

Quantenmechanische Untersuchung absoluter Ramanintensitäten

Anwendung auf symmetrische Streckschwingungen bei
einigen Molekülen und Ionen

Von

G. Nagarajan

Department of Physics and Astronomy, Valdosta State College, Valdosta,
Georgia, USA

(Eingegangen am 20. März 1971)

*Quantum Mechanical Studies of Absolute Raman Intensities
(Application to Symmetrical Stretching Modes in Some Molecules
and Ions)*

Absolute intensity of a Raman line which is proportional to the square of the derivative of molecular polarizability has been determined from the delta-function potential model yielding the R^4 -dependence of the bond parallel component of the polarizability. The delta-function potential model has been used to derive the expression for the derivative of the mean molecular polarizability with respect to a change in the internuclear distance at the equilibrium configuration for many diatomic molecules, and for the symmetrical stretching modes of many polyatomic molecules and ions in the ground electronic state. The computed polarizability derivatives are in good agreement with most of the experimental ones derived from Raman intensities. Bond orders have been computed from the experimental polarizability derivatives for various ionic systems through the use of the delta-function potential model, and the results have been discussed in relation to the contributions of the π and σ electrons to the polarizability derivatives of multiple bonds.

Ausgehend vom Deltafunktionspotentialmodell wurde die absolute Intensität einer Ramanlinie, die dem Quadrat der molekularen Polarisierbarkeit proportional ist, bestimmt. Auf Grund des Deltafunktionspotentialmodells ergibt sich eine Abhängigkeit der Komponente der Polarisierbarkeit in der Bindungsrichtung von R^4 . Wir leiteten aus dem Deltafunktionspotentialmodell einen Ausdruck für die Ableitung der mittleren molekularen Polarisierbarkeit nach der Entfernung der Kerne aus der Gleichgewichtskonfiguration ab, der für viele zweiatomige Moleküle und für die symmetrischen Streckschwingungen vieler mehratomiger Moleküle und Ionen im elektronischen

Grundzustand zutrifft. Die berechneten Werte für die Ableitung der Polarisierbarkeit stimmen meist gut mit den aus den experimentell bestimmten Ramanintensitäten erhaltenen Werten überein. Mit Hilfe des Deltafunktionenpotentialmodells errechneten wir aus den experimentell bestimmten Ableitungen der Polarisierbarkeit Bindungsordnungen für verschiedene ionische Systeme und erörterten die Ergebnisse im Hinblick auf die Beiträge der π - und σ -Elektronen zu den Ableitungen der Polarisierbarkeit von Mehrfachbindungen.

Einführung

Die Ableitung der Polarisierbarkeit stellt eine wichtige Größe bei der Bestimmung der Intensität einer Ramanschwingung dar. Auf Grund der von *Placzek*¹ entwickelten Theorie ist die Ableitung der Polarisierbarkeit definiert als $(\delta \alpha / \delta q)_e$, wobei α die Polarisierbarkeit des Moleküls ist und q die auf der Schwingungsrichtung senkrecht stehende Koordinate. Der Index „e“ zeigt an, daß sich der Ausdruck auf die Gleichgewichtskonfiguration des Moleküls bezieht. Tritt eine Änderung der Kernabstände im Molekül auf, so ändert sich auch die Ladungsverteilung der Elektronen; damit ist eine Änderung der zwischen den Kernen wirkenden Bindungskräfte verbunden und in der Folge eine Änderung der Elektronenpolarisierbarkeit. Wird eine kovalente Bindung von einer Schwingung beeinflusst, ist nach den von *Placzek*² postulierten Prinzipien die Ableitung der Polarisierbarkeit größer als im Falle einer ionischen Bindung. Das wurde experimentell von *Krishnamurti*³ bestätigt. Die Polarisierbarkeit einer kovalenten Bindung nimmt beim Übergang von einem niedrigeren in einen höheren Schwingungszustand zu. Wenn die Polarisierbarkeit ein empfindliches Maß für die Verzerrung der Elektronenverteilung in einem elektromagnetischen Feld darstellt, so kann man die Änderung der Polarisierbarkeit mit dem Kernabstand als ein geeignetes Kriterium für den kovalenten Charakter einer chemischen Bindung betrachten. Die Größe $\alpha' = (\delta \alpha / \delta R)$, von der die absolute Intensität der Ramanstreuung abhängt, ist auf spektroskopischem Weg⁴⁻⁶ mit annehmbarer Genauigkeit experimentell meßbar. Absolute Ramanintensitäten bestimmt man aus den Ableitungen der molekularen Polarisierbarkeit nach den Elongationen der verschiedenen Bindungen im Molekül. Führt eine Bindung eine Streckschwingung aus, ändert sich die molekulare Polarisierbarkeit nur in Richtung dieser Bindung. Daraus folgt, daß die Ableitung der Polarisierbarkeit eine Eigenschaft der Bindung ist, die indirekt mit der Kraftkonstante in Zusammenhang steht. Damit gewinnt man eine direkte Aussage über die Natur der Elektronen, die für den Typ der Bindung ausschlaggebend sind⁷. Diese Ableitung ist im Falle einer rein ionischen Bindung außerordentlich klein, im Falle einer kovalenten Bindung wesentlich größer. Bei den

Tetrahalogeniden der Vierten Gruppe wurde eine Proportionalität zwischen dem prozentuellen kovalenten Charakter der Bindung und der Summe der Ordnungszahlen des Zentralatoms und der Ligandenatome angenommen⁴. Bei den Kohlenwasserstoffen ist der kovalente Bindungscharakter der Bindungsordnung indirekt proportional⁸. Es ergibt sich also die Möglichkeit, aus den Ramanintensitäten Aufschlüsse über die chemische Bindung zu erhalten. Die beobachtete Intensität einer Ramanlinie ist durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$I_p = \frac{KM(\nu_0 - \nu_p)^4}{\nu_p \{1 - \exp(-h\nu_0/kT)\}} \cdot 45 (\delta \alpha / \delta q_p)^2 \{6/(6 - 7\rho)\} \quad (1)$$

K ist eine Konstante, M die molare Konzentration der streuenden Teilchen, ν_0 die Frequenz der Erregerstrahlung, ν_p die Frequenz der p -ten Normal-schwingung q_p , k die Boltzmannkonstante, T die absolute Temperatur, α die mittlere molekulare Polarisierbarkeit, ρ der Grad der Depolarisation der beobachteten Spektrallinie.

