

*Relatio*

**Bindungsverhältnisse und Elektronenverteilung im Trijodid-Anion  $J_3^-$   
im Modell der freien Elektronen\***

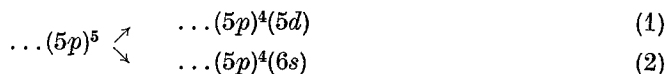
HANS MÜLLER

Institut für Physikalische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena  
(Direktor: Prof. Dr. H. DUNKEN)

Eingegangen am 22. August/7. Oktober 1966

Das ursprünglich zur Behandlung homonuklearer zweiatomiger Moleküle vorgeschlagene dreidimensionale Modell der freien Elektronen (FEM) [2, 12] konnte später mit ähnlichem Erfolg sowohl auf mehratomige lineare ( $H_3^+$ ,  $H_3$ ,  $H_4$  [9],  $C_k$  ( $k = 3, 4, 5, \dots$ ) [10],  $N_3^-$  [11]) als auch auf zyklische Systeme ( $S_k$  ( $k = 3, 4, 5, \dots$ ) [14]) angewendet werden. Die vorliegende Mitteilung dehnt diese Überlegungen auf das linear-symmetrische  $J_3^-$ -Ion [3, 6, 7] aus, das den Schlüssel zum Verständnis der Bindungsverhältnisse in einer Reihe von Edelgasverbindungen bietet.

$J_3^-$  ist insofern ein besonders interessantes Dreizentren-System und geeignet, Bindungsmodelle zu testen, da sowohl  $J_2$  als auch  $J^-$  — aus denen man sich das Trijodid-Anion aufgebaut denken kann — nach der konventionellen Auffassung komplette Oktetts besitzen, so daß man gewöhnlich die Beschreibung der im  $J_3^-$  zusätzlich auftretenden Bindung — wenn man krasse ionische Bindungsformulierungen vermeiden will — durch folgende Promotionen



im Bilde der Hybridisierung durchführt. Diese Hinzuziehung eines höheren Orbitals erfordert aber beim Übergang (2) bereits 156 kcal/mol [5] im Vergleich zu einem Gewinn an Bindungsenergie  $2J \rightarrow J_2$  von nur 35,6 kcal/mol [4]; die andere Möglichkeit ist noch ungünstiger, so daß also hier das bekannte Problem der hohen Promotionsenergien auftritt.

Nun besteht aber im FEM die Möglichkeit, die Bindungsverhältnisse im Trijodid-Anion ohne Verwendung höherer Orbitale, nur unter Benutzung der FE-AO's, die die Konfiguration  $(5s)^2(5p)^5$  charakterisieren [8], mit Rücksicht auf alle 22 Valenzelektronen zu beschreiben.

**Bestimmung der Bindungsenergie**

Die Berechnung der Einelektronenenergien  $E_{lpn}$  erfolgt im FEM nach Gl. (3) [10]

\* Auszugsweise vorgetragen auf der Chemiedozententagung in Potsdam, 5. bis 8. Juli 1965 [13].

$$E_{lpn}^{J_3^-} = \frac{\hbar^2}{8m} \cdot \frac{1}{4r_J^2} \cdot m_{lpn}(3) \quad \begin{array}{l} l = 0, 1, 2, \dots \\ p = 1, 2, 3, \dots \\ n = 1, 2, 3, \dots \end{array} \quad (3)$$

wobei  $r_J = 1,33 \text{ \AA}$  [ $I$ ] der kovalente Bindungsradius des Jod-Atoms und  $m_{lpn}(3)$  aus der FE-Theorie folgende Ausdrücke in den Quantenzahlen  $l, p, n$  sind, die

man in Tab. 1 findet. Abb. 1 zeigt die relative Lage der acht tiefsten Valenzelektronenzustände in Einheiten von  $\left[ \frac{\hbar^2}{8m} \cdot \frac{1}{4r_J^2} \right]$ , die mit Rücksicht auf die Entartungsverhältnisse zur Unterbringung der vorhandenen 22 Valenzelektronen benötigt werden. Tab. 1 enthält außerdem die entsprechenden  $m_{lpn}(k)$ -Werte des Jod-Moleküls ( $k = 2$ ) und des Jod-Atoms ( $k = 1$ ). Mittels dieser Daten lassen sich die Energieumsätze folgender Reaktionen abschätzen:



