

$^4He$  phase boundary<sup>13</sup>; 3. Emission of electrons trapped in vortex lines of rotating superfluid helium<sup>14</sup>. These experiments are presently being performed. A comparison of the results for the barriers  $\Phi_b$  and their curvatures  $V_c''$  would be quite interesting, since these quantities are determined by mechanisms taking place few Ångström below the surface. Such further work should also throw some light on the physical process by which the electrons escape from the bubble state into the vapor phase. The full extent to which this method can be used to study the free surfaces of dielectric liquids, however, is not yet obvious.

### Acknowledgements

We acknowledge the contribution of C. PROBST to part of the steady state measurements. We also thank K. DRANSFELD, H. SCHMIDT, and D. STAUFFER for valuable discussions, and the Zentralinstitut für Tieftemperaturforschung der Bayerischen Akademie der Wissenschaften for their hospitality. The Deutsche Forschungsgemeinschaft supported this work and a visit to München by one of us (G. W. R.).

<sup>13</sup> M. KUCHNIR, P. R. ROACH, and J. B. KETTERSON, *J. Low Temp. Phys.* **3**, 183 [1970].

<sup>14</sup> W. SCHOEPE and K. DRANSFELD, *Phys. Letters* **29 A**, 165 [1969].

## Quantenchemische Untersuchungen an Acetylen, Tetrachloroaluminat(III)-ion und Lithiumtetrachloroaluminat(III)

P. DROSSBACH

Physikalisch-chemisches und elektrochemisches Institut der Technischen Universität München

und H. HOFF

Max-Planck-Institut für Metallforschung, Institut für Metallkunde

(Z. Naturforsch. **26 a**, 1397—1406 [1971]; eingegangen am 31. März 1971)

Die Moleküle bzw. Ionen  $C_2H_2$ ,  $AlCl_4^-$  und  $LiAlCl_4$  wurden unter Berücksichtigung aller ihrer Elektronen nach dem SCF-MO-LC-LCGO-Verfahren berechnet. Orbitalenergien, Besetzungsarten, Orbitalschwerpunkte und Dipolmomente wurden mitgeteilt. Die Röntgen-Terme werden im Vergleich zu den freien Atomen durch die chemische Bindung in den Molekülen nicht nur abgesenkt, sondern können durch die Elektronenwechselwirkung auch angehoben werden. Die Entladung eines Ions bei gleichzeitigem Übergang mehrerer Elektronen wird diskutiert.

### 1. Das Acetylenmolekül

In früheren Arbeiten<sup>1</sup> wurde zur Charakterisierung der Bindungsverhältnisse in einigen Molekülen zusätzlich zu den Orbitalenergien und Elektronendichten auch die Lage der Orbitalschwerpunkte herangezogen. Von Interesse war es, nun zu untersuchen, wie bei symmetrischen Molekülen mit dem Dipolmoment null die Schwerpunkte der einzelnen Orbitale sich so zusammensetzen, daß der Gesamtschwerpunkt von Kernen und Elektronen zusammenfällt. Es wurde daher die von PREUSS und Mitarbeitern<sup>2</sup> schon durchgeführte Rechnung des Acetylens jetzt unter zusätzlicher Berechnung der Orbitalschwerpunkte wiederholt.

Die Resultate sind in der folgenden Tab. 1 mitgeteilt. Die Besetzungsarten mit *s*- bzw. *p*-Funk-

tionen wurden in der in der Chemie üblichen Weise bildlich dargestellt. Die Koordinaten auf der *z*-Achse waren:

Kern	H <sub>1</sub>	H <sub>2</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>
<i>z</i> -Koordinate	— 2,100	4,407	0,0	2,307

Gerechnet wurde mit je 3 Gauß-Funktionen für die H-Atome, je 5 für die C-Atome und 16 Gauß-Gruppen zur Beschreibung der *p*-Funktionen.

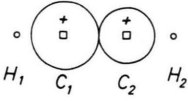
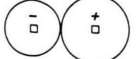
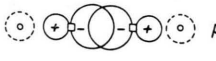

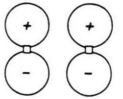
Die Schwerpunkte der Orbitale 3 bis 6 fallen genau in das Symmetriezentrum des Moleküls. Die Schwerpunkte der Orbitale 1 und 2 liegen links bzw. rechts vom Symmetriezentrum; beide zusammen vereinigen sich jedoch im Symmetriezentrum. Dieser Tatsache, daß bei symmetrischen Molekülen oder Ionen die Schwerpunkte zweier oder mehrerer

<sup>1</sup> P. DROSSBACH u. P. SCHMITTINGER, *Z. Naturforsch.* **25 a**, 833, 834, 1269 [1970].

<sup>2</sup> Arbeitsbericht der Gruppe Quantenchemie, Max-Planck-Institut f. Phys. u. Astrophys., München, Nr. 5.



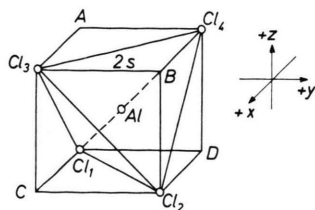
Tab. 1.

Orbital Nr.	Besetzung	Orbital- Schwer- punkt	Energie (at. Einh.)
1.	 $s\sigma$	0,969	-11,2512
2.	 $s\sigma$	1,338	-11,2484
3.	 $p\sigma$	1,153	- 1,01788
4.	 $p\sigma$	1,153	- 0,7333
5.	 $\pi$	1,153	- 0,3853
u. 6.	Gesamtenergie Elektronenenergie Ionisierungsenergie	- 76,5756 at. Einh. -100,7712 at. Einh. - 0,3853 at. Einh. (-10,4848 eV)	

Orbitale sich so ergänzen, daß erst der gemeinsame Schwerpunkt in das Symmetriezentrum fällt, werden wir bei dem  $\text{AlCl}_4^-$ -Ion wieder begegnen.

## 2. Das $\text{AlCl}_4^-$ -Ion

Geschmolzene Salzgemische aus  $\text{AlCl}_3$  und Alkalichlorid finden als Katalysatoren in der organischen Synthese<sup>3</sup> und als Grundlektrolyt in der Elektrometallurgie<sup>4</sup> verbreitete Verwendung. In der Nähe der äquimolaren Zusammensetzung ist das Aluminium fast ausschließlich als  $\text{AlCl}_4^-$ -Ion vorhanden. Es war daher für uns von großem Interesse zu

Abb. 1. Anordnung des  $\text{AlCl}_4^-$  im Würfel.

wissen, wie die Bindungsverhältnisse und Verteilung der Elektronen in einem solchen Komplexion nach den SCF-LCGO-Rechnungen sind.