Durch die Messung der Intensität einer Ramanlinie läßt sich also über die bekannte Größe $(\delta \alpha / \delta R)$ sofort ein experimenteller Wert für $(\delta \alpha / \delta q)$ errechnen: R bedeutet hier den Kernabstand.

Rüdenberg und *Parr*⁹ und *Rüdenberg* und *Scherr*¹⁰ zogen als erste ein Deltafunktionspotentialmodell zur Untersuchung der chemischen Bindung heran. Später berechnete *Frost*¹¹ die Bindungsenergien H-ähnlicher Atome und zweiatomiger Systeme unter Verwendung eines Deltafunktionspotentialmodells der chemischen Bindung. Ebenso bestimmte er die Energien einfacher konjugierter Kohlenwasserstoffe, indem er eine Verzweigungsbedingung einführte¹². *Lippincott*¹³ erklärte auf Grund eines halbempirischen Deltafunktionspotentialmodells, daß der Deltafunktionsabstand a bei Dehnung der Bindung kleiner als der Kernabstand R sei; bei Verkürzung der Bindung werde der Deltafunktionsabstand größer als der Kernabstand; im Gleichgewichtszustand entspräche der Deltafunktionsabstand dem Kernabstand. Ausgehend von dem halbempirischen Deltafunktionspotentialmodell sagten *Lippincott* und *Dayhoff*¹⁴ die Schwingungsfrequenzen, Anharmonizitäten, Dissoziationsenergien und Gleichgewichtskernabstände für viele zweiatomige Moleküle und für Bindungen mehratomiger Moleküle voraus. In jüngster Zeit erweiterten *Lippincott* und Mitarb.^{15, 16} dieses Modell zur Berechnung von Bindungs- und Molekülpolarisierbarkeiten verschiedener zwei- und mehratomiger Moleküle. Das Deltafunktionspotentialmodell wurde mehrfach geändert und verbessert und zur Berechnung der Polarisierbarkeiten hunderter Moleküle verwendet. Die berechneten Werte wurden in früheren Mitteilungen den experimentell erhaltenen Werten gegenübergestellt. Die Übereinstimmung ist zufriedenstellend.

Wir versuchten in der vorliegenden Abhandlung den Ausdruck $(\delta \alpha / \delta R)$ in Form einer Funktion darzustellen, indem wir $(\delta \alpha / \delta q)$ für die Streckschwingungen zweiatomiger Moleküle und für die symmetrischen Streckschwingungen mehratomiger Moleküle in definierter Weise umformten und auf die symmetrischen Streckschwingungen verschiedener mehratomiger Moleküle und Ionen im elektronischen Grundzustand anwendeten.

Ableitung der Polarisierbarkeit und absolute Ramanintensität

Aus dem Deltafunktionenpotentialmodell erhielten wir für den Beitrag der Elektronen im Bindungsbereich zu der zur Bindung parallelen Komponente der Polarisierbarkeit in mehratomigen Systemen folgenden Ausdruck:

$$\alpha_{\parallel p} = 4n A_{ij} \sigma (1/a_0) [(R^2/4) + (1/2 c_{R_{ij}})^2] \quad (2)$$

n ist die Bindungsordnung, A_{ij} die Wurzel aus dem mittleren Quadrat der Deltafunktionsstärke der beiden an der Bindung beteiligten Kerne i und j . a_0 ist der erste Bohrsche Radius, σ ist eine Korrekturgröße, die die Verringerung der Ladungsdichte im Bindungsbereich, die durch die Polarität hervorgerufen wird, berücksichtigt. R ist der Gleichgewichtskernabstand, $c_{R_{ij}}$ ein Parameter, der alle in diesem Bereich befindlichen Elektronen berücksichtigt.

Die Ausdrücke für σ und $c_{R_{ij}}$ kann man in folgender Form darstellen:

$$\sigma = \exp [- (1/4) (x_i - x_j)^2]$$

und

$$c_{R_{ij}} = (c_{R_i} c_{R_j})^{1/2} = n_i n_j N_i N_j (A_i A_j)^{1/2}$$

x bezeichnet die Elektronegativität, n die Hauptquantenzahl, N die Zahl der zur Bindung beitragenden Elektronen, d. i. das Doppelte der Gruppennummer im Periodensystem, A die Deltafunktionsstärke. Die Indices i und j beziehen sich auf die beiden an der Bindung beteiligten Atome. Die zum Verständnis des Ausdrucks für die zur Bindung parallelen Komponente der Polarisierbarkeit notwendigen Erklärungen sind im vorhergehenden Kapitel enthalten.

Die Summe aller zur Bindungsrichtung senkrechten Komponenten eines mehratomigen Systems wurde in ähnlicher Weise aus dem Deltafunktionenpotentialmodell abgeleitet und hat die Form:

$$\sum 2 \alpha_{\perp i} = n_{df} (\sum x_i^2 \alpha_i) / (\sum x_i^2) \quad (3)$$

n_{df} ist die Zahl der verbleibenden Freiheitsgrade der atomaren Polarisierbarkeit und α_i die atomare Polarisierbarkeit des i -ten an der Bindung beteiligten Atoms.

