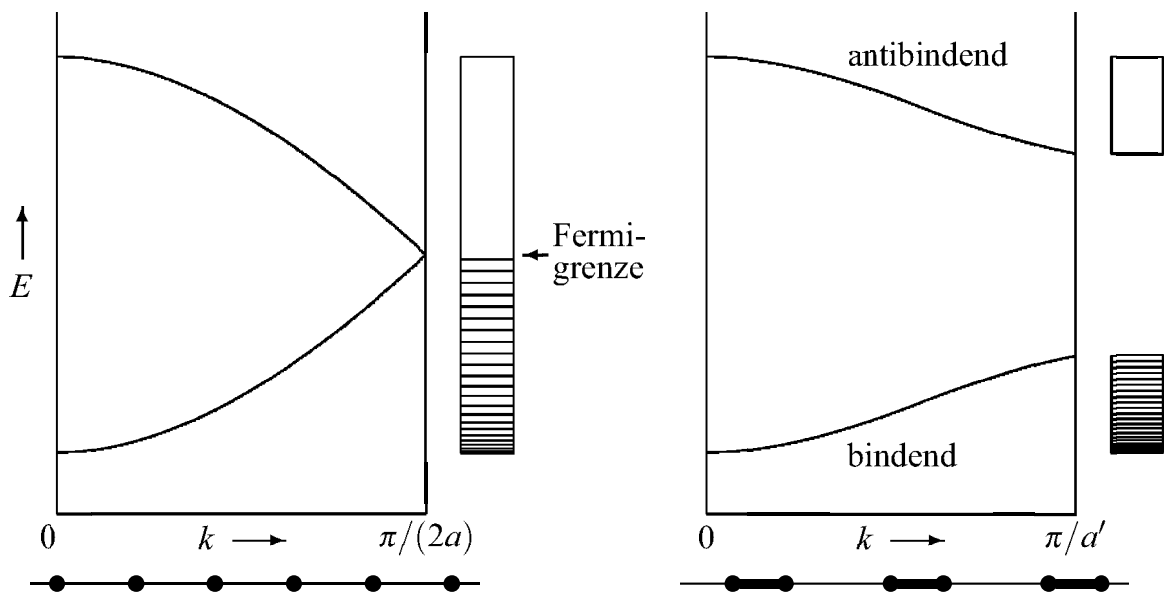
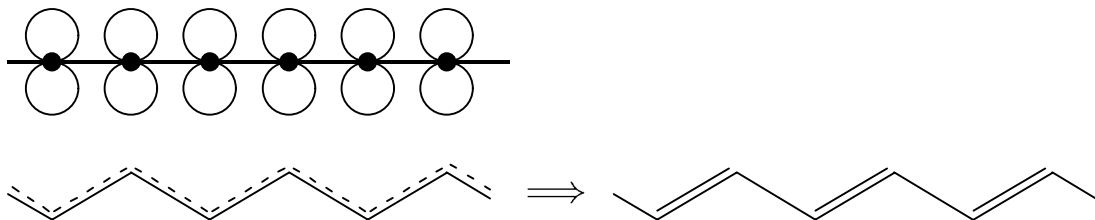


Abb. 10.7: Bandstruktur für eine Kette aus H-Atomen, links mit äquidistanten Atomen, rechts nach PEIERLS-Verzerrung zu H₂-Molekülen. Die Striche in den Rechtecken symbolisieren mit Elektronen besetzte Zustände

Die eindimensionale Kette aus Wasserstoffatomen ist nur ein Denkmodell. Es existieren aber durchaus Verbindungen, für welche die gleichen Überlegungen gelten und durch experimentelle Befunde bestätigt sind. Dazu zählen Polymerketten wie Polyacetylen. Anstelle der $1s$ -Funktionen der H-Atome treten die p -Orbitale der C-Atome, die ein bindendes und ein antibindendes π -Band bilden. Wegen der PEIERLS-Verzerrung ist die Polyacetylenkette nur mit alternierend langen C–C-Bindungen stabil, im Sinne der Valenzstrichformel mit alternierenden Einfach- und Doppelbindungen:



Polyacetylen ist elektrisch nicht leitend. Durch Dotierung, bei der entweder Elektronen in das obere Band eingefügt werden oder Elektronen aus dem unteren Band entfernt werden, wird es ein guter Leiter.