Die Energiebilanz der Gl. (4) führt auf die Dissoziationsenergie von  $J_2$  und liefert 33,5 kcal/mol im Vergleich zum experimentellen Wert von 35,6 kcal/mol [4], während die Anlagerung eines  $J^-$ -Ions an eine  $J_2$ -Molekül nach (5) einen Energiegewinn von 17,4 kcal/mol bringt, so daß auf eine Bindung im Trijodid-Anion eine Energie von 25,5 kcal/mol entfällt. Die folgende Diskussion der Eigenfunktionen  $\Psi_{lpn}(q, \varphi, z)$  wird zur Klärung der Bindungsverhältnisse beitragen.

### Diskussion der Ladungsverteilung

Das FE-Molekülvolumen läßt sich in sieben gleichlange Teile parzellieren, die den Atomen  $A_1, A_2, A_3$ , den Bindungen  $B_{1-2}, B_{2-3}$  und den Moleküleenden  $R_1, R_3$  entsprechen. Die korrespondierenden Elektronendichten der FE-MO's, die den Grundzustand von  $J_3^-$

$$J_3^- [RRR(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^4(3\sigma_g)^2(2\pi_u)^4] \uparrow \sum \quad (6)$$

(R = Jod-Atomrumpf)

aufbauen, finden sich in Tab. 2. Demnach sind  $\Psi_{011}(1\sigma_g)$ ,  $\Psi_{\pm 111}(1\pi_u)$ ,  $\Psi_{014}(2\sigma_u)$  als bindend,  $\Psi_{013}(2\sigma_g)$ ,  $\Psi_{\pm 113}(2\pi_u)$  als antibindend und  $\Psi_{012}(1\sigma_u)$ ,  $\Psi_{\pm 112}(1\pi_g)$ ,  $\Psi_{015}(3\sigma_g)$  als nichtbindend zu betrachten.

Zusammenfassend kann also festgestellt werden, daß  $J_3^-$  durch schwache  $\sigma$ -Bindung zusammengehalten wird.

Tabelle 1. Zur Berechnung der Orbitalenergien

$lpn$	011	012	013	014	111	112	015	113
$m_{lpn}(3)$	1,124	1,368	1,776	2,348	2,727	2,972	3,083	3,380
$m_{lpn}(2)$	1,202	1,682	2,482	<i>u</i>	2,805	3,285	<i>u</i>	<i>u</i>
$m_{lpn}(1)$	1,486	2,820	<i>u</i>	<i>u</i>	3,089	<i>u</i>	<i>u</i>	<i>u</i>

(*u* = unbesetztes Orbital)

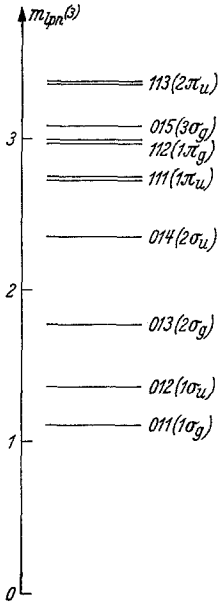


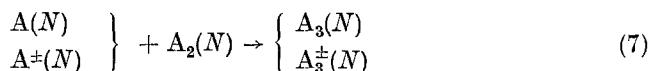
Abb. 1. Die tiefsten besetzten Zustände des Valenzelektronen-Termschemas von  $J_3^-$  (Dublekts sind als zwei eng benachbarte Niveaus gezeichnet)

Tabelle 2. *Populationsanalyse*

$n$	Sym.	$pop_n V(A_{1,3})$	$pop_n V(A_2)$	$pop_n V(B_{1-2,2-3})$	$pop_n V(R_{1,3})$
1	$(\sigma, 2\pi)$	0,224	0,562	0,458	0,037
2	$(\sigma, 2\pi)$	0,510	0,037	0,341	0,131
3	$(\sigma, 2\pi)$	0,415	0,493	0,099	0,240
4	$(\sigma)$	0,189	0,131	0,426	0,320
5	$(\sigma)$	0,196	0,385	0,263	0,348
gesamt		3,832	3,792	3,382	1,892
$\sigma$				1,586	
$\pi$				1,796	