Der explizite Ausdruck für die zur Bindung parallele Komponente der Polarisierbarkeit, den man aus dem Deltafunktionspotentialmodell erhält, zeigt im wesentlichen eine Abhängigkeit von R^4 [Gl. (2)]; für die zur Bindung senkrechte Komponente hingegen ergibt sich ein von R unabhängiger Ausdruck [Gl. (3)]. *Goss*¹⁷ und *Clark*¹⁸ fanden eine lineare Abhängigkeit der mittleren molekularen Polarisierbarkeit von R^3 ; *Denbigh*¹⁹ erhielt für verschiedene Bindungstypen eine lineare, empirische Beziehung zwischen der zur Bindung parallelen Komponente der Polarisierbarkeit und R^3 . Die Abhängigkeit der zur Bindung parallelen Komponente der Polarisierbarkeit von der vierten Potenz des Kernabstandes führt jedoch zu einer besonders einfachen Form für den Beitrag der Elektronen im Bindungsbereich zu der zur Bindung parallelen Komponente der Polarisierbarkeit. Für heteronukleare Bindungen führten wir eine Korrektur für die Polarität der Bindung ein. Diese Korrektur wurde auf Grund der Elektronegativitätsskala von *Pauling*²⁰ ermittelt und gibt den vermutlichen kovalenten Charakter der Bindung in Prozenten an. Eine weitere Untersuchung in dieser Hinsicht stellte *Barrow*²¹ mit einigen theoretischen Überlegungen an. Dabei ging er von dem Modell eines eindimensionalen quadratischen Potentialtopfes aus. Das Deltafunktionspotentialmodell stellt einen Grenzfall dieses Modells dar. Es ergab sich im wesentlichen dieselbe quantitative und qualitative Beziehung zwischen kovalentem Charakter und der Differenz der Elektronegativitäten, die man auch aus der *Paulingschen* Beziehung erhält. Differenziert man Gl. (2) nach dem Kernabstand R und läßt man die vernachlässigbaren Glieder weg, so gelangt man zu folgendem Ausdruck:

$$(\delta \alpha_{||p} / \delta R) = n A_{ij} \sigma (1/a_0) (R^3) \quad (4)$$

Die molekulare Polarisierbarkeit eines zweiatomigen Moleküls wird gewöhnlich durch die parallele und die vertikale Komponente ausgedrückt:

$$\alpha_M = (1/3) (\alpha_{||} + 2 \alpha_{\perp}) \quad (5)$$

Man muß also wissen, wie stark die sich molekulare Polarisierbarkeit bei einer symmetrischen Streckung der Bindung ändert. Kennt man diese Größe, wird die folgende dem Deltafunktionspotentialmodell inhärente Eigenschaft wichtig.

$$(\delta \alpha_M / \delta R) = 1/3 (\delta \alpha_{||} / \delta R) \quad (6)$$

Das bedeutet, daß die Änderung nur in einer Dimension erfolgt:

$$(\delta \alpha_{||} / \delta R) = (\delta \alpha_{||p} / \delta R) \quad (7)$$

Die nicht im Bindungsbereich befindlichen Elektronen tragen also nicht zu der zur Bindung parallelen Komponente der Polarisierbarkeit bei.

Nimmt man an, daß die Größe $(\delta \alpha_{||p}/\delta R)^2$ der absoluten Ramanintensität einer Streckschwingung für ein gegebenes Molekül im Grundzustand direkt proportional ist, so erhält man für die Abhängigkeit der Polarisierbarkeit nach dem Kernabstand folgende Ausdrücke:

$$(\delta \alpha/\delta R) = (1/3) (\delta \alpha_{||} / \delta R) \quad (8)$$

$$(\delta \alpha/\delta R) = (1/3) (\delta \alpha_{||p}/\delta R) \quad (9)$$

$$(\delta \alpha/\delta R) = n A_{ij} \sigma (1/3 a_0) (R^3) \quad (10)$$

Da im Deltafunktionspotentialmodell Wechselwirkungen zwischen benachbarten Bindungen nicht erlaubt sind, läßt sich Gl. (10) auch auf eine Bindung in einem mehratomigen Molekül anwenden.

Ergebnisse

Die σ -Werte wurden nach der von *Pauling* angegebenen Formel für Polaritätseffekte berechnet. Die Werte für die Deltafunktionsstärken A_{ij} wurden für alle hier untersuchten Bindungen aus den Einzelwerten für A_i und A_j , wie sie im vorhergehenden Kapitel angegeben wurden, berechnet. Für die Kernabstände verwendeten wir neuere Literaturangaben. Dafür die Cadmiumtetrahalogenide keine Strukturwerte bekannt sind, nahmen wir Werte an, die etwas kleiner sind als die von *Debot*⁶⁶ für Cadmiumdichlorid (2,55 Å) und Cadmiumdibromid (3,65 Å) angegebenen Werte. Diese liegen, wie zu erwarten, zwischen dem Ionenradius des Zinks und dem des Quecksilbers. Da für das Tetrabrommercuration keine Werte zur Verfügung standen, nahmen wir einen Wert (2,65 Å) für den Quecksilber—Bromabstand an, der zwischen den von *Pearson*⁶⁷ für die Bindungslängen im Tetrachlormercuration (2,51 Å) und im Tetraiodmercuration (2,87 Å) angegebenen Werten liegt. In Tab. 1 sind die Werte für n , σ , A_i (in atomaren Einheiten), R (in Å), $(\delta \alpha/\delta R)$ (berechnet aus dem Deltafunktionsmodell; in Å²) und $(\delta \alpha/\delta R)$ (aus experimentellen Werten; in Å²) für die mehratomigen Moleküle zusammengefaßt. Tab. 2 zeigt die entsprechenden Größen und die für n berechneten Werte für die untersuchten Ionen. Die Werte für die Streckschwingungen einiger zweiatomiger Moleküle und Ionen sind in den Tab. 1 bzw. 2 dargestellt. Die experimentellen Werte für die Ableitung der Polarisierbarkeit, die in ihrem Verhältnis zur symmetrischen Streckschwingung des Methans erhalten wurden, sind hier mit 1,04 multipliziert, da der experimentelle Wert der Polarisierbarkeit der völlig symmetrischen Streckschwingung des Methans 1,04 Å² ist (Tab. 1).