Welche Struktur ein Festkörper annimmt, wird in wesentlichem Maße von der PEIERLS-Verzerrung mitbestimmt. Dahinter steckt die Tendenz, Bindungen zu maximieren, also die gleiche Tendenz, die H-Atome oder sonstige Ra-

dikale dazu treibt, sich miteinander zu verbinden. Im festen Zustand bedeutet das, die Zustandsdichte am FERMI-Niveau zu verschieben, indem bindende Zustände zu geringeren und antibindende Zustände zu höheren Energiewerten verschoben werden. Mit der Öffnung einer Energielücke erhält man schmalere Bänder, in denen die einzelnen Energieniveaus dichter gedrängt sind. Im Extremfall schrumpft das Band auf einen einzigen Energiewert zusammen, d. h. alle Niveaus haben die gleiche Energie. Dies ist zum Beispiel dann der Fall, wenn die Kette von Wasserstoffatomen aus weit voneinander getrennten H_2 -Molekülen besteht; wir haben dann voneinander unabhängige H_2 -Moleküle, deren Energieniveaus alle übereinstimmen, die Bindungen sind in den Molekülen lokalisiert. Die Bandbreite ist also ein Maß für den Grad der Lokalisierung der Bindungen: ein schmales Band bedeutet weitgehende Lokalisierung, je breiter das Band, desto mehr sind die Bindungen über viele Atome delokalisiert. Da sich schmale Bänder kaum überschneiden können und durch mehr oder weniger große Lücken voneinander getrennt sind, sind Verbindungen mit weitgehend lokalisierten Bindungen elektrische Isolatoren.

Wenn die Atome durch Anwendung von Druck näher zusammen gezwungen werden und damit stärker miteinander in Wechselwirkung treten, werden die Bänder breiter. Bei ausreichend hohem Druck kommen die Bänder wieder zusammen, und es liegen metallische Eigenschaften vor. Der durch Druck induzierte Übergang vom Nichtmetall zum Metall konnte in zahlreichen Fällen, zum Beispiel beim Iod und anderen Nichtmetallen, experimentell bestätigt werden. Unter extrem hohem Druck dürfte auch Wasserstoff metallisch werden; metallischer Wasserstoff wird im Inneren des Jupiter vermutet.

Die PEIERLS-Verzerrung ist nicht die einzige Möglichkeit, zum stabilsten Zustand eines Systems zu kommen. Ob sie auftritt, ist außerdem nicht eine Frage der Bandstruktur alleine, sondern auch vom Grad der Besetzung der Bänder. Für ein unbesetztes oder für ein nur bei Werten um $k = 0$ besetztes Band ist es unerheblich, wie die Energieniveaus bei $k = \pi/a$ liegen. Im Festkörper kann eine in einer Richtung stabilisierende Verzerrung in einer anderen Richtung destabilisierend wirken und deshalb unterbleiben. Bei den schweren Elementen (ab der fünften Periode) ist die stabilisierende Wirkung der PEIERLS-Verzerrung gering und kann leicht durch andere Einflüsse überkompensiert werden. Unverzerrte Ketten und Netzwerke werden deshalb vor allem bei Verbindungen der schweren Elemente beobachtet.

