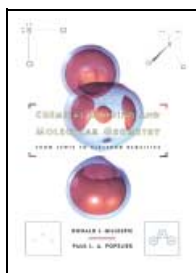




### Chemical Bonding and Molecular Geometry



From Lewis to Electron Densities. Von Ronald J. Gillespie und Paul L. A. Popelier. Oxford University Press, New York 2001. 268 S., Broschur 39.50 \$.— ISBN 0-19-510496-X

Die Erklärung von Molekülgeometrien mithilfe von chemischen Modellvorstellungen gehört zu den fundamentalen Konzepten der Chemie. Fast jedes Lehrbuch der Chemie widmet ein einführendes Kapitel der Frage, wie die geometrische Anordnung der Atome in einem Molekül anhand von postulierten Regeln und Gesetzmäßigkeiten in einem möglichst einfachen und umfassenden Ordnungsschema dargestellt werden kann. Die Suche nach einer Erklärung für die Gestalt von Molekülen hat eine lange Geschichte, die sich in einer großen Zahl von Ad-hoc-Modellen und quantentheoretisch begründeten Regeln und Modellvorstellungen manifestiert hat. Das Dilemma, das allen Chemie-Studierenden insbesondere der ersten Semester bestens bekannt ist, besteht darin, dass je nach Vorliebe der Hochschullehrer mehrere Modelle nebeneinander zur Erklärung von Molekülgeometrien und Bindungseigenschaften diskutiert werden, wobei der Zusammenhang und oft auch die Widerspruchlichkeit nicht deutlich gemacht werden. Bisweilen werden dann MO- und VB-Modelle, Grenzorbitale und HSAB-Konzept, Oktettregel und Hyb-

ridisierung, VSEPR-Modell und Hückel-Regel plakativ und ohne tieferes Verständnis vorgestellt, was schnell zu einem Zustand resignierter Verwirrung führt. Erschwerend kommt hinzu, dass Chemiker einen starken Hang dazu haben, Modelle eher nach ihrer Einfachheit und Vorstellbarkeit zu beurteilen und weniger nach ihrer Übereinstimmung mit physikalischen Gesetzen und quantentheoretischen Erkenntnissen. Obwohl die MO-Modelle für die Erklärung von Aromatizität und bei der Interpretation und Vorhersage pericyclischer Reaktionen eine große Bedeutung gewonnen haben, kann man nicht davon sprechen, dass die Wellenfunktion trotz ihrer elementaren Bedeutung für chemische Phänomene eine besondere Zuneigung der Chemiker erfährt. Die mathematische Größe  $\Psi$  ist viel zu abstrakt und entzieht sich zu sehr der menschlichen Vorstellungskraft, als dass sie in das Zentrum der nach sinnlich greifbaren Bildern strebenden Welt der orthodoxen Chemie rücken könnte.

Dieser Prolog soll dazu dienen, die Intention des vorliegenden Buches von Ron Gillespie und Paul Popelier zu charakterisieren. Die Autoren versuchen, die Geometrie von Molekülen mithilfe von drei sich ergänzenden Modellen bzw. Theorien konsistent zu erklären. Dabei beschränken sie sich auf Moleküle der Hauptgruppenelemente, weil (Seite 257) „the study of the shape of transition metal molecules in terms of the electron density distribution is still the subject of research and it has not reached a sufficient stage of development to enable us to discuss it in this book“. Die drei Modelle sind zum einen das VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion)-Modell, das in seiner ursprünglichen Form bereits 1957 von Gillespie zusammen mit Nyholm vorgestellt wurde. Das heuristische VSEPR-Modell hat sich als ein wichtiges Standardmodell für die Erklärung der Struktur von anorganischen Molekülverbindungen etabliert. Im vorliegenden Buch erhält es eine quantentheoretische Rechtfertigung und Interpretation, die auf der AIM (Atoms-In-Molecules)-Theorie von Richard Bader aufbaut, die den zweiten Pfeiler der Modellvorstellungen des Buches bildet. Die Autoren teilen mit Bader die Ablehnung der Wellenfunktion als Grundlage für die