Beim Chlorwasserstoff- und Bromwasserstoffmolekül besteht eine gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen und den berechneten Werten. Beim N₂, O₂- und beim CO-Molekül liegen die berechneten

Tabelle 1. Experimentelle und berechnete Ableitungen der Polarisierbarkeit der symmetrischen Streckschwingungen einiger Moleküle (Angaben in Å²)

| Molekül | <i>n</i> | σ | A_M | $R^{Lit.}$ | $\frac{\delta\alpha}{\delta R}$ (ber.) | $\frac{\delta\alpha}{\delta R}$ (exper.) |
|--|----------|----------|-------|---------------------|--|--|
| HCl | 1 | 0,819 | 0,868 | 1,274 ²² | 0,926 | 1,000 ^{45, 46} |
| HBr | 1 | 0,889 | 0,796 | 1,408 ²³ | 1,242 | 1,200 ^{45, 46} |
| N ₂ | 3 | 1,000 | 0,927 | 1,098 ²⁴ | 2,316 | 1,688 ⁴⁶ |
| O ₂ | 2 | 1,000 | 1,000 | 1,207 ²⁵ | 2,218 | 1,434 ⁴⁶ |
| CO | 3 | 1,000 | 0,920 | 1,128 ²⁶ | 2,497 | 1,444 ⁴⁶ |
| CO ₂ | 2 | 1,000 | 0,870 | 1,160 ²⁷ | 1,712 | 1,829 ⁴⁶ |
| CHCl ₃ (C—Cl) | 1 | 0,939 | 0,755 | 1,767 ²⁸ | 2,465 | 1,930 ⁴⁷ |
| CH ₂ Cl ₂ (C—Cl) | 1 | 0,939 | 0,755 | 1,766 ²⁹ | 2,460 | 1,730 ⁴⁷ |
| C ₂ H ₆ (C—H) | 1 | 0,961 | 0,870 | 1,102 ³⁰ | 0,715 | 1,080 ⁵ |
| C ₂ H ₆ (C—C) | 1 | 1,000 | 0,757 | 1,536 ³⁰ | 1,729 | 1,370 ⁵ |
| C ₂ H ₄ (C—H) | 1 | 0,961 | 0,870 | 1,071 ²⁰ | 0,647 | 1,040 ⁵ |
| C ₂ H ₄ (C=C) | 2 | 1,000 | 0,757 | 1,330 ²⁰ | 2,244 | 1,890 ⁵ |
| C ₂ H ₂ (C—H) | 1 | 0,961 | 0,870 | 1,064 ³¹ | 0,634 | 1,020 ⁵ |
| C ₂ H ₂ (C≡C) | 3 | 1,000 | 0,757 | 1,201 ³¹ | 3,275 | 2,920 ⁵ |
| CH ₄ | 1 | 0,961 | 0,870 | 1,091 ³² | 0,684 | 1,040 ⁵ |
| CH ₃ CN (C—H) | 1 | 0,961 | 0,870 | 1,114 ³³ | 0,728 | 0,890 ⁴⁸ |
| CH ₃ CN (C—C) | 1 | 1,000 | 0,757 | 1,458 ³³ | 1,478 | 0,283 ⁴⁸ |
| CH ₃ CN (C≡N) | 3 | 0,939 | 0,838 | 1,157 ³³ | 2,304 | 2,714 ⁴⁸ |
| C(CH ₃) ₄ (C—H) | 1 | 0,961 | 0,870 | 1,090 ³⁴ | 0,682 | 0,860 ⁴⁹ |
| C(CH ₃) ₄ (C—C) | 1 | 1,000 | 0,757 | 1,540 ³⁴ | 1,742 | 1,206 ⁴⁹ |
| | | | | | | 0,239 ⁵⁰ |
| Si(CH ₃) ₄ (Si—C) | 1 | 0,885 | 0,647 | 1,888 ³⁵ | 2,428 | 0,362 ⁵⁰ |
| Ge(CH ₃) ₄ (Ge—C) | 1 | 0,885 | 0,627 | 1,980 ³⁶ | 2,714 | 0,402 ⁵⁰ |
| Sn(CH ₃) ₄ (Sn—C) | 1 | 0,885 | 0,597 | 2,180 ³⁶ | 3,449 | 0,516 ⁵⁰ |
| Pb(CH ₃) ₄ (Pb—C) | 1 | 0,885 | 0,511 | 2,290 ³⁶ | 3,422 | 0,526 ⁵⁰ |
| CF ₄ | 1 | 0,570 | 0,898 | 1,317 ³⁷ | 0,747 | 1,000 ⁴⁹ |
| CCl ₄ | 1 | 0,939 | 0,755 | 1,766 ³⁸ | 2,435 | 2,080 ⁴⁷ |
| SiCl ₄ | 1 | 0,698 | 0,645 | 2,010 ³⁹ | 2,303 | 1,960 ^{4, 51} |
| GeCl ₄ | 1 | 0,698 | 0,625 | 2,080 ⁴⁰ | 2,474 | 2,660 ^{4, 51} |
| SnCl ₄ | 1 | 0,698 | 0,595 | 2,300 ⁴⁰ | 3,184 | 3,370 ^{4, 51} |
| TiCl ₄ | 1 | 0,570 | 0,535 | 2,180 ⁴¹ | 1,991 | 6,860 ⁴ |
| CBr ₄ | 1 | 0,978 | 0,670 | 1,942 ⁴² | 3,024 | 3,330 ⁵¹ |
| SnBr ₄ | 1 | 0,779 | 0,546 | 1,440 ⁴¹ | 3,893 | 6,730 ⁵² |
| NH ₃ | 1 | 0,817 | 0,911 | 1,008 ⁴³ | 0,480 | 1,000 ⁴⁵ |
| H ₂ S | 1 | 0,961 | 0,808 | 1,346 ⁴⁴ | 1,193 | 1,330 ⁴⁵ |

Werte höher als die experimentellen. Beim CO₂-Molekül herrscht ausgezeichnete Übereinstimmung. Die leichte Diskrepanz, die bei den chlor-substituierten Methanen auftritt, steht in Widerspruch zu den Ergebnissen der NMR-Untersuchungen von *Muller* und *Pritchard*⁷⁰, die feststellten, daß bei diesen Verbindungen die Orbitalhybride zwar orthogonal, aber nicht äquivalent sind. Diese Diskrepanz geht möglicherweise darauf zurück, daß die Messungen an den Flüssigkeiten⁴⁷ und nicht an verdünnten Lösungen durchgeführt wurden. Dieselbe Diskrepanz fanden