**Beziehungen zu anderen gleichkernigen Dreizentrensystemen ( $D_{\infty h}$ )**

Auf Grund der benutzten individuellen Energieeinheit  $\left[ \frac{\hbar^2}{8m} \cdot \frac{1}{4r_3^2} \right]$  besitzt das Valenzelektronen-Energiediagramm der Abb. 1 allgemeine Gültigkeit auch für andere gleichkernige Dreizentrensysteme der Symmetrie  $D_{\infty h}$ , deren  $1 \sum^-$ -Grundzustände nach der verallgemeinerten Reaktion



(A = Atom aus der  $N$ -ten Hauptgruppe des PSE)

mit Hilfe der Tab. 1 aufgebaut werden können. Denkt man sich von  $J_3^-$  sechs Valenzelektronen weggenommen, so sollte wieder ein stabiles System  $[A_3^-(V)]$  resultieren, das jetzt aber wegen des unbesetzten  $2\pi_u$ -Zustandes Doppelbindungen vom Typ  $\sigma\pi$  besitzen müßte; als Beispiel einer solchen Verbindung ist das 16 Valenzelektronen enthaltende Azid-Anion zu werten [11]. Entfernt man des weiteren vier Valenzelektronen, so ist wieder ein System  $[A_3(IV)]$  mit stabilen  $1 \sum^-$ -Grundzustand zu erwarten, und zwar mit analogen Bindungen wie in  $N_3^-$ , da durch Entleerung des  $1\pi_g$ -Zustandes lediglich zwei einsame Elektronenpaare beseitigt wurden. Beispiele für solche zwölf Valenzelektronen enthaltenden Moleküle sind  $C_3$  [10] und  $Si_3, Ge_3, Sn_3$ . Die Reduktion auf ein 6-Elektronensystem führt schließlich nach Aussage des FEM's zu einem instabilen Molekül und für die benachbarten  $1 \sum^-$ -Grundzustände  $[A_3^+(III), A_3^-(I)]$  sind wohl keine Beispiele bekannt, obwohl eine geringe Stabilität zu erwarten wäre. Erst das Zweielektronensystem  $[A_3^+(I)]$  findet im  $H_3^+$  [9] wieder Realisierung. Das erste ( $H_3^+$ ) und das letzte Molekül dieser Serie ( $J_3^-$ ) zeigen also bezüglich der schwachen  $\sigma$ -Bindungen gewisse Analogien (vgl. auch [17]). Tab. 3 enthält für die genannten Dreizentren-Systeme die berechneten Werte der Energie pro Bindung. (Ausgelassen wurde bis jetzt das ebenfalls als stabiles neutrales Molekül zu erwartende 18-Elektronensystem  $[A_3(VI)]$  vom Bindungstyp  $\sigma\pi$ ; als Beispiel könnte man  $O_3, S_3$  [14] ansehen, obwohl hier eine nichtlineare Struktur vorliegt).

Tabelle 3. *Energien der Bindungen A-A in kcal/mol*

$A_3, A_3^\pm$	$H_2^+$	$C_3$	$Si_3$	$Ge_3$	$Sn_3$	$N_3^-$	$(O_3)$	$(S_3)$	$J_3^-$
$E(A-A)$	64	127	55	51	38	176	(177)	(90)	26

### Die 3c-4e-Bindung

Kehrt man zum Grundzustand von  $J_3^-$  [Gl. (6)] zurück und beachtet die Tatsache, daß von den 22 Valenzelektronen effektiv nur 2 bis 4 Elektronen für die Aufrechterhaltung der J-J-Bindung sorgen (da sich die weiter oben besprochenen bindenden und lockernden Zustände zum großen Teil kompensieren), dann sollten sich unter Einbeziehung nur dieser Elektronen die Bindungsverhältnisse im Trijodid-Anion wesentlich einfacher beschreiben lassen.