Das Ion wurde mit allen seinen 82 Elektronen mit 93 Gauß-Funktionen, darunter 59 Gauß-Gruppen, gerechnet. In der Abb. 1 ist die Anordnung der 5 Atome im Würfel der Kantenlänge  $2s$  aufgezeichnet. Die Koordinaten der Kerne waren die folgenden:

Nr.	Koordinaten			Ladung
	$x$	$y$	$z$	
1	-2,262	-2,262	-2,262	17,0
2	2,262	2,262	-2,262	17,0
3	2,262	-2,262	2,262	17,0
4	-2,262	2,262	2,262	17,0
5	0	0	0	13,0

In der Abb. 2a ist die Anordnung der zum Aluminium gerichteten  $p_\sigma$ - und der senkrecht dazu stehenden  $\pi_y$ -Gruppen an den Chloratomen 1 und 2 am Schnitt  $\text{A-B-Cl}_2\text{-Cl}_1$  dargestellt. In der Abb. 2b sind die senkrecht zu  $p_\sigma$  und  $\pi_y$  stehenden  $\pi_x$ -Gruppen der Chloratome 1 und 2 in der Würfel- fläche  $\text{Cl}_1\text{-D-Cl}_2\text{-C}$  aufgezeichnet.

Die Exponenten  $\eta$  der Gauß-Funktionen  $\left(\frac{2\eta}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\eta(r-R)^2}$  waren die folgenden:

	am Chloratom	am Aluminiumatom
	0,305	0,150
	4,100	2,400
	40,600	23,700
	159,000	92,000
	940,000	450,000
	p-Gruppen am Cl	
Norm. Faktor	Abstand jeder Gauss- funktion vom Zentrum	$\eta$
11,0491	0,006	19,000
4,2064	0,035	3,900
4,0005	0,115	0,400
1,9235	0,071	7,200
2,0003	0,184	0,330
	p-Gruppen am Al	
1,7039	0,150	4,200
3,6714	0,300	0,210

Es wurden an jedem Atom je drei aufeinander senkrecht stehende p-Gruppen mit verschiedenen  $\eta$ -Werten zur Beschreibung von 2p- bzw. 3p-Zuständen angesetzt.

<sup>3</sup> J. F. NORRIS u. A. J. KLEMKA, J. Amer. Chem. Soc. **62**, 1432 [1940].

<sup>4</sup> MOORE, MORREY u. VOILAND, J. Phys. Chem. **67**, 744 [1963].

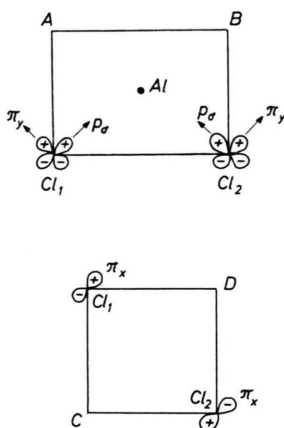


Abb. 2. Anordnung der p- und  $\pi$ -Orbitale in Schnitten des Würfels.

Zur Bestimmung des Gleichgewichtsabstandes des  $AlCl_4^-$ -Ions wurden 4 Rechnungen mit  $s$  in at.Einh. von 2,492, 2,292, 2,262 und 2,092 durchgeführt. Das Energieminimum mit  $-2012,315$  at.Einh. liegt bei  $s = 2,25$ . Für den theoretisch berechneten Abstand  $R$  (Cl—Al) ergeben sich somit  $2,06 \text{ \AA}$ . Aus Röntgen-Untersuchungen am  $NaAlCl_4$  bei Raumtemperatur wurden  $2,13 \text{ \AA}$  ermittelt.

In der folgenden Tab. 2 sind für  $s = 2,262$  die Besetzungsarten der Orbitale mit Koeffizienten  $c_n \geq 0,1$  aus  $\psi = c_1 \chi_1 + c_2 \chi_2 + \dots$  und die Energien der 41 Orbitale verzeichnet. Starke bis sehr starke Besetzungsarten wurden durch Fettdruck hervorgehoben. Bei den Indizes für die Cl-Atome wurden nur die Ziffern 1 bis 4 verwendet. Am Al besetzte Funktionen erhielten den Index „Al“.

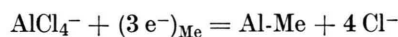
Die Tabelle zeigt, daß die Orbitale innerhalb der Trennungslinien energetisch zusammengehören. Die irreduziblen Darstellungen A, E und T der Gruppe  $T_d$  sind an den Energien deutlich erkennbar. Die Gesamtenergie betrug bei  $s = 2,262$  in at.Einh.  $-2012,31125$ , die Elektronenenergie  $-2508,96869$ .

In Tab. 3 sind die Orbitalschwerpunkte mit den gleichen Trennungslinien der Tab. 3 aufgezeichnet.

Innerhalb der Trennungslinien ergänzen sich die Orbitalschwerpunkte so, daß der gemeinsame Schwerpunkt nach  $\sum x = 0$ ,  $\sum y = 0$ ,  $\sum z = 0$  in das Symmetriezentrum des Ions fällt.

In der Elektrochemie wird immer wieder die Frage diskutiert, inwieweit in geschmolzenen Salzen bei der Reduktion von Kationen an der Elektrode

ein Mehrelektronenschritt möglich ist. SENDEROFF und MELLORS<sup>5</sup> glauben bei der Gewinnung von Niob aus geschmolzenen Fluoriden einen 3-Elektronenschritt nachweisen zu können. Elektrodenkinetische Untersuchungen über die Abscheidung von Aluminium aus  $AlCl_3$ -Alkalichloridschmelzen<sup>6</sup> nach der Bruttoformel

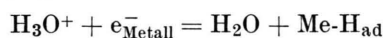


sprechen ebenfalls für einen 3-Elektronenschritt.

Quantenchemische Absolutrechnungen an Molekülen und Ionen erlauben die Elektronenverteilung und die Verschiebung der Ladungsschwerpunkte der einzelnen Orbitale bei einer Kernbewegung zu ermitteln. Eine Entladung des Aluminiums gemäß obiger Bruttoformel würde die Berücksichtigung der 5 Kerne und 82 Elektronen des  $AlCl_4^-$  sowie zusätzliche Kerne und Elektronen des Metalls Me für jede Konstellation der beweglichen Kerne des Ions im Feld der Elektrode erfordern.

Auch bei einer adiabatischen Bewegung der Cl-Kerne und des Al-Kernes senkrecht zur Elektrode ist der Umfang an Rechnungen noch sehr groß.