Tabelle 2. Experimentelle und berechnete Ableitungen der Polarisierbarkeit der symmetrischen Streckschwingungen einiger Ionen (Angaben in Å²)

| Ion | <i>n</i> (angegenomm.) | σ | <i>A_{ij}</i> | <i>R</i> _{Lit.} | $\frac{\delta\alpha}{\delta R}$ (ber.) | $\frac{\delta\alpha}{\delta R}$ (exper.) | <i>n</i> (ber.) |
|---------------------------------|------------------------|----------|-----------------------|--------------------------|--|--|-----------------|
| CO ₃ ²⁻ | 4/3 | 0,779 | 0,870 | 1,313 ⁵³ | 1,371 | 1,08 ⁶ | |
| NO ₃ ⁻ | 4/3 | 0,939 | 0,910 | 1,243 ⁵⁴ | 1,466 | 1,71 ⁶ | |
| PO ₄ ³⁻ | 1 | 0,631 | 0,773 | 1,54 ⁵⁵ | 1,122 | 0,95 ⁶ | |
| SO ₄ ²⁻ | | 0,779 | 0,810 | 1,49 ⁵⁶ | | 1,42 ⁶ | 1,08 |
| ClO ₄ ⁻ | | 0,939 | 0,846 | 1,42 ⁵⁷ | | 1,80 ⁶ | 1,26 |
| IO ₄ ⁻ | | 0,779 | 0,754 | 1,79 ⁵⁸ | | 2,74 ⁶ | 1,29 |
| ClO ₃ ⁻ | 1 | 0,939 | 0,846 | 1,46 ^{59, 60} | 1,558 | 1,39 ⁶ | |
| BrO ₃ ⁻ | 1 | 0,885 | 0,782 | 1,78 ⁶¹ | 2,459 | 1,95 ⁶ | |
| IO ₃ ⁻ | 1 | 0,779 | 0,754 | 1,82 ⁶² | 2,231 | 2,24 ⁶ | |
| CH ⁻ | | 0,939 | 0,886 | 1,15 ⁶³ | | 1,744 ⁶ | 2,19 |
| ZnCl ₄ ²⁻ | | 0,631 | 0,535 | 2,26 ⁶⁴ | | 0,87 ⁶⁹ | 0,35 |
| ZnBr ₄ ²⁻ | | 0,698 | 0,491 | 2,39 ⁶⁵ | | 1,80 ⁶⁹ | 0,61 |
| CdCl ₄ ²⁻ | | 0,657 | 0,515 | 2,45 ⁶⁶ | | 1,04 ⁶⁹ | 0,33 |
| CdBr ₄ ²⁻ | | 0,741 | 0,472 | 2,55 ⁶⁶ | | 2,46 ⁶⁹ | 0,67 |
| HgCl ₄ ²⁻ | | 0,741 | 0,508 | 2,51 ⁶⁷ | | 2,10 ⁶⁹ | 0,56 |
| HgBr ₄ ²⁻ | | 0,819 | 0,465 | 2,65 ⁶⁷ | | 5,11 ⁶⁹ | 1,14 |
| GaCl ₄ ⁻ | | 0,631 | 0,586 | 2,19 ⁶⁸ | | 1,12 ⁶⁹ | 0,46 |
| GaBr ₄ ⁻ | | 0,698 | 0,538 | 2,30 ⁶⁸ | | 3,08 ⁶⁹ | 1,07 |

auch *Schrötter* und *Bernstein*⁷¹ bei ihren Intensitätsuntersuchungen. Sie stellten fest, daß sich die Ableitungen der Polarisierbarkeit im gasförmigen und im festen Zustand bis zu einem Faktor $\sqrt{2}$ unterscheiden können.

Bei den Kohlenwasserstoffen liegen die berechneten Werte der Ableitungen der Polarisierbarkeiten für die C—C-Streckschwingungen höher, für die C—H-Streckschwingungen tiefer als die beobachteten Werte. Wie zu erwarten, wachsen die Werte für die C—C-Streckschwingung mit der Bindungsordnung. Die berechneten Werte für die Ableitungen der Polarisierbarkeiten der C—C-, C=C- und C≡C-Bindungen verhalten sich wie 1 : 1,16 : 1,94, die entsprechenden experimentellen Werte wie 1 : 1,36 : 2,07. Würden die π - und die σ -Elektronen gleich viel zur Ableitung der Polarisierbarkeit beitragen, so erhielte man für die Doppel- und Dreifachbindungen den doppelten bzw. dreifachen Wert der Einfachbindung. Aus den experimentellen Ergebnissen und aus den berechneten Werten sieht man aber, daß die Elektronen in den π -Orbitalen einen weit geringeren Beitrag zur Ableitung der Polarisierbarkeit leisten als die Elektronen in den σ -Orbitalen. Das Inkrement zur Ableitung der Polarisierbarkeit ist beim Übergang von einem σ - zu einem $\sigma + \pi$ -System viel kleiner als beim Übergang von einem $\sigma + \pi$ - zu einem $\sigma + 2\pi$ -System. Offensichtlich wird das zusätzlich in den Bindungs-

bereich einbezogene Elektronenpaar so eingebaut, daß es von einem äußeren Feld wirksam abgeschirmt ist und ein gegenüber dem ursprünglichen $\sigma + \pi$ -System stabileres $\sigma + 2\pi$ -System entsteht. So könnte man möglicherweise erklären, warum Acetylene im Vergleich zu Alkenen langsamer mit Elektrophilen reagieren. Was die mechanische Kopplung zwischen den C—H- und den C—C-Bindungen betrifft, so hängt die Intensität der C—C-Normalschwingungen hauptsächlich von der Auslenkung der Kohlenstoffatome ab. Die an diesen Normalschwingungen beteiligten C—H-Bindungen haben nur geringen, oft vernachlässigbar kleinen Einfluß auf die Intensität der C—C-Normalschwingungen. Hingegen sind an den C—H-Normalschwingungen nicht nur die C—H-Bindungen, sondern auch die C—C-Bindungen beteiligt. Die Intensität der C—H-Schwingungen wird also durch die Veränderungen des C—C-Abstandes in beträchtlichem Maß beeinflusst. Diesen Einfluß erkennt man aus der — wenn auch geringen — Abweichung der beobachteten Ableitungen der Polarisierbarkeiten der C—H-Bindung zu kleineren als den berechneten Werten, wenn man die Reihe Äthan \rightarrow Äthylen \rightarrow Acetylen betrachtet. Der Amplitudenbeitrag der C—C-Gruppierung zur C—H-Schwingung ist zwar relativ klein, der Beitrag zur Intensität der C—H-Normalschwingung jedoch ziemlich groß.