Erklärung von Molekülgeometrien, weil diese keine physikalische „Observable“ darstellt und nicht durch ein Experiment bestimmt werden kann. Sie halten es lieber mit der Elektronendichte als elementaren Grundlage für ihre Modellbetrachtungen, weil deren Analyse auf einer realen physikalisch beobachtbaren „Observable“ des Moleküls beruht. Hier muss man den Autoren in aller Deutlichkeit sagen, dass seit der Arbeit von Heitler und London aus dem Jahr 1927 erwiesen ist, dass die fundamentale Grundlage der chemischen Bindung in der Resonanz der Wellenfunktion liegt und eben nicht mit der Elektronendichte erklärt werden kann. Letztere ist das *Ergebnis* aber nicht die *Triebkraft* der chemischen Bindung. Dass man diese Erkenntnis ignorieren kann und trotzdem ein in weiten Bereichen gültiges Ordnungsschema auf der Basis von Elektronendichte dabei herauskommt, ist einerseits erfreulich für die Modellwelt einfacher Analogieschlüsse. Andererseits trägt es zur irreführenden Vorstellung bei, dass die chemische Bindung in ihrem Ursprung das Ergebnis der Veränderung von Elektronendichteverteilung ist. Der dritte Pfeiler der Modellvorstellungen ist das LCP (Ligand Closed-Packing)-Modell, das jüngeren Datums ist und erst in den Jahren 1997 und 1998 von Gillespie und Robinson vorgestellt wurde.

Das Buch ist in 9 Kapitel unterteilt. Das erste Kapitel, „The Chemical Bond: Classical Concepts and Theories“, gibt einen kurzen Überblick über die historische Entwicklung der Modellvorstellungen der chemischen Bindung. Die Darstellung beginnt mit der Entwicklung des Periodensystems und der Einführung des Bindungsstriches als Symbol für eine Bindung und endet mit einer kritischen Diskussion der Grenzen des Lewis-Modells und der Oktettregel. Es fällt auf, dass Bindungsmodelle, die sich auf die Wellenfunktion beziehen, überhaupt nicht erwähnt werden. Die auf den Arbeiten von Hückel beruhende  $(4n+2)\pi$ -Elektronen-Regel wird nirgendwo genannt, obwohl die Geometrie und die Stabilität aromatischer Verbindung ohne den Hinweis auf die spezielle Rolle der  $\pi$ -Orbitale nicht zu verstehen sind. Zwar mag man Gillespie als Anorganiker zugestehen, dass er einen fachspezifischen Blickwinkel hat, doch wer-

den an anderer Stelle des Buches die Geometrien organischer Verbindungen detailliert diskutiert. Dies geschieht dann aber auch unter sorgsamer Vermeidung von Bindungsvorstellungen, die auf Orbitalen aufbauen.

Im zweiten Kapitel, „Bond Properties“, werden elementare Begriffe und Größen, die häufig im Zusammenhang mit der chemischen Bindung genannt werden, kritisch erläutert. Dazu gehören z. B. Bindungslänge, Bindungsordnung, Bindungsdissoziationsenergie, Kraftkonstante, Dipolmoment usw. Hier ist die Diskussion über den Zusammenhang von Dipolmoment und Ladungsverteilung hervorzuheben. Die Autoren stellen sehr schön dar, dass das Dipolmoment als Vektor keine Rückschlüsse auf die atomare Ladungsverteilung zulässt, obwohl dies häufig postuliert wird. Die elektronische Ladung eines Atoms in einem Molekül ist nichtsphärisch im Raum verteilt, und es ist deswegen auch nicht zulässig, aus atomaren Partialladungen auf den ionischen Charakter einer Bindung zu schließen. Neben diesem gelungenen und lesenwerten Abschnitt findet man aber auch Ausführungen über die Bindungsverhältnisse in  $\text{BF}_3$  und  $\text{SiF}_4$  (Seite 39), die eine widersprüchliche und selektive Argumentation erkennen lassen. Die Autoren behaupten, dass die Beschreibung der kurzen Bindungen in den Molekülen durch Resonanzstrukturen, in denen B-F- und Si-F-Doppelbindungen aufgrund von  $\pi$ -Rückbindung formuliert werden, inkonsistent sei, weil letztere zu einer formal positiven Ladung am Fluor führt, was mit der berechneten stark negativen Partialladung nicht übereinstimmt. Jedes einschlägige Lehrbuch und auch das hier besprochene Werk weisen explizit darauf hin, dass die Ladungen in Lewis-Strukturen rein formal sind: „Formal charges may even be of opposite sign to the real charge“ (Seite 17). Die Autoren ignorieren auf Seite 39 ihre eigenen Ausführungen auf Seite 17! Im zweiten Abschnitt werden Resonanzstrukturen