Aus unserer obigen Berechnung der Elektronenverteilung des  $AlCl_4^-$  ohne Feld und aus der früheren Untersuchung<sup>7</sup> über den vereinfachten Reduktionsvorgang



sowie aus ersten Rechnungen eines kleinen Metallgitters<sup>8</sup> können wir jedoch qualitativ einen möglichen Entladungsvorgang überblicken. Die Kernanordnung für die Entladung des  $H_3O^+$  ist in der Abb. 3 dargestellt. Das  $H_3O^+$ -Ion befindet sich im Abstand  $R$  vom  $Li^-$ , während sich der Kern  $H_3$  als Folge einer Schwingung mit zunehmendem Abstand  $D$  vom Sauerstoffkern dem Li-Kern nähert. Für die festen Abstände  $R$  von 10 bzw. 8 bzw. 6 at.Einh. wurde jeweils eine Variation von  $D$  durchgeführt.

Die Größe der Koeffizienten  $c_1$  bis  $c_n$  in

$$\psi = c_1 \chi_1 + c_2 \chi_2 + c_3 \chi_3 + \dots$$

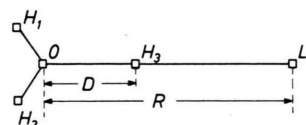


Abb. 3. Anordnung des Systems  $H_2O-H-Li$ .

<sup>5</sup> S. SENDEROFF u. G. W. MELLORS, J. Electrochem. Soc. **113**, 66 [1966].

<sup>6</sup> K. SCHULZE u. H. HOFF, Electrochim. Acta, im Druck.

<sup>7</sup> P. DROSSBACH u. P. SCHMITTINGER, Z. Naturforsch. **25 a** 837 [1970].

<sup>8</sup> dto. 839.

Tab. 2.

Orbital Nr.	Besetzung	Energie (at. Einh.)
1	$+s_1 + s_2 + s_3 + s_4$	(1s $\sigma$ Cl) - 105,60097
2	$+s_1 + s_2 - s_3 - s_4$	- 105,60092
3	$s_1 - s_2 - s_3 + s_4$	- 105,60083
4	$-s_1 + s_2 - s_3 + s_4$	- 105,60078
5	$-s_{A1}$	(1s Al) - 58,71244
6	$-s_1 - s_2 - s_3 - s_4$	(2s $\sigma$ Cl) - 10,63948
7	$-s_1 - s_2 - s_3 + s_4$	- 10,63860
8	$+s_1 - s_2 + s_3$	- 10,63856
9	$-s_1 + s_2 + s_3 + s_4$	- 10,63850
10	$-p_{\sigma 1} - p_{\sigma 2} - p_{\sigma 3} - p_{\sigma 4}$	(2p $\sigma$ Cl) - 7,68490
11	$-p_{\sigma 1} - p_{\sigma 2} - p_{\sigma 3} + p_{\sigma 4}$	- 7,68463
12	$-p_{\sigma 1} + p_{\sigma 2} - p_{\sigma 3}$	- 7,68462
13	$+p_{\sigma 1} - p_{\sigma 3} - p_{\sigma 4}$	- 7,68458
14	$\pi_{x1} - \pi_{x2} - \pi_{y3} + \pi_{y4}$	(2p $\pi$ Cl) - 5,57498
15	$\pi_{x3} - \pi_{x4} - \pi_{y1} + \pi_{y2}$	- 5,57497
16	$\pi_{y1} + \pi_{y2} - \pi_{y3} - \pi_{y4}$	- 5,57481
17	$-\pi_{x1} - \pi_{x2} + \pi_{x3} + \pi_{x4}$	- 5,57290
18	$\pi_{x3} - \pi_{x4} + \pi_{y1} - \pi_{y2}$	- 5,57282
19	$\pi_{x1} - \pi_{x2} + \pi_{y3} - \pi_{y4}$	- 5,57280
20	$-\pi_{x1} - \pi_{x2} - \pi_{x3} - \pi_{x4}$	- 5,57159
21	$-\pi_{y1} - \pi_{y2} - \pi_{y3} - \pi_{y4}$	- 5,57145
22	$-s_{A1}$	(2s Al) - 4,82755
23	$(p_x + p_y)_{A1}$	(2p Al) - 1,85334
24	$(p_x - p_y)_{A1}$	- 1,85330
25	$(-p_z)_{A1}$	- 1,85313
26	$(s_1 + s_2 + s_3 + s_4) + s_{A1}$	(3s Al) - 0,96116
27	$s_2 + s_3 - s_4$	- 0,92174
28	$-s_2 + s_3 + s_4 - (p_z)_{A1}$	(3s Cl) - 0,92166
29	$-s_1 + s_2 + s_3 + s_4$	- 0,92164
30	$+s_1 + s_2 + s_3 + s_4$	(3s Cl) - 0,41605
31	$(s_1 - s_2 - s_3 + s_4) + (p_{\sigma 1} - p_{\sigma 2} - p_{\sigma 3} - p_{\sigma 4}) + (-\pi_{x1} + \pi_{x2} + \pi_{x3} - \pi_{x4}) - (p_2)_{A1}$	(3p Cl) - 0,26566
32	$(-p_{\sigma 1} + p_{\sigma 2} - p_{\sigma 3} + p_{\sigma 4}) + (-\pi_{x1} + \pi_{x2} - \pi_{x3} + \pi_{x4}) + (p_y)_{A1}$	- 0,26565
33	$(-p_{\sigma 1} + p_{\sigma 2} - p_{\sigma 3} - p_{\sigma 4}) + (\pi_{y1} + \pi_{y2} - \pi_{y3} - \pi_{y4}) - (p_z)_{A1}$	- 0,26563
34	$p_{\sigma 1} + p_{\sigma 2} - p_{\sigma 3} - p_{\sigma 4} + \pi_{y1} + \pi_{y2} - \pi_{y3} - \pi_{y4}$	(3p Cl) - 0,15000
35	$-p_{\sigma 1} + p_{\sigma 2} + p_{\sigma 3} - p_{\sigma 4} - \pi_{x1} + \pi_{x2} + \pi_{x3} - \pi_{x4} - \pi_{y1} + \pi_{y2} + \pi_{y3} + \pi_{y4}$	- 0,14964
36	$-p_{\sigma 1} + p_{\sigma 2} - p_{\sigma 3} + p_{\sigma 4} + \pi_{x1} - \pi_{x2} + \pi_{x3} - \pi_{x4} - \pi_{y1} + \pi_{y2} - \pi_{y3} + \pi_{y4}$	- 0,14964
37	$\pi_{y1} + \pi_{y2} + \pi_{y3} + \pi_{y4}$	(3p $\pi$ Cl) - 0,14655
38	$-\pi_{x1} - \pi_{x2} - \pi_{x3} - \pi_{x4}$	- 0,14654
39	$-\pi_{x1} - \pi_{x2} + \pi_{x3} + \pi_{x4}$	(3p $\pi$ Cl) - 0,12061
40	$\pi_{x3} - \pi_{x4} + \pi_{y1} - \pi_{y2}$	- 0,12031
41	$-\pi_{x1} + \pi_{x2} - \pi_{y3} + \pi_{y4}$	- 0,12030