Chantry und *Plane*⁴⁸ haben die Intensitäten für Acetonitril im flüssigen Zustand gemessen. Die berechneten und die experimentellen Werte für die Ableitungen der Polarisierbarkeit stimmen im Falle der C—H-Bindung gut überein, für die C—N-Bindung besteht eine teilweise Übereinstimmung, für die C—C-Bindung keine. Der niedrige Wert für die C—C-Bindung geht möglicherweise auf residuelle Einflüsse des Brechungsindex und auf den Effekt eines inneren Feldes zurück. Das stimmt mit den Vorstellungen *Chantry* und *Plane*⁶ überein, daß die Ableitung der Polarisierbarkeit mit zunehmenden s-Charakter der Kohlenstoffhybride abnimmt. Eine ähnliche Beobachtung machte man an der C \equiv C-Bindung des Diacetylen⁴⁸. Beim Neopentan herrscht gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und den für die C—H-Bindung berechneten Wert, für die C—C-Bindung ist der berechnete Wert etwas größer. Die experimentellen Werte, die von *Waters* und *Woodward*⁵⁰ für die C—C-, Si—C-, Ge—C-, Sn—C- und Pb—C-Bindungen in den entsprechenden Tetramethylverbindungen angegeben wurden, sind äußerst zweifelhaft, da die Werte für diese Bindungen ungewöhnlich klein sind, wenn man auch versuchte, dies durch die verstärkten Beiträge von Änderungen der Polarisierbarkeit durch die Streckung der Bindungen zu erklären. So liegt zum Beispiel der von *Waters* und *Woodward*⁵⁰ angegebene Wert für die C—C-Bindung im Neopentan bei 0,239 Å², *Taylor* und *Woodward*⁴⁹ geben dafür einen Wert von 1,206 Å² an.

Betrachtet man die Tetrahalogenide des Kohlenstoffs, Siliciums, Germaniums und Zinns, so findet man, daß der berechnete Wert für die Ableitung der Polarisierbarkeit für die C—F-Bindung im CF_4 etwas kleiner als der experimentelle Wert ist. Obwohl die Messungen an Flüssigkeiten durchgeführt wurden, stimmen die berechneten Werte bei den in Tab. 1 angegebenen Tetrahalogeniden angenähert mit den experimentellen überein. Ausnahmen bilden das TiCl_4 und das TiBr_4 , bei denen die experimentellen Werte erheblich höher sind als die berechneten. Auf Grund ihrer Meßergebnisse für die Tetrahalogenide XY_4 der IV A-Gruppe schlugen *Woodward* und *Long*⁴ eine einfache empirische Regel vor. Nach dieser Regel ist die Ableitung der Polarisierbarkeit dem Produkt aus a) der Summe der Ordnungszahlen von X und Y und b) dem prozentuellen Anteil des kovalenten Charakters der X—Y-Bindung proportional. Letzteren erhält man nach *Pauling*²⁰ aus den Elektro negativitäten zu

$$\delta \alpha / \delta R = C \sigma (Z_x + Z_y)$$

C ist eine Konstante, σ der kovalente Anteil der Bindung nach *Pauling*, Z_x die Ordnungszahl des Elements der Gruppe IV A und Z_y die des Ligandenatoms.

Die von uns aus dem Deltafunktionspotentialmodell abgeleitete Beziehung [Gl. (10)] und die vorhin genannte Beziehung stimmen in zwei Punkten auffallend überein. In beiden Fällen besteht eine ausgeprägte Abhängigkeit vom Gleichgewichtskernabstand R , da $(Z_x + Z_y)$ mit wachsendem R zunimmt, und in beiden Fällen tritt der kovalente Bindungscharakter nach *Pauling* als Multiplikationsfaktor auf. Der Grund, weshalb die experimentellen und die berechneten Werte beim TiCl_4 und TiBr_4 nicht übereinstimmen, bleibt unklar. Diese Moleküle gehorchen nicht der von *Woodward* und *Long*⁴ vorgeschlagenen empirischen Regel. Da beim GeCl_4 die Intensität relativ zu der des CCl_4 gemessen wurde, paßten *Long* und *Plane*⁵¹ den Wert so an, daß er mit dem Wert für das CBr_4 in Einklang steht. NH_3 zeigt keine gute Übereinstimmung, bei H_2S hingegen stimmen experimentelle und berechnete Werte gut überein. Für das Carbonat- und das Nitration nahmen wir die Bindungsordnung mit $4/3$ an, für Phosphat, Chlorat, Bromat und Iodat mit 1. Die berechneten und die experimentellen Werte stimmen hier annähernd überein. Für das Sulfat-, Perchlorat- und Periodation errechneten wir die Bindungsordnung aus den experimentell aus den Ramanintensitäten ermittelten Werten für die Ableitung der Polarisierbarkeit. Für Chlorat-, Bromat- und Iodation wurden aus den experimentellen Werten die Bindungsordnungen 0,91, 0,78 bzw. 1,00 errechnet. Obwohl die berechneten Werte für die Bindungsordnungen gut mit den von *Chantry* und *Plane*⁶ angegebenen Werten übereinstimmen, liegen sie