Bereits 1951 hat PIMENTEL [16] im LCAO-MO-Modell durch Linearkombination von drei  $5p_\sigma$ -Orbitalen und Berücksichtigung von lediglich vier Elektronen die Bindungsverhältnisse im  $J_3^-$ -Ion erfolgreich in diesem neu entwickelten Bild der Drei-Zentren-Vier-Elektronen-Bindung (3c-4e) beschrieben. Während sich nach

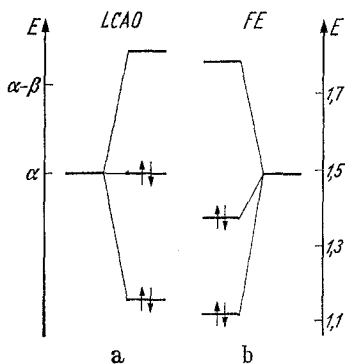


Abb. 2. Energien der Dreizentren-Zustände des  $J_3^-$ -Ions, bezogen auf die Energie des isolierten AO's; a) im LCAO-Modell nach [16], b) im FEM (in Einheiten von  $[\frac{\hbar^2}{8m} \cdot \frac{1}{4r_0^2}]$ )

PIMENTEL [16] zwei der vier betrachteten Elektronen im untersten bindenden MO unterbringen lassen, müssen bereits die beiden anderen das nichtbindende MO besetzen (vgl. Abb. 2a). Erst durch die Diskussion der Ladungsverteilung in diesem Zustand macht es der Autor wahrscheinlich, daß auch der formal nicht bindende Zustand etwas zur Stabilität des Systems beiträgt. Dabei hat man sich die übrigen 18 Valenzelektronen in nichtbindenden  $5p_\pi$ - und  $5s$ -Orbitalen untergebracht zu denken, wobei der Verzicht auf die  $\pi$ -Orbitale mit der relativ geringen Überlappung begründet wird.

Beschreibt man deswegen die Bindungsverhältnisse im  $J_3^-$  anhand von vier Elektronen und Dreizentren-FE-MO's [15], die man unter Berücksichtigung von je einem FE-AO pro Atom erhält, so ergeben sich die in Abb. 2b dargestellten energetischen Verhältnisse. Man erkennt, daß hier auch der erste angeregte Dreizentren-Zustand tatsächlich einen gewissen Beitrag zur Stabilität des Trijodid-Anions leistet. Für die Energie pro J-J-Bindung liefert die Dreizentren-FE-Rechnung 24,3 kcal/mol im Vergleich zu dem obigen Wert von 25,5 kcal/mol unter Berücksichtigung von allen 22 Valenzelektronen. Diese Übereinstimmung ist sehr erfreulich und spricht für das Konzept der 3c-4e-Bindung, das sich zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse bei einigen der neuen Edelgasverbindungen bereits bewährt hat.

Herrn Prof. Dr. H. DUNKEN bin ich für sein stetes Interesse und die rege Anteilnahme an diesen Modellrechnungen sowie für die kritische Durchsicht des Manuskriptes zu großem Dank verpflichtet.

### Literatur

- [1] COULSON, C. A.: Valence. S. 180. Oxford: Clarendon Press 1959.
- [2] DUNKEN, H., u. H. MÜLLER: Z. Chem. 2, 25 (1962).
- [3] HAVINGA, E. E., and E. H. WIEBENGA: Acta crystallogr. 11, 733 (1958).
- [4] HERZBERG, G.: Molecular spectra and molecular structure, I. Spectra of diatomic molecules, S. 540. New York: van Nostrand 1950.

- [5] LANDOLT-BÖRNSTEIN: I. Bd., 1. Teil: Atome-Ionen, S. 176. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1950.
- [6] MOONEY, R. C. L.: *Physic. Rev.* **53**, 851 (1938).
- [7] —, und J. C. SLATER: *Acta crystallogr.* **12**, 187 (1959).
- [8] MÜLLER, H.: *Z. Chem.* **2**, 380 (1962).
- [9] — *Z. Chem.* **3**, 311 (1963).
- [10] — *Z. Chem.* **3**, 369 (1963).
- [11] — *Z. Naturforsch.* **19b**, 867 (1964).
- [12] —, u. H. DUNKEN: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **3**, 97 (1965).
- [13] — *Angew. Chem.* **77**, 918 (1965); *internat. Edit.* **4**, 882 (1965).
- [14] —, and H. HEEGN: *Acta chim. Acad. Sci. Hung.* (Im Druck).
- [15] — *Z. Chem.* (Im Druck).
- [16] PIMENTEL, G. C.: *J. chem. Physics* **19**, 446 (1951).
- [17] SLATER, J.: *Acta crystallogr.* **12**, 197 (1959).

Dr. HANS MÜLLER  
Institut für Physikalische Chemie  
Friedrich-Schiller-Universität  
× 69 Jena, Lessingstraße 10