10.6 Kristall-Orbital-Überlappungspopulation (COOP)

Am Ende von Abschnitt 10.1 wird die MULLIKEN-Überlappungspopulation als Richtzahl für die Bindungsordnung vorgestellt. Für Festkörper wurde von R. HOFFMANN eine entsprechende Größe eingeführt, die *Kristall-Orbital-Überlappungspopulation* COOP (crystal orbital overlap population). Sie ist eine Funktion, welche die Bindungsstärke in einem Kristall spezifiziert, wobei alle Zustände über die MULLIKEN-Überlappungspopulationen $2c_i c_j S_{ij}$ eingehen. Ihre genauere Berechnung erfordert den Einsatz von leistungsfähigen Rechnern. Man kann sich aber qualitativ ein Bild machen, wenn man die Wechselwirkungen benachbarter Atomorbitale betrachtet, so wie in Abb. 10.8 gezeigt. Bei $k = 0$ sind alle interatomaren Wechselwirkungen (für s -Orbitale) bindend. Bei $k = \pi/a$ sind sie antibindend für direkt benachbarte Atome, aber bindend zwischen übernächsten Atomen, allerdings mit einem geringeren Beitrag wegen der größeren Entfernung. Bei $k = \pi/(2a)$ sind die Beiträge der übernächsten Nachbarn antibindend, die der nächsten Nachbarn heben sich gegenseitig auf. Berücksichtigt man auch noch die zugehörigen Zustandsdichten, so kommt man zum COOP-Diagramm. In diesem sind insgesamt bindende Überlappungspopulationen nach rechts, antibindende nach links aufgetragen.

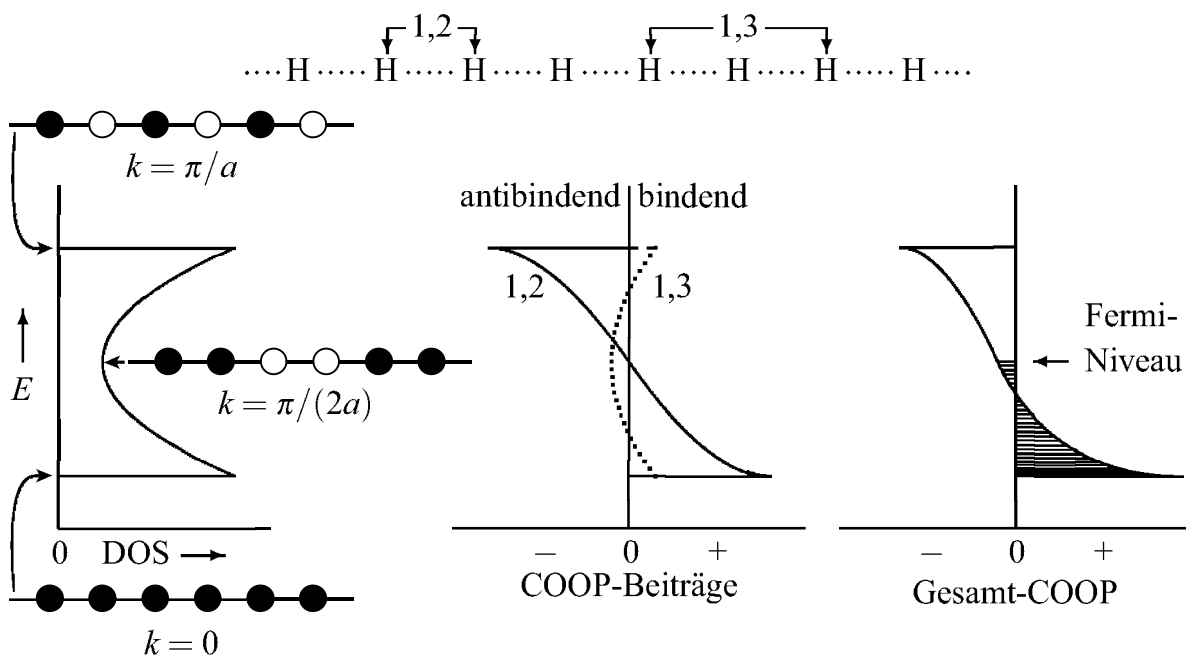
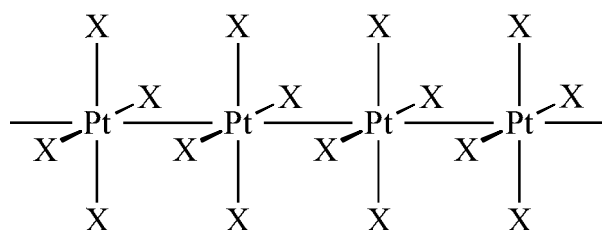