doch beträchtlich unter jenen, die *Wagner*⁷² auf Grund seiner ausführlichen *MO*-Berechnungen vorhersagte. Aus den für die Bindungsordnung berechneten Werten kann man schließen, daß im Chlorat- und Iodation näherungsweise eine π -Bindung vorliegt, daß hingegen beim Bromation der Anteil der Mehrfachbindung nur verschwindend klein ist. Weiters kann man schließen, daß beim Perchlorat- und Periodation der π -Bindungscharakter beträchtlich zunimmt. Das Perbromation existiert nicht, da die Bromorbitale hier nicht — wie beim Bromation — befähigt sind, in ausreichendem Maße an einer Doppelbindung teilzuhaben, um die formale Ladung am Bromatom herabzusetzen. Da der experimentelle Wert für die Ableitung der Polarisierbarkeit beim CN^- -Ion⁶ sehr klein ist, liegt die Vermutung nahe, daß der für die Bindungsordnung berechnete Wert zu hoch ist. Auf Grund der errechneten Bindungsordnungen scheinen Zink und Cadmium Komplexe mit der gleichen Bindungsordnung zu bilden. Auch bei Quecksilber und Gallium dürften die Bindungen einander gleich, aber wesentlich stärker sein. Für diese Halogenide ist kein Vergleich möglich, da keine experimentellen oder theoretischen Werte für die Bindungsordnungen zur Verfügung stehen. Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung zeigen jedoch, daß mit Hilfe des Deltafunktionspotentialmodells eine grobe, aber doch quantitative Abschätzung des kovalenten Charakters der Bindungen in Metallkomplexen möglich ist.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit lassen folgende Aussagen zu: In allen Berechnungen wurde für die Ableitung der Polarisierbarkeit positives Vorzeichen angenommen. Die für die Ableitung der Polarisierbarkeit gemessenen Werte sind nur in folgenden Fällen unzuverlässig:

a) Wenn im elektronischen Grundzustand Knickschwingungen auftreten. Dann ist nämlich die Näherung $\delta \alpha / \delta \Theta = 0$ nur sehr schlecht erfüllt.

b) Wenn im elektronischen Grundzustand mehr als eine Streck-schwingung auftritt, da dann die Unschärfe der Normalkoordinaten zunimmt.

c) Wenn die Messungen an Flüssigkeiten durchgeführt werden, da dann intermolekulare Wechselwirkungen auftreten. Die Werte für die Ableitung der Polarisierbarkeit sind nur dann zuverlässig, wenn die Messungen in der Gasphase an zweiatomigen Molekülen oder mehratomigen höherer Symmetrie mit nur *einer* völlig symmetrischen Streck-schwingung im elektronischen Grundzustand durchgeführt werden. Wie im Falle der Bindungspolarisierbarkeiten lassen sich die Werte für die Ableitungen der Polarisierbarkeit im allgemeinen nur dann ungeachtet der molekularen Konfiguration der beiden verschiedenen Systeme von einem molekularen System auf ein anderes übertragen, wenn die Kernabstände in

beiden Systemen nahezu identisch sind. Obwohl die Ableitung der Polarisierbarkeit von der dritten Potenz des Kernabstandes abhängt, bietet das Deltafunktionspotentialmodell eine einfache Möglichkeit, die wichtigsten Eigenschaften einer chemischen Bindung zu untersuchen, wie z. B. Hybridisierung, ionischer Charakter, formale Ladung und Bindungsordnung. Die allgemein zu beobachtende Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Werten der Ableitungen der Polarisierbarkeit ist neben den in den vorhergehenden Kapiteln behandelten Ergebnissen für die Molekül- und Bindungspolarisierbarkeiten ein weiterer Beweis, daß das Deltafunktionspotentialmodell ein einfaches, vernünftiges quantenmechanisches Modell darstellt, das unter den verschiedenen bisher entwickelten quantenmechanischen Modellen seinen Platz finden wird.

Literatur

- ¹ G. Placzek, Handbuch der Radiologie **6**, 205 (1934).
- ² G. Placzek, Handbuch der Radiologie **6**, 366 (1934).
- ³ P. Krishnamurti, Indian J. Phys. **5**, 113 (1930).
- ⁴ L. A. Woodward und D. A. Long, Trans. Faraday Soc. **45**, 1131 (1949).
- ⁵ T. Yoshino und H. J. Bernstein, Spectrochim. Acta **14**, 127 (1959).
- ⁶ G. W. Chantry und R. A. Plane, J. Chem. Physics **32**, 319 (1960); **34**, 1268 (1961).
- ⁷ D. A. Long, Proc. Roy. Soc. A **217**, 203 (1953).
- ⁸ H. J. Bernstein und T. Yoshino, Paper read at the Institute of Petroleum Hydrocarbon Group Conference on Molecular Spectroscopy, London, February (1958).
- ⁹ K. Rüdénberg und R. G. Parr, J. Chem. Phys. **19**, 1268 (1951).
- ¹⁰ K. Rüdénberg und C. W. Scherr, J. Chem. Phys. **21**, 1565 (1953).
- ¹¹ A. A. Frost, J. Chem. Phys. **22**, 1613 (1954); **23**, 985 (1955); **25**, 1150 (1956).
- ¹² A. A. Frost und F. A. Leland, J. Chem. Phys. **25**, 1154 (1956).
- ¹³ E. R. Lippincott, J. Chem. Phys. **23**, 603 (1955); **26**, 1678 (1957).
- ¹⁴ E. R. Lippincott und M. O. Dayhoff, Spectrochim. Acta **16**, 807 (1960).
- ¹⁵ E. R. Lippincott und J. M. Stutman, J. Phys. Chem. **68**, 2926 (1964).
- ¹⁶ E. R. Lippincott, G. Nagarajan und J. M. Stutman, J. Phys. Chem. **70**, 78 (1966).
- ¹⁷ F. R. Goss, Proc. Leeds Phil. Lit. Soc., Sci. Sect. **3**, 23 (1936).
- ¹⁸ C. H. D. Clark, Proc. Leeds Phil. Lit. Soc., Sci. Sect. **3**, 208 (1936).
- ¹⁹ K. G. Denbigh, Trans. Faraday Soc. **36**, 936 (1940).
- ²⁰ L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond. Ithaca, N.Y.: Cornell University Press. 1960.
- ²¹ G. M. Barrow, J. Chem. Phys. **26**, 558 (1957).
- ²² I. M. Mills, H. W. Thompson und R. L. Williams, Proc. Roy. Soc. A **218**, 29 (1953).
- ²³ H. W. Thompson, R. L. Williams und H. J. Callomon, Spectrochim. Acta **5**, 313 (1952).
- ²⁴ B. P. Stoicheff, Canad. J. Phys. **32**, 630 (1954).
- ²⁵ M. Tinkham und M. W. P. Strandberg, Phys. Rev. **97**, 951 (1955).
- ²⁶ O. R. Gilliam, C. M. Johnson und W. Gordy, Phys. Rev. **78**, 140 (1950).