wie die des Benzols vorgestellt, ohne dass auf die Frage eingegangen wird, wieso das ebenfalls mit zwei äquivalenten Lewis-Strukturen darstellbare Cyclobutadien eine rechteckige Geometrie mit zwei kurzen und zwei langen Bindungen aufweist.

**„..., dass Chemiker einen starken Hang dazu haben, Modelle eher nach ihrer Einfachheit und Vorstellbarkeit zu beurteilen und weniger nach ihrer Übereinstimmung mit physikalischen Gesetzen und quantentheoretischen Erkenntnissen.“**

Das dritte Kapitel, „Some Basic Concepts of Quantum Mechanics“, ist elementaren Konzepten und Größen der Quantentheorie und den wichtigsten Grundlagen von quantenchemischen Methoden wie MO- und VB-Theorie gewidmet. Dabei geht es den Autoren weniger um die mathematischen Details als

um die Vorstellung der wichtigsten Prinzipien und um ein Verständnis der physikalischen Größen. Besonders gelungen ist die Diskussion der Bedeutung des Pauli-Prinzips, dessen Auswirkungen für die Elektronenstruktur von Molekülen bei chemischen Modellen häufig vernachlässigt werden. Bis zum abschließenden Abschnitt „Postscript“ kann dieses Kapitel als eine kompakte, gelungene Präsentation von elementaren Begriffen der Quantenchemie angesehen werden. Dann liest man jedoch (Seite 81–82): „The wave function ... does not directly give us any understanding of the bonding or geometry of a molecule. To attempt to obtain such an understanding we need to interpret the wave function.“ Darauf folgt (Seite 82): „Alternatively, we can base our analysis on the electron density, which as we have seen, is readily obtained from the wave function. ... Because this analysis is based on a real physically observable property of a molecule, this approach appears to be more fundamental.“ Es bleibt das Geheimnis der Autoren, wieso die Elektronendichte eine fundamentalere Größe als die Wellenfunktion sein soll, obwohl doch die Elektronendichte aus der Wellenfunktion erhalten wird und nicht umgekehrt. Seit der Veröffentlichung von Heitler und London aus dem Jahr 1927 wissen wir, dass es nur die Wellenfunktion ist, die eine Erklärung der chemischen Bindung gestattet, wäh-

rend alle Ansätze, die chemische Bindung mit der Elektronendichte zu erklären, gescheitert sind. Die Erkenntnis, dass sich die Grundlagen von elementaren Größen der Naturwissenschaften der menschlichen Sinneswahrnehmung entziehen, ist für den Menschen nur schwer zu ertragen. Hier wird die in der Chemie weit verbreitete Vorliebe für „handfeste“ observable Größen mit der falschen Behauptung verknüpft, dass letztere einen höheren Stellenwert als mathematische Größen haben. Bei der Lektüre dieses Abschnitts ist Vorsicht geboten! Zudem ist auch die Bemerkung angebracht, dass die Elektronendichteverteilung das *Ergebnis* chemischer Wechselwirkungen ist und nicht deren Triebkraft.