Abb. 10.8: Zustandsdichte (DOS) und Kristall-Überlappungspopulation (COOP) für eine Kette von äquidistanten H-Atomen

Trägt man das FERMI-Niveau ein, so läßt sich erkennen, wie stark die bindenden Wechselwirkungen gegenüber den antibindenden überwiegen: sie entsprechen den von der Kurve unterhalb des FERMI-Niveaus eingeschlossenen Flächen rechts respektive links.

Auch in komplizierteren Fällen ist es möglich, sich qualitativ einen Überblick zu verschaffen. Wir wählen dazu das von R. HOFFMANN untersuchte Beispiel von planaren PtX_4^{2-} -Einheiten, die eine Kette mit Pt–Pt-Kontakten bilden; diesen Aufbau haben $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$ sowie seine partiell oxidierten Derivate wie $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Cl}_{0,3}$ *:



Im folgenden betrachten wir nur die Pt–Pt-Wechselwirkungen in der Kette. In Abb. 10.9 ist oben die Orientierung der maßgeblichen Atomorbitale bei $k = 0$ und $k = \pi/a$ gezeigt. Außer den d -Orbitalen ist auch noch ein p -Orbital berücksichtigt. Links unten ist die Energieniveauabfolge der Orbitale des monomeren, quadratischen Komplexes eingezeichnet (vgl. Abb. 9.3, S. 118). Rechts daneben ist angedeutet, wie die Energieniveaus sich zu Bändern auffächern, wenn sich die PtX_4^{2-} -Ionen zu einer Kette zusammenlagern. Die Bänder sind um so breiter, je stärker die Orbitale miteinander in Wechselwirkung treten. Die Orbitalbildchen lassen die Unterschiede erkennen: die Orbitale d_{z^2} und p_z sind aufeinander zugerichtet, sie ergeben die breitesten Bänder; schwächer ist die Wechselwirkung der Orbitale d_{xz} und d_{yz} und bei d_{xy} und $d_{x^2-y^2}$ ist sie nur noch gering (die etwas größere Bandbreite für $d_{x^2-y^2}$ als für d_{xy} hat mit der Aufblähung von $d_{x^2-y^2}$ durch seine Wechselwirkung mit den Liganden zu tun). Das Bild in der Mitte zeigt die Bandstruktur, das rechts die Zustandsdichte.

Das DOS-Diagramm ergibt sich durch die Überlagerung der Zustandsdichten der einzelnen Bänder (Abb. 10.10). Das d_{xy} -Band ist schmal, seine Zustände sind dicht gedrängt, und deshalb ist seine Zustandsdichte groß. Beim breiten d_{z^2} -Band verteilen sich die Zustände auf ein größeres Energieintervall, die Zustandsdichte ist geringer. Für jedes Band kann sein COOP-Beitrag ab-

*In den oxidierten Spezies stehen die Liganden entlang der Kette auf Lücke zueinander, was jedoch für unsere Betrachtung nicht weiter von Bedeutung ist