ist ein Maß für die Besetzungen der Gauß-Funktionen  $\chi$  an dem jeweiligen Kern im betrachteten Orbital. Anhand der Koeffizientenmatrix und der Orbitalschwerpunkte der Elektronen konnte die Anordnung und Verschiebung der Elektronenwolke bei Variation von  $D$  verfolgt werden.

Für  $R = 10$  und drei verschiedene Abstände  $D$  sind die größeren Koeffizienten der Koeffizientenmatrix der letzten Orbitale mit  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Spin in Tab. 4 aufgezeichnet.

Für das Gesamtsystem aller 5 Kerne und 14 Elektronen existieren zwei stabile Zustände (Energie-minima) bei  $D = 2,50$  vor der Entladung und bei  $D = 6,50$  nach der Entladung. Wie die Tab. 4 zeigt, liegen bei allen 5 Kernen *endliche* Koeffizienten vor, so daß diese Orbitale der äußeren Elektronen schon am Ausgangszustand *alle* 5 Kerne umfassen. Das den stabilen Endzustand der Entladung bei  $D = 6,50$  herbeiführende 7. Elektron mit  $\beta$ -Spin ist also schon beim stabilen Ausgangszustand bei



Tab. 3.

Orbital Nr.	Schwerpunktkoordinaten			Resultierende $\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	
1	-1,344	1,633	0,991	2,196
2	0,930	0,645	0,0075	1,160
3	1,293	-1,3075	1,776	2,557
4	-0,913	-0,9695	-2,3745	2,723
5	0,0	0,0	0,0	0,0 (1s Al)
6	-0,091	0,2935	0,634	0,7045
7	-0,441	0,278	2,2885	2,3475
8	1,8765	1,1685	-0,857	2,3705
9	-1,3445	-1,240	-2,0655	3,017
10	0,184	0,454	-0,3675	0,6125
11	0,2085	-0,2745	-1,7625	1,7955
12	-0,3985	-0,2255	0,2875	0,541
13	0,006	0,046	1,842	1,8425
14	0,0	-0,023	0,5625	0,563
15	-0,025	-0,017	-0,567	0,5675
16	0,044	-0,0035	0,006	0,008
17	-0,0045	-0,0485	-0,048	0,068
18	0,0115	0,510	1,383	1,384
19	-0,023	-0,0045	-1,379	1,3795
20	0,010	0,0325	0,048	0,0585
22	0,0	0,0	0,0	0,0 (2s Al)
23	0,0	0,0	0,0155	0,0155
24	0,0	0,0	-0,0155	0,0155
25	0,0	0,0	0,0	0,0
26	0,0	0,0	0,0095	0,0095
27	-0,634	0,604	2,311	2,4715
28	1,8415	0,8635	-0,4215	2,4915
29	-1,1665	-1,4705	-1,899	2,670
30	0,0	0,0	0,0	0,0 (3s Al)
31	0,105	0,0395	-1,361	1,3655
32	-0,0785	0,209	1,3625	1,3805
33	-0,0265	-0,248	-0,0015	0,2495
34	-0,006	-0,015	-0,0045	0,0165
35	0,006	0,012	0,818	0,8185
36	-0,0035	-0,003	-0,819	0,8195
37	0,0	0,0	0,0	0,0
38	0,0	0,0	0,0	0,0
39	-0,0295	-0,0365	0,0	0,0015
40	-0,004	0,0085	-1,238	1,238
41	0,0355	0,0315	1,2385	1,2395

$D = 2,50$  bei allen 5 Kernen und damit auch schon bei dem im Sinne der Gl. (2) bzw. der Abb. 3 zu entladenden Proton  $H_3$ .

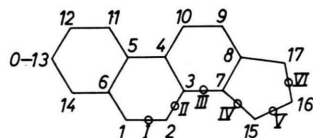
Die Voraussetzung zur Bildung von delokalisierten Orbitalen  $\psi_I$  des Ions und  $\psi_M$  des Metalls sind nach den Regeln der Quantenmechanik<sup>9</sup>:

(a) die Überlappungsintegrale  $\int \psi_I \psi_M d\tau$  der beiden Funktionen  $\psi_I$  und  $\psi_M$  müssen endlich sein,

(b) die Energiewerte von  $\psi_I$  und  $\psi_M$  sollen von gleicher Größenordnung sein,

(c)  $\psi_I$  und  $\psi_M$  müssen die gleiche Symmetrie haben.

Notwendige und hinreichende Bedingung ist (a). Bedingung (c) und (a) laufen konform. Bedingung (a) reicht jedoch weiter, da auch bei Molekülen und Gebieten mit geringer Symmetrie oder ohne jedes Symmetrieelement delokalisierte das ganze Gebiet umfassende Orbitale der äußeren Elektronen auftreten. Charakteristisch ist u.a. die Rechnung an HClO<sup>10</sup>. Auch SCF-Rechnungen von PREUSS (priv. Mitteilung) an dem unsymmetrischen Steroid C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>O mit 44 Atomen, 132 Elektronen, 66 Orbitalen und einer Ausdehnung von rund 20 atomaren Einheiten weisen das ganze Molekül umfassende delokalisierte mit je zwei Elektronen besetzte Orbitale auf.

Steroid C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>OAbb. 4. Projektion des Steroids C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>O in eine Ebene.

Tab. 4

<i>D</i>	Orbital	Koord. des Schwerp.	1s-H <sub>1</sub> , H <sub>2</sub>	2s-O	1s-H <sub>3</sub>	2s-Li
1,80	7β	5,207	0,3225	-0,6480	0,3709	0,6673
	7α	8,908	-0,1344	0,2974	-0,0851	-0,9418
2,625	6α	3,859	-0,3799	0,6432	-0,6160	0,5733
	7β	3,895	-0,4491	0,7561	-0,7340	-0,0667
	7α	7,186	0,2481	-0,4232	0,3922	0,8318
3,20	6α	4,447	-0,2773	0,4562	-0,7079	-0,5310
	7β	2,289	-0,3343	0,5375	-0,8540	-0,0950
	7α	7,748	-0,1908	0,3075	-0,4920	0,8604

<sup>9</sup> Vgl. u.a. C. COULSON, Die Chemische Bindung, Stuttgart 1969, Seite 70.