Im vierten Kapitel wird das VSEPR-Modell vorgestellt, wobei es gegenüber der Urfassung von 1957 einige Modifikationen gibt. Neueren Datums ist der Begriff der Elektronendomäne, unter dem der Raumbereich verstanden wird, in dem sich ein (bindendes oder einsames) Elektronenpaar befindet. Dieser Begriff wird wichtig im Zusammenhang mit der später vorgestellten AIM-Theorie. Die Autoren machen klar, dass die Abstoßung zweier Elektronendomänen hauptsächlich eine Folge des Pauli-Prinzips ist und nicht auf elektrostatischer Abstoßung beruht. Ansonsten besteht dieser Abschnitt zum größten Teil aus der Diskussion des Vergleichs von experimentellen Bindungswinkeln mit den Vorhersagen des VSEPR-Modells. Die Deutung der Bindungssituation und der Geometrie in Ethen und substituierten Ethenen ist gewöhnungsbedürftig und übergeht einige Tatsachen. Während der Aufbau von  $\text{C}_2\text{H}_4$  aus zwei  $\text{CH}_2$ -Fragmenten im Triplett-Zustand unter Bildung von zwei Bananenbindungen („bent bonds“) nachvollziehbar ist, wird bei den diskutierten Bindungswinkeln von Halogenethenen unterschlagen, dass  $\text{CX}_2$  ( $\text{X} = \text{Halogen}$ ) einen Singulett-Grundzustand hat und demnach  $\text{X}_2\text{C}=\text{CX}_2$  keine planare Geometrie haben dürfte. Wenn dann auch noch behauptet wird (Seite 106), dass das Orbitalmodell mit  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindung keine planare Geometrie für das Ethen vorhersagen würde, wird die einseitige Sichtweise der Autoren deutlich. Diese zeigt sich auch bei der Diskussion über den Einfluss der Elektronegativität auf

die Bindungswinkel in  $AX_3$ -Molekülen (Seite 98–99), wenn die Abnahme der Bindungswinkel bei höherer Elektronegativität von X mit dem VSEPR-Modell erklärt wird. Nur Beispiele für gute Übereinstimmung aus der Tabelle 4.3 werden vorgestellt, obwohl beim Übergang von  $AH_3$  zu  $AF_3$  für  $A = P$  oder  $As$  eine Winkelaufweitung und für  $A = N$  oder  $Sb$  eine Winkelverkleinerung gefunden wird. Am Ende dieses Kapitels wird aber doch zugestanden, dass das VSEPR-Modell vor allem in zwei Fällen versagen kann: bei Molekülen mit Ligand-Ligand-Wechselwirkungen und bei Übergangsmetallverbindungen. Während letztere in diesem Buch nicht diskutiert werden, wird für den ersten Fall das LCP-Modell angepriesen, das im folgenden, fünften Kapitel behandelt wird.

Das LCP-Modell beruht auf der Beobachtung, dass die Ligand-Ligand-Abstände  $X-X$  in Verbindungen  $AX_n$ , bei denen A ein Element der ersten Achterperiode und X ein elektronegatives Element sind, einen bemerkenswert konstanten Wert aufweisen, der unabhängig von der Art der Verbindung ist. So hat z. B. der F-F-Abstand in  $BF_3$  und  $BF_4^-$  den gleichen Wert von 226 pm, und der F-F-Abstand in  $CF_3^+$  (216 pm) weist fast den gleichen Wert auf wie in  $CF_4$  (215 pm). Gleichzeitig wird die A-X-Bindung bei Erhöhung der Koordinationszahl länger. Daraus folgern die Autoren, dass die Liganden X um das Zentralatom A dicht gepackt sind und die Dehnung der A-X-Bindung bei Erhöhung der Koordinationszahl durch die Ligand-Ligand-Abstoßung verursacht wird. Die A-X-Bindungslänge bei linearen Molekülen  $AX_2$  wird als „natürliche“ Bindungslänge vorgeschlagen, die aufgrund der sterischen Abstoßung schon im  $AX_3$  länger wird. Dass der C-F-Abstand in  $CF_4$  (131.9 pm) größer ist als in  $CF_3^+$  (124.4 pm) wird demnach nicht durch den Unterschied in der Hybridisierung zwischen  $sp^3$  und  $sp^2$  erklärt, sondern im Rahmen des LCP-Modells durch Fluor-Fluor-Abstoßung. In Anbetracht der großen Zahl quantenchemischer Untersuchungen in denen der Nachweis geführt wurde, dass die Bindungslänge zwischen zwei gebundenen Atomen primär durch ihre direkte elektronische Wechselwirkung bestimmt wird, erscheint das LCP-Modell