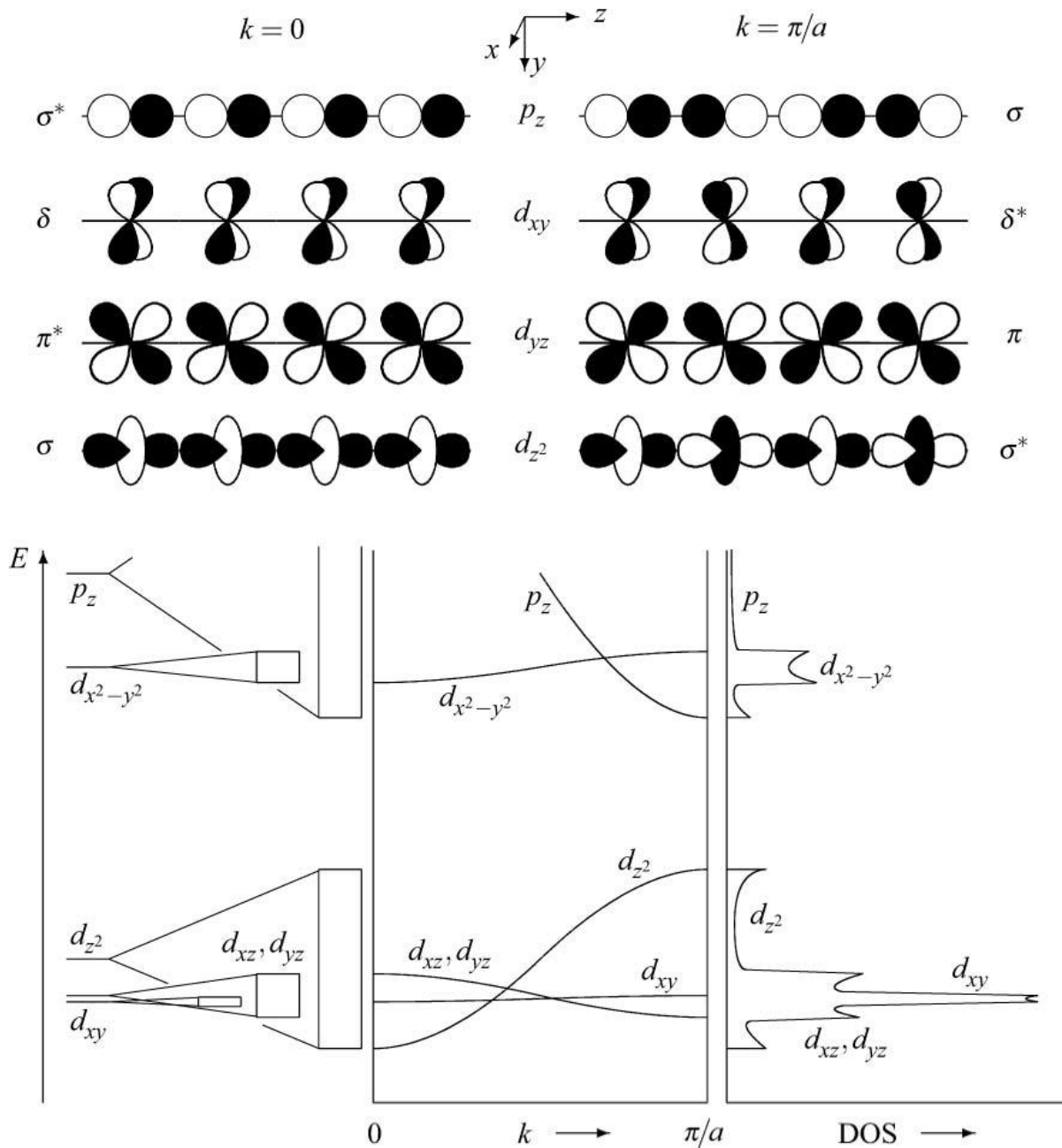


Abb. 10.9: Auffächerung der Orbitale eines quadratischen PtX_4^{2-} -Komplexes zu Bändern bei Bildung einer polymeren Kette und die zugehörige Bandstruktur und Zustandsdichte

geschätzt werden. Dabei ist vor allem die bindende Wirkung (Überlappungspopulation) zu berücksichtigen, aber auch die Zustandsdichte. Beim d_{z^2} -Band ist zwar die Zustandsdichte geringer, aber die bindende Wechselwirkung groß, es trägt erheblich zur COOP bei. Beim d_{xy} -Band ist es umgekehrt. Allgemein tragen breite Bänder stärker zur Kristall-Überlappungspopulation bei.