<sup>10</sup> P. DROSSBACH u. P. SCHMITTINGER, Z. Naturforsch. **25a** 1271 [1970].

In der Abb. 4 ist die Projektion dieses Steroids in eine Ebene dargestellt. Neben einigen anderen Gauß-Funktionen wurden zwischen den C-Atomen Funktionen mit dem  $\eta$ -Wert 0,400 angeordnet. Zwischen den Punkten I bis IV der Abb. 4 ergibt sich dann das folgende Verhalten. Im Abstand I, II von 2,155 at. Einh. ist die Funktion  $(2\eta/\pi)^{3/4} e^{-\eta r^2}$  erst bis auf 16,6% abgesunken. Das gleiche gilt für II—III bzw. III—IV usw., so daß bei der großen Reichweite dieser Gauß-Funktionen ein zunächst bei I befindliches Elektron leicht über II nach III, von dort nach IV usf. gelangen kann, so daß sich schließlich ein das ganze Molekül umfassendes Orbital ausbildet.

Bei der Bedeutung, die die obigen Regeln (a) bis (c) auch für die Beurteilung eines möglichen Entladungsprozesses in der Elektrochemie besitzen, sei im folgenden die quantitative Begründung für den Zusammenhang zwischen Reichweite und Energie im Rahmen der SCF-Rechnungen gebracht.

Im Energieausdruck

$$\epsilon_j = H_{jj} + \sum (2J_{jk} - K_{jk}) \quad \text{bzw.} \quad E_j = \epsilon_j + H_{jj}$$

( $H_{jj}$  = kinetische- und Einelektronenenergie) (Summe = Elektronenwechselwirkungsenergie) ist der Betrag der Elektronenenergie  $\epsilon_j$  bzw.  $E_j$  in der Hauptsache bestimmt durch  $H_{jj}$  und dieses wieder durch die Einzentrenintegrale.

$$G_{1,2} = Z_A \sqrt{\eta_1 + \eta_2} S_{1,2} \frac{\text{erf} \sqrt{z}}{\sqrt{z}}$$

mit  $S_{1,2}$  = Überlappungsintegral,

$C_v$  = Kernkoordinaten,

$$P_x = \frac{x_1 \eta_1 + x_2 \eta_2}{\eta_1 + \eta_2} \quad \text{usf.}$$

$$z = (\eta_1 + \eta_2) \left[ \sum (C_v - P_v)^2 \right].$$

Zu kleinen  $\eta$ -Werten der Gauß-Funktionen  $\left(\frac{2\eta}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\eta(r-R)^2}$  gehören große Reichweiten bei geringen Elektronenenergien, große  $\eta$ -Werte (bei den tiefsten Orbitalen) haben geringe Reichweite, sind meist lokalisiert bei großen Werten der Elektronenenergie.

Zur Veranschaulichung mögen die folgenden Daten aus unserer früheren Rechnung<sup>1</sup> am  $\text{CH}_3\text{Cl}$  dienen:

Orbital Nr.	$\eta_{\text{Cl}}$	$\eta_{\text{C}}$	$R^*$	$\epsilon_j$	$E_j$	Charakter des Orbitals
1.	45,0	—	0,32	— 104,5	— 250,0	lokalisiert
7.	0,21	0,395	4,68	— 1,1	— 13,6	delokalisiert

$R^*$  ist die Entfernung vom Cl-Atom, bei der die betr. am Cl definierte Atomfunktion bis auf 1% abgesunken ist.

Abb. 5 zeigt rein schematisch die Elektronendichte eines ein  $\text{MX}_4$ -Ion und ein Elementargebiet der Elektrode umfassendes großes Orbital der äußeren Elektronen am Ausgangszustand des elektrochemischen Elementarprozesses.

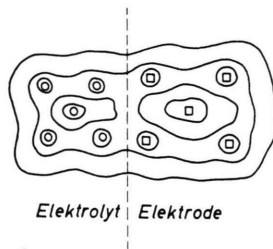


Abb. 5. Schematische Darstellung eines Orbitals, das ein Ion  $\text{MX}_4$  und 4 Kerne in der an den Elektrolyt angrenzenden Elektrode umfaßt.

Bei Ladungs- und Entladungsvorgängen mit Kernbewegungen kann sich der Übergang von einem oder gleichzeitig mehrerer Elektronen aufgrund unserer Resultate so vollziehen, daß die den elektrochemischen Umsatz bewirkenden Elektronen schon beim Ausgangszustand sich mit ihren Orbitalen über das ganze System Ion und Metall erstrecken, so daß im Endzustand alle für den elektrochemischen Vorgang nötigen Elektronen in einem einzigen Durchtrittsvorgang übergegangen sind. Ist z. B. ein zweiwertiges Ion zu bilden oder zu entladen, und liegt für alle Kernbewegungen ein closed-shell-System für Ion + Metall vor, dann werden, da hier alle Orbitale mit zwei Elektronen besetzt sind, beide Elektronen gleichzeitig übergehen. Es ist hier ein gleichzeitiger Übergang von 2 Elektronen wahrscheinlicher als 2 hintereinander ablaufende Einelektronenschritte.

Nach den obigen Rechnungen am  $\text{AlCl}_4^-$  besitzen die drei delokalisierten mit sechs Elektronen

besetzten Orbitale 39,40 und 41 der irreduziblen Darstellung  $T_2$  die gleiche Energie. Ihre Energie unterscheidet sich von den beiden Orbitalen 37 und 38 nur um 6 kcal. Ein Vergleich der Orbitalenergien 39, 40, 41 mit dem berechneten Energiespektrum am Metallgitter<sup>1</sup> zeigt, daß die Bedingung (b) erfüllt wird. Es ist daher die Voraussetzung gegeben, daß drei Orbitale des ionalen Bestandteils der Schmelze bzw. der Doppelschicht mit drei Orbitalen der Atome eines Elementargebietes der Elektrode eine Linearkombination unter Bildung delokalischer

ter Gesamtorbitale eingehen, die nun das Ion und die angrenzenden Kerne der Elektrode umfassen. Die bis jetzt aus quantenchemischen Absolutrechnungen, angewandt auf elektrochemische Probleme, gewonnenen Erkenntnisse lassen einen Einelektronenschritt im Vergleich zum Mehrelektronenschritt nicht mehr als bevorzugt erscheinen. Es wird jetzt auch verständlich, warum wir bei Untersuchungen über die Kinetik der Elektrodenvorgänge bei der Entladung oder Bildung von  $AlCl_4^-$  stets den gleichzeitigen Übergang von 3 Elektronen finden.