- ²⁷ G. Herzberg und L. Herzberg, *J. Opt. Soc. Amer.* **43**, 1037 (1953).
- ²⁸ S. N. Gosh, R. Trambarulo und W. Gordy, *J. Chem. Phys.* **20**, 605 (1952).
- ²⁹ E. K. Plyler und W. S. Benedict, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **49**, 1 (1952).
- ³⁰ A. Almenningen und O. Bastiansen, *Acta Chem. Scand.* **9**, 815 (1955).
- ³¹ B. D. Saksena, *J. Chem. Phys.* **20**, 95 (1952).
- ³² T. Feldman, J. Romanko und H. L. Welsh, *Canad. J. Phys.* **33**, 138 (1955).
- ³³ C. C. Costain, *J. Chem. Phys.* **29**, 864 (1958).
- ³⁴ L. Pauling und L. O. Brockway, *J. Amer. Chem. Soc.* **59**, 1223 (1937).
- ³⁵ W. F. Sheehan, Jr., und V. Schomaker, *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 3956 (1952).
- ³⁶ L. O. Brockway und H. O. Jenkins, *J. Amer. Chem. Soc.* **58**, 2036 (1936).
- ³⁷ C. G. Thornton, University Microfilms, Ann Arbor, Michigan, Publ. Nr. 7746; Dissertation Abstr. **14**, 604 (1954).
- ³⁸ L. S. Bartell, L. O. Brockway und R. H. Schwendeman, *J. Chem. Phys.* **23**, 1854 (1955).
- ³⁹ M. Iwasaki, A. Kotera, A. Tatematsu und K. Yamasaki, *J. Chem. Soc. Japan.* **69**, 104 (1948).
- ⁴⁰ L. Pauling und L. O. Brockway, *J. Amer. Chem. Soc.* **57**, 2684 (1935).
- ⁴¹ M. W. Lister und L. E. Sutton, *Trans. Faraday Soc.* **37**, 393 (1941).
- ⁴² C. Finbak, O. Hassel und O. Olaussen, *Tidsskr. Kjemi Bergvesen* **3**, 13 (1943).
- ⁴³ M. T. Weiss und M. W. P. Strandberg, *Phys. Rev.* **83**, 567 (1951).
- ⁴⁴ G. R. Bird und C. H. Townes, *Phys. Rev.* **94**, 1203 (1954).
- ⁴⁵ E. J. Stansbury, M. F. Crawford und H. L. Welsh, *Canad. J. Phys.* **31**, 954 (1953).
- ⁴⁶ T. Yoshino und H. J. Bernstein, *J. Mol. Spectrosc.* **2**, 213, 241 (1958).
- ⁴⁷ H. L. Welsh, M. F. Crawford und G. D. Scott, *J. Chem. Phys.* **16**, 97 (1948).
- ⁴⁸ G. W. Chantry und R. A. Plane, *J. Chem. Phys.* **35**, 1027 (1961).
- ⁴⁹ K. A. Taylor und L. A. Woodward, *Proc. Roy. Soc. A* **264**, 558 (1962).
- ⁵⁰ D. N. Waters und L. A. Woodward, *Proc. Roy. Soc. A* **246**, 119 (1958).
- ⁵¹ M. P. Hanson, quoted by T. V. Long II und R. A. Plane, *J. Chem. Phys.* **43**, 457 (1965).
- ⁵² D. A. Long, D. C. Milner und A. G. Thomas, *Proc. Roy. Soc. A* **237**, 197 (1956).
- ⁵³ N. Elliott, *J. Amer. Chem. Soc.* **59**, 1390 (1937).
- ⁵⁴ J. R. C. Duke und F. J. Llewellyn, *Acta Cryst.* **3**, 305 (1950).
- ⁵⁵ J. P. Smith, W. E. Brown und J. R. Lehr, *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 2728 (1955).
- ⁵⁶ I. Nitta, K. Sakurai und Y. Tomie, *Acta Cryst.* **4**, 289 (1951).
- ⁵⁷ F. S. Lee und G. B. Carpenter, *J. Phys. Chem.* **63**, 279 (1959).
- ⁵⁸ E. A. Hazlewood, *Z. Krist.* **98**, 439 (1938).
- ⁵⁹ R. G. Dickinson und E. A. Goodhue, *J. Amer. Chem. Soc.* **43**, 2045 (1921).
- ⁶⁰ W. H. Zachariasen, *Z. Krist.* **71**, 517 (1930).
- ⁶¹ L. Helmholz, *J. Amer. Chem. Soc.* **61**, 1544 (1939).
- ⁶² C. H. MacGillavry und C. L. Panthaleon Van Ect, *Rec. trav. chim. Pays-bas* **62**, 729 (1943).
- ⁶³ L. E. Sutton, *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*, Special Publ. Nr. 11, The Chemical Society, London: 1958.

- ⁶⁴ *B. Brehler*, *Z. Krist.* **114**, 66 (1960).
⁶⁵ *B. Morosin* und *E. C. Lingafelter*, *Acta Cryst.* **12**, 744 (1959).
⁶⁶ *F. Debot*, *Physica* **21**, 605 (1955).
⁶⁷ *W. B. Pearson*, *Structural Reports* **40**, 255 (1956).
⁶⁸ *P. A. Akishin*, *V. A. Naumov* und *V. M. Tatevskii*, *Soviet Physics Crystallogr.* **4**, 174 (1959).
⁶⁹ *R. A. Plane*, Reported at the VIIIth International Conference on Coordination Chemistry, Vienna, Austria (1964).
⁷⁰ *N. Müller* und *D. E. Pritchard*, *J. Chem. Phys.* **31**, 1471 (1959).
⁷¹ *H. W. Schrötter* und *H. J. Bernstein*, *J. Mol. Spectrosc.* **12**, 1 (1964).
⁷² *E. L. Wagner*, *J. Chem. Phys.* **37**, 751 (1962).