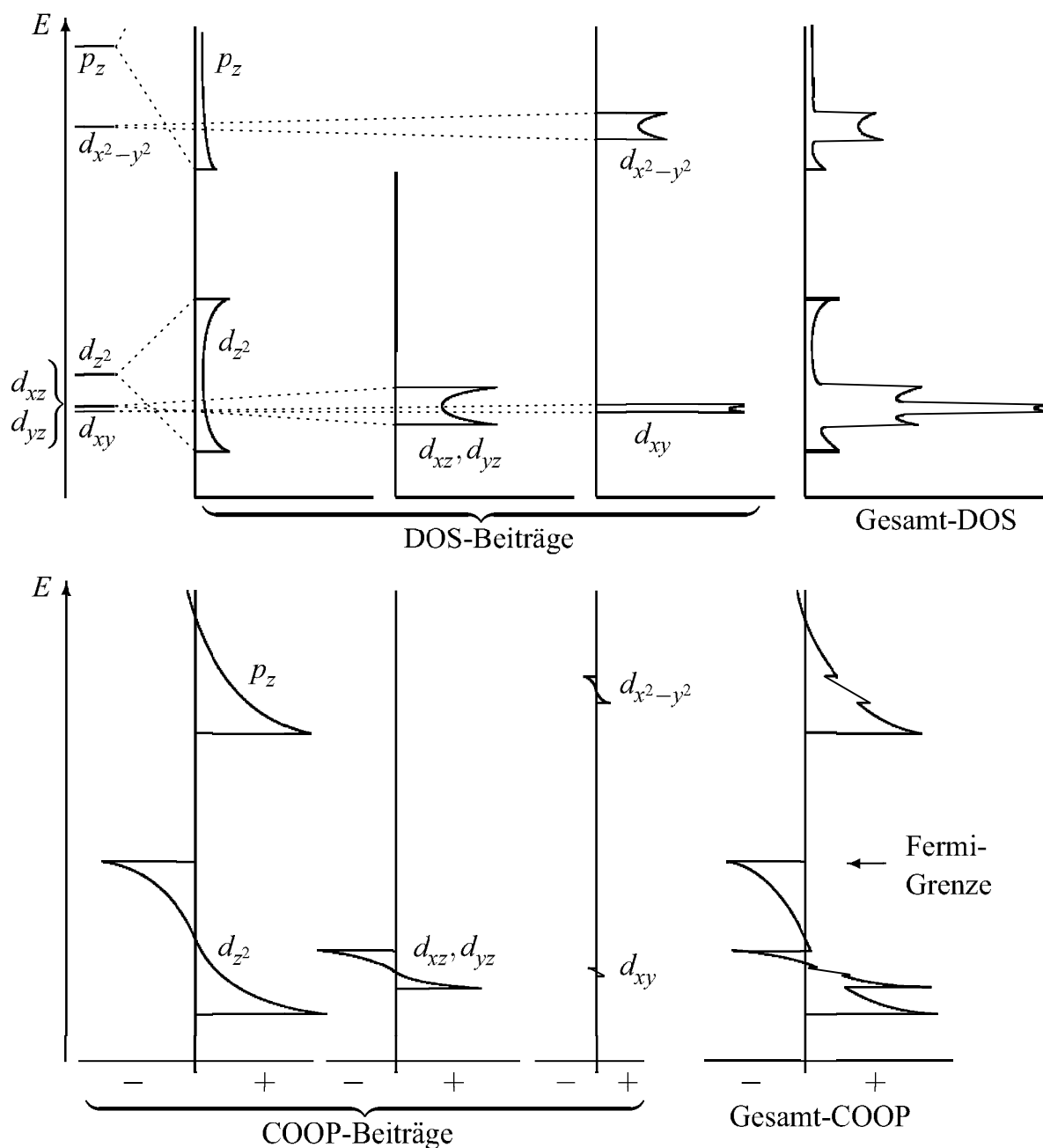


Abb. 10.10: Oben: DOS-Beiträge der einzelnen Bänder einer PtX_4^{2-} -Kette und ihre Addition zur Gesamtzustandsdichte. Unten: COOP-Beiträge der einzelnen Bänder und ihre Addition zur Kristall-Überlappungspopulation