deutlich reichlich künstlich. Die Autoren haben auch große Schwierigkeiten zu erklären, warum dieses Modell bei schwereren Hauptgruppenelementen versagt. So werden die A-X-Abstände für  $A = Al, Si, P, S$  und  $X = F, Cl, O$  beim Wechsel von vierfacher zu sechsfacher Koordination nicht etwa größer, sondern kleiner, und auch der P-F-Abstand in  $PF_4^+$  (145.7 pm) ist deutlich kleiner als in  $PF_3$  (157.0 pm), obwohl die F-F-Abstände fast identische Werte haben. Trotz des insgesamt sehr fragwürdigen Eindrucks, den das LCP-Modell hinterlässt, preisen die Autoren es als einen Fortschritt gegenüber dem VSEPR-Modell an: „...the LCP model can be regarded as an extension and a refinement of the VSEPR model in which bond pair–bond pair repulsions are replaced by ligand–ligand repulsion“ (S. 132).

Im sechsten Kapitel werden die AIM-Theorie und die topologische Analyse der Elektronendichte nach Bader beschrieben. Die im Zusammenhang damit stehende zweite Ableitung der Elektronendichteverteilung, die so genannte Laplace-Verteilung, wird besonders im siebten Kapitel diskutiert. Die von Richard Bader entwickelte topologische Analyse der Elektronendichteverteilung ist aus der Sicht der chemischen Modellvorstellungen die wohl attraktivste Disziplin der Quantentheorie, weil viele heuristische Modelle der Vorquantenzeit quasi auf natürliche Weise als Ergebnis der mathematischen Behandlung der Elektronendichte dargestellt werden können. Atome in einem Molekül ergeben sich als Subdomänen im Funktionsraum der Elektronendichte des Moleküls und, was noch wichtiger ist, der Bindungsstrich zwischen gebundenen Atomen ergibt sich, ohne dass es mehr oder weniger willkürlicher Annahmen bedarf. Auch die Unterschiede in der Bindungsart, d. h. zwischen kovalenter und ionischer Wechselwirkung, lassen sich mit dieser Theorie erläutern. Aus diesen Gründen hat sich die AIM-Theorie inzwischen einen festen Platz im

Methodenarsenal für die Analyse der Bindungsverhältnisse von Molekülen erobert. Fürsprecher der AIM-Theorie möchten die Ergebnisse der topologischen Analyse der Elektronendichte aber nicht als Ergänzung zu den Modellvorstellungen der Chemie und insbesondere zu den MO-Modellen sehen, sondern als deren Ersatz. Dieser Versuch hat bisher jedoch keinen Durchbruch erfahren. Da für die AIM-Theorie ebenso wie für das VSEPR-Modell die Bereiche von Elektronenkonzentration eine besondere Bedeutung haben, ist die Verbindung zwischen den beiden Disziplinen verständlich. Die Kapitel 6 und 7 fassen die wichtigsten Definitionen und Ergebnisse der AIM-Theorie zusammen.

Die abschließenden beiden Kapitel 8 und 9 sind dem Versuch gewidmet, die Geometrien von Verbindungen der Hauptgruppenelemente auf der Grundlage der drei genannten Modelle zu erklären. Sinnvollerweise werden die Moleküle von Elementen der ersten Achterperiode, deren Koordinationszahl selten größer als 4 ist, gesondert im Kapitel 8 behandelt, während die Verbindungen der schwereren Hauptgruppenelemente im Kapitel 9 beschrieben werden.