Tab. 5

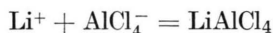
Orbital Nr.	Besetzung	Energie at. Einh.
1	$-1s - 4s$	-105,79840
2	$+1s - 4s$	-105,79819
3	$-2s - 3s$	-105,74875
4	$+2s - 3s$	-105,74867
5	$s_{Al}$	-58,95393
6	$-1s - 4s$	-10,83900
7	$-1s + 4s$	-10,83774
8	$-2s - 3s$	-10,78500
9	$+2s - 3s$	-10,78452
10	$p\sigma_1 + p\sigma_4$	-7,88363
11	$p\sigma_1 - p\sigma_4$	-7,88341
12	$-p\sigma_2 - p\sigma_3$	-7,83082
13	$p\sigma_2 - p\sigma_3$	-7,83069
14	$-\pi x_1 + \pi x_4 - \pi y_1 + \pi y_4$	-5,77452
15	$-\pi x_1 - \pi x_4 - \pi y_1 - \pi y_4$	-5,77380
16	$+\pi x_1 - \pi x_4 - \pi y_1 + \pi y_4$	-5,77340
17	$-\pi x_1 - \pi x_4 + \pi y_1 + \pi y_4$	-5,77135
18	$-\pi x_2 + \pi x_3 + \pi y_2 - \pi y_3$	-5,71985
19	$-\pi x_2 + \pi x_3 - \pi y_2 + \pi y_3$	-5,71894
20	$+\pi x_2 + \pi x_3 + \pi y_2 + \pi y_3$	-5,71888
21	$+\pi x_2 + \pi x_3 - \pi y_2 - \pi y_3$	-5,71771
22	$s_{Al}$	-5,04404
23	$s_{Li}$	-2,60056
24	$-p_x Al$	-2,06940
25	$(p_x - p_z) Al$	-2,06530
26	$(p_y + p_z) Al$	-2,06026
27	$-s_1 - s_2 - s_3 - s_4 - s_{Al}$	-1,15832
28	$-s_1 + s_4$	-1,13020
29	$-s_1 + s_2 + s_3 - s_4 + s_{Al}$	-1,07819
30	$s_2 - s_3$	-1,06169
31	$s_1 + s_2 + s_3 + s_4 - s_{Al} + (p\sigma_1 + p\sigma_2 + p\sigma_3 + p\sigma_4)$	-0,59411
32	$s_1 - s_4 + p\sigma_1 - p\sigma_2 + (p_y + p_z) Al + \pi y_4 - \pi x_4$	-0,46076
33	$s_2 + s_3 - s_{Al} - p\sigma_1 + p\sigma_2 + p\sigma_3 - p\sigma_4 + \pi x_1 + \pi x_4 + \pi y_4 - p_x Al$	-0,43920
34	$-s_2 + s_3 - p\sigma_2 + p\sigma_3 + \pi x_1 - \pi x_4 - \pi y_1 + \pi y_4 + p_y Al - p_z Al$	-0,41285
35	$-p\sigma_1 + p\sigma_2 + p\sigma_3 - p_x - \pi x_4 - \pi y_1 - \pi y_4 - \pi y_4 + (s_{Li})$	-0,36750
36	$-p\sigma_1 + p\sigma_4 + \pi x_2 - \pi x_4 + \pi y_1 - \pi y_4$	-0,34886
37	$p\sigma_1 - p\sigma_3 + \pi x_1 - \pi x_4 - \pi y_1 + \pi y_4$	-0,33718
38	$-\pi x_1 - \pi x_4 + \pi y_1 + (\pi y_2 + \pi y_3) + \pi y_4$	-0,33530
39	$-p\sigma_1 + p\sigma_2 + p\sigma_3 - p\sigma_4 + \pi x_2 + \pi x_3 + \pi y_2 + \pi y_3$	-0,28519
40	$p\sigma_1 - p\sigma_4 + \pi x_1 + \pi x_2 - \pi x_3 - \pi x_4 - \pi y_2 + \pi y_3$	-0,27984
41	$+\pi x_2 + \pi x_3 + \pi y_1 - \pi y_2 - \pi y_3 + \pi y_4$	-0,26572
42	$-\pi x_2 + \pi x_3 + \pi y_1 - \pi y_2 + \pi y_3 - \pi y_4$	-0,26108

3. Das  $\text{LiAlCl}_4$ -Molekül

Das  $\text{LiAlCl}_4$  wurde mit allen seinen 84 Elektronen mit 99 Gauß-Funktionen und 64 Gruppen gerechnet. Die Koordinaten der Kerne waren:

Nr.	Koordinaten			Ladung
	$x$	$y$	$z$	
1	-2,415	-2,200	-2,200	17
2	2,262	2,262	-2,262	17
3	2,262	-2,262	2,262	17
4	-2,415	2,200	2,200	17
5	0	0	0	13
6	-5,660	0	0	3

Gegenüber der Abb. 1 ist die Bezifferung der Chloratome 3 und 4 vertauscht. Die Chloratome befinden sich nicht mehr an den Würfecken, sondern sind etwas ins Innere gerückt. Für das Lithium wurden vier  $s$ -Funktionen und eine  $p$ -Gruppe eingeführt. Die Anordnung der  $p_\sigma$ ,  $\pi_x$  und  $\pi_y$ -Gruppen ist analog denen in Abb. 2a und 2b. Die Gesamtenergie ist -2019,71626, die Elektronenenergie -2556,71661 at.Einh. Mit der Energie -7,2214 für  $\text{Li}^+$  folgen für den Prozeß



-0,1836 at. E. = -115 kcal. Die Stoffe sind hierbei im idealen Gaszustand.

In Tab. 5 sind die Besetzungsarten und die Orbitalenergien des  $\text{LiAlCl}_4$  aufgezeichnet.

Auch hier treten Gruppen, analog wie beim Ion, stark delokalisierte Orbitale geringer Energieunterschiede auf. Das Dipolmoment betrug 4,8364 at.E. = 12,2923 Deb. Die Koordinaten der Ladungsschwerpunkte sind:

$$\begin{aligned} \text{für die Elektronen} \quad x &= -0,2064952 \\ \text{für die Kerne} \quad x &= -0,2640714 \end{aligned}$$

Tabelle 6 enthält die Anteile der Orbitale am Dipolmoment.