Die Addition der COOP-Beiträge der einzelnen Bänder ergibt das Diagramm für die Gesamt-COOP in Abb. 10.10 unten rechts; dort ist auch das FERMI-Niveau eingetragen. Da im PtX_4^{2-} -Ion alle d -Orbitale außer $d_{x^2-y^2}$ besetzt sind, sind auch die entsprechenden Bänder voll besetzt, bindende und antibindende Wechselwirkungen kompensieren sich. Durch Oxidation werden anti-

bindende Elektronen entfernt, die FERMI-Grenze sinkt ab und die bindenden Pt–Pt-Wechselwirkungen überwiegen. Dies entspricht den Beobachtungen: im $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$ und ähnlichen Verbindungen liegen die Pt–Pt-Abstände bei etwa 330 pm, in den oxidierten Derivaten $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4\text{X}_x$ sind sie kürzer (270 bis 300 pm, je nach dem Wert von x ; $\text{X} = \text{Cl}^-$ u.ä.).

10.7 Bindungen in zwei und drei Dimensionen

Zur Berechnung der Bindungsverhältnisse zwischen Atomen in zwei oder drei Dimensionen gilt im Prinzip das gleiche wie für die Kette mit Bindungen in einer Dimension. Statt einer Gitterkonstante a müssen wir zwei respektive drei Gitterkonstanten a , b und c berücksichtigen, und statt einer Laufzahl k benötigen wir deren zwei oder drei, k_x , k_y und k_z . Das Zahlentripel $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$ nennt man den *Wellenvektor*. In dieser Bezeichnung kommt der Zusammenhang mit dem Impuls des Elektrons zum Ausdruck. Der Impuls ist eine vektorielle Größe, die Richtung von Impuls und \mathbf{k} stimmen überein, ihre Beträge sind über die DE-BROGLIE-Beziehung (Gleichung 10.5) miteinander verbunden. In den Richtungen \mathbf{a} , \mathbf{b} und \mathbf{c} laufen die Komponenten von \mathbf{k} von 0 bis π/a , π/b bzw. π/c . Da Bewegungsrichtung und Impuls eines Elektrons umgekehrt werden können, lassen wir auch negative Werte für k_x , k_y und k_z zu, mit Werten, die von 0 bis $-\pi/a$ usw. laufen. Zur Berechnung der Energiezustände genügen jedoch die positiven Werte, da nach Gleichung (10.4) für die Energie einer Wellenfunktion $E(\mathbf{k}) = E(-\mathbf{k})$ gilt.

Da der Betrag von \mathbf{k} der Wellenzahl $2\pi/\lambda$ entspricht und deshalb mit der Maßeinheit einer reziproken Länge verknüpft ist, stellt man sich \mathbf{k} als Vektor in einem „reziproken Raum“ oder „ k -Raum“ vor.* Das ist ein „Raum“ im mathematischen Sinne, d. h. es geht um Vektoren in einem Koordinatensystem, auf dessen Achsen k_x , k_y bzw. k_z aufgetragen werden. Die Achsrichtungen verlaufen senkrecht zu den Begrenzungsflächen der Elementarzelle des Kristalls.

Der Bereich, innerhalb dessen \mathbf{k} betrachtet wird ($-\pi/a \leq k_x \leq \pi/a$ usw.), ist die *erste Brillouin-Zone*. Im Koordinatensystem des k -Raumes ist sie ein Polyeder. Die Begrenzungsflächen der ersten BRILLOUIN-Zone verlaufen senkrecht zu den Richtungen von einem Atom zu den gleichen Atomen in den nächsten Elementarzellen; der Abstand einer Begrenzungsfläche vom

*Verglichen zu dem in der Kristallographie gebräuchlichen reziproken Raum ist der k -Raum um den Faktor 2π gedehnt, im übrigen stimmt deren Konstruktion überein