Die Autoren wenden sich im achten Kapitel nach einleitenden Erklärungen zunächst den Fluoriden, Chloriden und Hydriden der Elemente Li bis C zu. Dabei wird auf der Grundlage der berechneten atomaren Partialladungen unter der Überschrift „Polar Bonds and Ionic-Covalent Character“ eine oberflächliche und tendenziöse Darstellung des Gegenstandes geboten, die auch falsche Behauptungen enthält. Dazu gehört die Aussage, dass die interatomare Anziehung einer rein kovalenten Bindung auf der Anhäufung von Elektronendichte zwischen den Atomkernen beruht (Seite 187: „... the attraction between the two atoms ... in a pure covalent bond ... is due only to the electron density accumulated between their nuclei“). Obwohl diese Erklärung häufig gegeben wird, ist sie völlig falsch!

**„Es bleibt das Geheimnis der Autoren, wieso die Elektronendichte eine fundamentalere Größe als die Wellenfunktion sein soll, obwohl doch die Elektronendichte aus der Wellenfunktion erhalten wird und nicht umgekehrt.“**



Hier geht die Abneigung der Autoren gegen die Beschäftigung mit der Wellenfunktion so weit, dass sie fundamentale Erkenntnisse der Quantentheorie schlichtweg leugnen. Im Anschluss daran wird versucht, am Beispiel der chemischen Bindung in LiF und BF<sub>3</sub> eine angebliche Schwäche des gängigen Konzeptes von ionischer und kovalenter Bindung zu belegen, die nach Aussage der Autoren nur mit Begriffen des AIM-Modells gelöst werden kann. Da die Partialladungen im BF<sub>3</sub> (Fluor: –0.81; Bor: +2.43) eine stärkere interatomare Ladungsanziehung als im LiF (Fluor: –0.92; Lithium: +0.92) ergeben, gleichzeitig aber die Elektronendichte am bindungskritischen Punkt in den Bindungen von BF<sub>3</sub> einen höheren kovalenten Anteil als in denen von LiF ergibt (was in Einklang mit den Elektronegativitäten ist), schließen die Autoren auf einen Widerspruch im gängigen Bindungsmodell, da ja nicht gleichzeitig der ionische und der kovalente Bindungsanteil ansteigen könne. Die Argumentation grenzt an Bauernfängerei, denn jedem Chemiker dürfte klar sein, dass die Absolutwerte der Bindungsanteile, die sich durch ionische und kovalente Wechselwirkungen ergeben, ansteigen können, während die ionischen und kovalenten Anteile durch die Relativwerte bestimmt werden. Und es stimmt auch nicht, wie von den Autoren behauptet wird, dass der ionische und kovalente Charakter einer Bindung nicht klar definiert werden könne. Es hat in den letzten Jahre eine Vielzahl von theoretischen Arbeiten gegeben, in denen die Absolutwerte und das Verhältnis von elektrostatischer und kovalenter Bindung auf der Grundlage einer klar definierten quantenchemischen Partitionierung der Bindungsenergie quantitativ ermittelt wurden.

Die berechneten Partialladungen werden im Folgenden sehr häufig benutzt, um Geometrien und sonstige Eigenschaften von Molekülen mit den vorgestellten drei Modellen zu erklären. Obwohl die Zahl der diskutierten Verbindungen nicht sehr groß ist, findet der

aufmerksame Leser in den Tabellen eine Reihe von Ausnahmen, die entweder gar nicht oder mit fragwürdigen Argumenten diskutiert werden, oder, wie auf Seite 212, mit der lakonischen Bemerkung abgetan werden: „The reasons for the large bond angles in N(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub> and N(SCF<sub>3</sub>)<sub>3</sub> are not clear“. Hervorzuheben ist die in einer gesonderten Textbox auf Seite 191 präsentierte Erörterung der Frage, warum in stark gebundenen Komplexverbindungen das BCl<sub>3</sub> eine stärkere Lewis-Säure als das BF<sub>3</sub> ist, obwohl die atomare Partialladung des Bors im BF<sub>3</sub> (+2.43) höher ist als im BCl<sub>3</sub> (+1.93). Dieser Befund kann also nicht mit der Elektronendichteverteilung begründet werden. Da das gängige Erklärungsmodell auf der stärkeren p(π)-Rückbindung des Fluors gegen-