Die  $y$ - und  $z$ -Komponenten der Orbitalanteile am Dipolmoment heben sich auf. Den Hauptanteil hat die  $x$ -Komponente des 23. (1s)-Orbitals des Lithiums mit -11,319 at.Einh. Die übrigen Orbitale liefern den Betrag von -6,020 at.Einh. Die halben Werte der Komponente der Orbitaldipolmomente liefern die Schwerpunkte dieser Orbitale.

Beim Ion  $\text{AlCl}_4^-$  und dem Molekül  $\text{LiAlCl}_4$  treten bei den Orbitalen 14 bis 21 Energien  $\varepsilon_j$  auf, die von den  $\varepsilon_j$  der Orbitale 10 bis 13 erheblich abweichen;

Tab. 6.

Orbital Nr.	Resultierende	Dipolmomentkomponenten		
		$x$	$y$	$z$
1	4,976	-4,830	0,848	0,848
2	4,976	-4,830	-0,848	-0,848
3	4,608	4,524	0,620	-0,620
4	4,608	4,524	-0,620	0,620
5	0,0	0,0	0,0	0,0
6	4,903	-4,820	0,610	0,610
7	4,902	-4,826	-0,610	-0,610
8	4,577	4,517	-0,520	0,520
9	4,577	4,518	0,520	-0,520
10	5,030	-4,834	0,982	0,982
11	5,030	-4,834	-0,982	-0,982
12	4,630	4,529	0,680	-0,680
13	4,630	4,529	-0,680	0,680
14	4,825	-4,825	-0,021	-0,021
15	4,820	-4,820	0,019	0,019
16	4,828	-4,828	-0,013	-0,013
17	4,829	-4,829	0,014	0,014
18	4,520	4,520	0,013	-0,013
19	4,666	4,522	0,813	-0,813
20	4,657	4,516	-0,805	0,804
21	4,523	4,523	-0,021	0,021
22	0,009	-0,009	0	0
23	11,319	-11,319	0	0 (1s Li)
24	0,010	-0,010	0	0
25	0,060	-0,060	0	0
26	0,056	0,056	0	0
27	4,030	-4,030	0,020	0,021
28	4,719	-4,719	-0,019	-0,019
29	3,508	3,508	-0,012	0,010
30	4,216	4,216	0,011	-0,011
31	1,621	-1,621		
32	4,368	-4,368		
33	0,606	0,606		
34	2,377	2,377		
35	3,931	-3,931		
36	4,376	-4,376		
37	2,512	-2,512		
38	4,568	-4,568		
39	4,210	4,210		
40	3,743	3,743		
41	4,262	4,262		
42	4,260	4,260		

statt 7,88 nur 5,77 at.Einh. Da diese Energien nach Koopmans annähernd den Röntgen-Termen entsprechen, können die Werte von 5,77 at.Einh. nur daher rühren, daß hier die Elektronenwechselwirkungen erheblich größer geworden sind.

Die  $\varepsilon_j$  sind gegeben mit

$$\varepsilon_j = H_{jj} + \sum (2J_{jk} - K_{jk}).$$

Die  $H_{jj}$  enthalten die kinetische und die Ein-Elektronenenergie, während der zweite Term in Klammern von der Elektronenwechselwirkung her-

rührt. Von DROSSBACH<sup>11</sup> war anhand numerischer Rechnungen und Aufweisung aller Werte der dabei auftretenden Integrale gezeigt worden, daß  $H_{jj}$  stark negativ ist und erst die Elektronenwechselwirkung die Energie wieder auf die Höhe der Röntgen-Terme anhebt. Wenn nun hier bei den Orbitalen 14 bis 21 der Wert von  $\epsilon_j$  um 0,21 at. Einh. höher liegt, so kann dies nur daher rühren, daß infolge stärkerer Durchdringung der Elektronenwolken die Zweielektronenenergie sehr stark angestiegen ist. In Übereinstimmung damit liegen bei AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup> und bei LiAlCl<sub>4</sub> die Schwerpunkte der Orbitale 14 bis 21 dichter beieinander als die Schwerpunkte der Orbitale 10 bis 13. Wir stoßen hier zum ersten Male auf die Tatsache, daß beim Zusammenhang von Röntgen-Spektren und chemischer Bindung einige Röntgen-Terme als Folge der chemischen Bindung nicht absinken, sondern ansteigen.

Für die 2s-Koopmans-Energien (Röntgen-Terme) des Aluminiums erhielten wir als Funktion der halben Kantenlänge  $s$  des umschriebenen Würfels die folgenden Werte:

$s$	AlCl <sub>4</sub> <sup>-</sup> $\epsilon_j$		LiAlCl <sub>4</sub>
2,492	-4,888	symmetr. Tetraeder	-5,042
2,292	-4,827	verzerrt. Tetraeder	-5,044
2,262	-4,804		
2,092	-4,824		

Beim AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup> sind die tiefsten Orbitale 1 bis 4 Linearkombinationen der Atomorbitale entsprechend den irreduziblen Darstellungen der Tetraedergruppe T<sub>d</sub>. Diese Tatsache, die bei allen SCF-Rechnungen bei hochsymmetrischen Molekülen zu beobachten ist, ist wohl auch physikalisch sinnvoll. Bei allen diesen hochsymmetrischen Molekülen ist das Kraftfeld der mit hohen Ladungen behafteten Kerne ebenfalls hochsymmetrisch. Die Kerne werden für die Elektronen wegen der Symmetrie des Feldes ununterscheidbar, und sie bewegen sich jetzt auch bei den tiefsten Orbitalen um die Kerne entsprechend den irreduziblen Darstellungen der Gruppe des betreffenden symmetrischen Moleküls.

Den Einfluß des Lithiums im LiAlCl<sub>4</sub> sieht man deutlich an den  $\epsilon_j$  von Orbital 1 und 2 im Vergleich zu Orbital 3 und 4 — entsprechend bei 6|7 bzw.

8|9 und 10|11 bzw. 12|13. Hier liegen die Chloratome 1 und 4 erheblich näher am Li als die Chloratome 2 und 3, so daß nach der obigen Formel für  $\epsilon_j$  die  $\epsilon_j$  an Cl<sub>1</sub> und Cl<sub>4</sub> tiefer liegen müssen als an Cl<sub>2</sub> und Cl<sub>3</sub>.