über der des Chlors und somit auf einer Betrachtung der Wellenfunktion beruht, was der chemischen Weltanschauung der Autoren widerspricht, wird eine alternative Erklärung geboten. Die Autoren führen an, dass BF<sub>3</sub> eine intrinsisch stärkere Lewis-Säure als BCl<sub>3</sub> sei. Allerdings sei die Energie, die für die Verzerrung des freien planaren Moleküls

in eine pyramidale Geometrie, z.B. in Komplexen mit NH<sub>3</sub>, notwendig ist, bei BF<sub>3</sub> höher als bei BCl<sub>3</sub>. Als Beleg wird auf eine Publikation von Gillespie et al. hingewiesen (*Inorg. Chem.* **1999**, 38, 4659), in der über quantenchemische Rechnungen dieser Komplexe berichtet wird. In dieser Arbeit wird gezeigt, dass in der Tat ein höherer Energieaufwand nötig ist, um BF<sub>3</sub> von seiner planaren Gleichgewichtsgeometrie in eine pyramidale Struktur mit einem bestimmten Kippwinkel zu bringen, als es für das BCl<sub>3</sub> erforderlich ist. Die Modellrechnungen haben aber für die realen Moleküle F<sub>3</sub>B-NH<sub>3</sub> und Cl<sub>3</sub>B-NH<sub>3</sub> und die hierzu notwendige Verzerrung von BF<sub>3</sub> und BCl<sub>3</sub> überhaupt keine Bedeutung! Berechnet man nämlich die Energien der beiden Lewis-Säuren mit den eingefrorenen Geometrien in den Komplexen, stellt man fest, dass die Verzerrungsenergie von BF<sub>3</sub> sogar kleiner ist

als die von BCl<sub>3</sub>. Auch die intrinsische Lewis-Säurestärke von BCl<sub>3</sub> ist höher als die von BF<sub>3</sub>! Es gibt weitere Ungeheimheiten in diesem und dem folgenden Kapitel: In der Tabelle 8.3 auf Seite 192 gerät die als Grundlage der Natur der chemischen Bindung hoch gelobte AIM-Partialladung in Erklärungsnot, weil für CH<sub>4</sub> eine schwach negative Partialladung an den H-Atomen berechnet wird. Jeder, der um den gravierenden Unterschied im chemischen Verhalten zwischen protischem und hydridischem Wasserstoff weiß, gerät ins Grübeln. Im Unterkapitel 8.6.1 (Seite 204/205) wird die Geometrie des CF<sub>3</sub>O<sup>–</sup>-Ions mit dem LCP-Modell erklärt, ohne dass begründet wird, warum für das Sauerstoffatom der Radius eines O-Atoms einer Carbonylgruppe zu verwenden ist. Die berechnete Partialladung des Sauerstoffatoms in CF<sub>3</sub>O<sup>–</sup> (–1.26) ist fast identisch mit dem Wert für CH<sub>3</sub>OH (–1.24). Warum entspricht der C-O-Abstand im ersten Fall dem einer Doppelbindung und im zweiten Fall dem einer Einfachbindung? Hier wird der zu erklärende Befund als Ausgangspunkt einer irreführenden Erklärung genommen, mit der das LCP-Modell dann scheinbar untermauert wird. Dessen Erklärungskraft wird auf eine groteske Weise überhöht, wenn auf Seite 206 festgestellt wird, dass die im Vergleich zu der im CO<sub>2</sub> geringere C-O-Bindungslänge im CO in Einklang mit dem LCP-Modell ist. Die Schreibweise mit Lewis-Strukturen wird hingegen an mehreren Stellen mit unlauteren Argumenten kritisiert. So wird auf Seite 203 bei der Diskussion der drei Lewis-Strukturen für die Carbonylgruppe behauptet, dass der Bindungsstrich einer C-O-Einfachbindung eine nichtpolare kovalente Einfachbindung anzeigen würde, was kein Chemiker so lesen würde. Die extrem tendenziöse Darstellung setzt sich im Schlusskapitel fort, in dem die Geometrien von ausgewählten Molekülen der schweren Hauptgruppenelemente behandelt werden. Zunächst werden in einer kurzen Einleitung bekannte Bindungsmodelle für hypervalente Moleküle wie Hybridisierung unter Beteiligung von d-Orbitalen und Dreizentren-Vierelektronen-Bindung vorgestellt. Anschließend wird die Schreibweise mit Lewis-Strukturen u.a. mit der Begründung verworfen,

**„Dass sich die Grundlagen von elementaren Größen der Naturwissenschaften der menschlichen Sinneswahrnehmung entziehen, ist für den Menschen zur schwer zu ertragen.“**

dass die 15 äquivalenten Resonanzstrukturen, die unter Beachtung der Oktettregel für das  $\text{SF}_6$  möglich sind, zu einer formalen Ladung von +2 am Schwefel führen, während die nach der AIM-Methode berechnete Partialladung +3.55 beträgt (Seite 230). Hier ignorieren die Autoren erneut ihre auf Seite 17 ausdrücklich vermerkte Aussage, dass es sich bei Lewis-Strukturen um reine Formalladungen handelt. In den folgenden Unterkapiteln wird auf Geometrien von Molekülen mit steigenden Koordinationszahlen eingegangen. Es fällt auf, dass nur Vergleiche angeführt werden, bei denen eine gute Übereinstimmung mit dem VSEPR- und LCP-Modell besteht, obgleich sich bereits aus den Tabellenwerten leicht Widersprüche ergeben. So ist z.B. die äquatoriale S-F-Bindung im  $\text{SF}_4$  (154.5 pm) deutlich kürzer als im  $\text{SF}_2$  (162.5 pm), obwohl sie nach dem LCP-Modell länger sein müsste. Man merkt, wie die Begründungen

für die beobachteten Geometrien immer schwerer fallen. Am deutlichsten wird dies bei der Diskussion der  $C_{3v}$ -Geometrien von  $\text{SeF}_6^{2-}$ ,  $\text{IF}_6^-$  und  $\text{XeF}_6$  (Seite 254). Warum das einsame Elektronenpaar am Zentralatom, das z.B. noch beim  $\text{IF}_5$  eine wichtige Rolle für die Erklärung der  $C_{4v}$ -Geometrie spielte (Seite 251), plötzlich seine stereochemische Aktivität verliert, bleibt im Dunkeln. Aufhellung ist in dem fast 20 Jahre alten Aufsatz von Kutzelnigg über die chemische Bindung in schweren Hauptgruppenelementen zu finden (*Angew. Chem.* **1984**, 96, 262; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 272), aber dazu müsste man sich mit der Wellenfunktion befassen!

Fazit: Das vorliegende Buch von Gillespie und Popelier ist eine sehr anregende Lektüre für jeden Chemiker, der seine Modellvorstellungen über Molekülgeometrien anhand der Argumente der Autoren überprüfen will. Wenn

man es gegen den Strich liest, kann es sogar als eine Bereicherung und als Erkenntnisgewinn dienen, da es die Grenzen der Korrelation zwischen Elektronendichteverteilung und Molekülgeometrie klar aufzeigt. Da die Autoren aber behaupten, dass die Elektronendichte eine fundamentalere Größe als die Wellenfunktion sei und die Elektronendichteverteilung als *Erklärung* für molekulare Strukturen benutzen, ist äußerste Vorsicht angesagt. Hier wird ein grundsätzlich falsches Verständnis der chemischen Bindung vermittelt. Deshalb muss man vor dem erklärten Ziel der Autoren (Vorwort) „to provide undergraduate students with an introduction to models and theories of chemical bonding and geometry“ ausdrücklich warnen.

Gernot Frenking  
Fachbereich Chemie der  
Universität Marburg



**BACHEM**

We are Bachem. Peptides are our business.

Your success. Our building blocks.  
We are Bachem.  
Peptides are our business.

Your expert for building blocks

Recent trends in the search for novel pharmacological agents have focused on the preparation of chemical libraries as potential sources of new leads for drug discovery, such as peptides. The synthesis of peptides requires building blocks of natural and chemically modified amino acids, resins, resin-linked amino acids and linkers. Bachem manufactures and offers a unique and comprehensive range of these building blocks that are available as catalog products.

[www.bachem.com](http://www.bachem.com)