Der Einfluß des Lithiums macht sich bei allen Orbitalen des LiAlCl<sub>4</sub> bemerkbar, deren  $\epsilon_j$  allgemein tiefer liegen als die entsprechenden des AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup>.

In den Abb. 6 bis 9 sind die Dichten der Orbitale 27, 28 und 31 und die Gesamtdichten des Moleküls LiAlCl<sub>4</sub> aufgezeichnet. Das Wort „Dichte“ steht hier für „Elektronendichteverteilungsfunktion“.

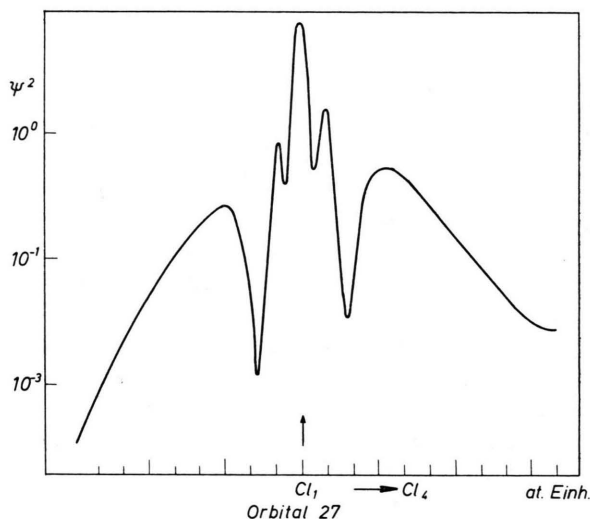


Abb. 6. Elektronendichte am Cl<sub>1</sub> des 27. Orbitals von LiAlCl<sub>4</sub>.

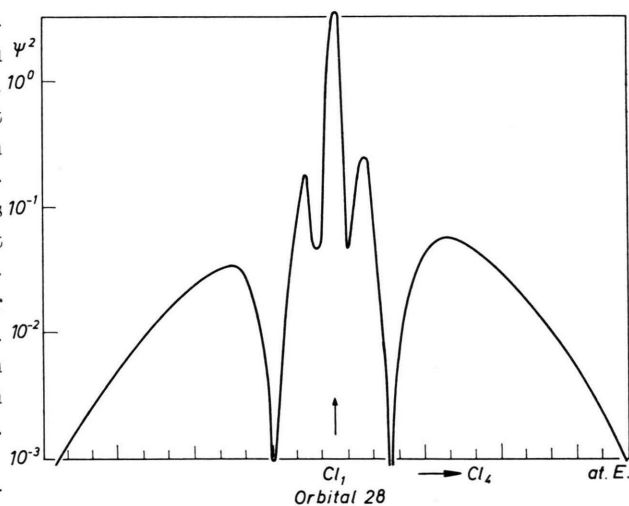


Abb. 7. Elektronendichte am Cl<sub>1</sub> des 28. Orbitals von LiAlCl<sub>4</sub>.

<sup>11</sup> P. DROSSBACH, „Röntgenspektren und chemische Bindung“ in Arbeitsbericht Nr. 9 der Gruppe Quantenchemie am Max-Planck-Institut für Physik und Astrophysik, München.



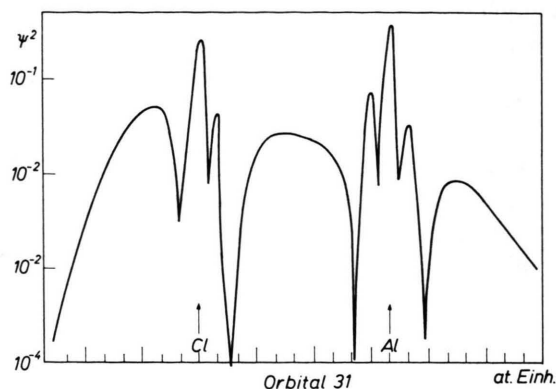


Abb. 8. Elektronendichte zwischen  $Cl_1$  und Al im 31. Orbital des  $LiAlCl_4$ .

Die 3s-Atomfunktionen der vier Chloratome und des Aluminiumatoms werden im Molekül von 10 Elektronen in den 5 Orbitalen 27 bis 31 mit 3s-Charakter besetzt. Charakteristisch für 3s-Orbitale ist das Auftreten zweier Knoten, die in den Abbildungen 6, 7 und 8 als starkes Absinken der Dichte bemerkbar sind. Deutlich ist das starke Ansteigen der Dichte zwischen  $Cl_1$  und  $Cl_4$  in Abb. 6 und 7 und zwischen  $Cl_1$  und Al in Abb. 8; die Bindung ist in diesen Orbitalen stark kovalent. Auch die Gesamtdichte der Abb. 9 in einer Ebene, die das Li,  $Cl_1$ ,  $Cl_4$  und Al-Atom enthält, läßt starke Anteile kovalenter Bindung erkennen.

Die als halbe Werte der Orbitaldipolmomente ermittelbaren Orbital Schwerpunkte zeigen, daß 6 Orbitale mit 12 Elektronen dem Al, 1 Orbital mit zwei Elektronen dem Li und 35 Orbitale mit 70 Elektro-

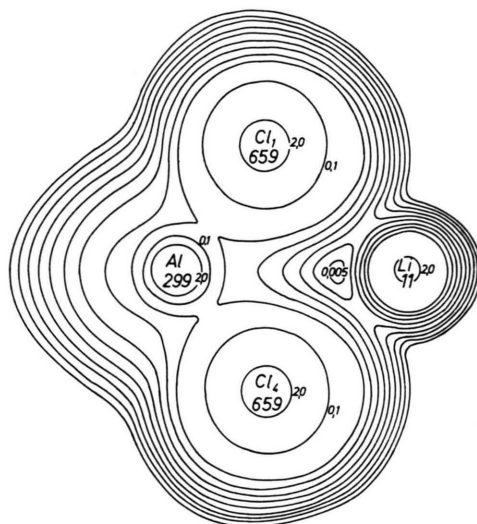


Abb. 9. Gesamtelektronendichte des  $LiAlCl_4$  in einer Ebene mit den Atomen Li,  $Cl_1$ ,  $Cl_4$  und Al.

Linie von außen nach innen Nr.	Dichte	Linie Nr.	Dichte
1	0,001	6	0,013
2	0,002	7	0,020
3	0,003	8	0,032
4	0,005	9	0,051
5	0,008		

nen den 4 Cl in erster Näherung zugeordnet werden können entsprechend einem formalen  $Li^+Al^+(Cl_4)^{2-}$ .

Zu danken haben wir Herrn H. PREUSS für die Überlassung von Rechenzeit.