

# Das $\nu_1/\nu_3$ -Frequenzen-Verhältnis bei tetraedrischen Oxoanionen der Hauptgruppenelemente und die Schwingungseigenschaften von Xenon-Tetroxid

ENRIQUE J. BARAN

Cátedra de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias Exactas  
Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Argentinien

(Z. Naturforsch. 27 a, 1000—1004 [1972]; eingegangen am 24. Januar 1972)

*The  $\nu_1/\nu_3$  Frequency Ratio in Tetrahedral Oxoanions of The Main Group Elements  
and the Vibrational Properties of Xenon Tetroxide*

In an earlier work we have theoretically derived and explained certain rules relating the  $\nu_1/\nu_3$  frequency ratio of tetrahedral oxoanions of the transition metals with some basic properties of the anions. It is now demonstrated that these rules are also valid for oxoanions of the main group elements of the periodic system. Applying these and other relations it was possible to predict the value of the symmetric stretching frequency  $\nu_1(A_1)$  of xenon tetroxide. Some vibrational properties of  $\text{XeO}_4$  (force constants, mean amplitudes of vibration, the Coriolis coupling constant and the bond order) are also calculated and compared with those of related species.

## I. Über das $\nu_1/\nu_3$ -Frequenzen-Verhältnis bei tetraedrischen Oxoanionen der Hauptgruppenelemente

Vor einiger Zeit haben wir verschiedene allgemeine Regeln formuliert, mit denen man den Wert des  $\nu_1/\nu_3$  Frequenzen-Verhältnisses bei tetraedrischen Chalkogenoanionen der Übergangselemente bestimmen kann. Diese Regeln wurden auch theoretisch interpretiert<sup>1</sup>. Sie geben Zusammenhänge zwischen der relativen Lage der symmetrischen  $\nu_1(A_1)$ -, der antisymmetrischen  $\nu_3(F_2)$ -Valenzschwingung und einigen fundamentalen Eigenschaften der Anionen. Wir wollen sie hier nochmals zusammenfassen:

1. Für Ionen, die der gleichen Gruppe des Periodensystems angehören und die gleiche Ladung besitzen, wächst das  $\nu_1/\nu_3$ -Verhältnis mit zunehmender Masse des Zentralatoms.
2. Für ein gegebenes Zentralatom steigt das  $\nu_1/\nu_3$ -Verhältnis mit der Zunahme der totalen Ladung des Anions.
3. Im Falle von isoelektronischen Anionen, bei denen die Masse des Zentralatoms ungefähr konstant bleibt, steigt  $\nu_1/\nu_3$  auch mit zunehmender Ladung des Anions.
4. Das  $\nu_1/\nu_3$ -Verhältnis bleibt ungefähr konstant, wenn man Ionen der gleichen Periode mit gleicher Ladung und annähernd gleicher Masse vergleicht.

Reprint requests to Dr. E. J. BARAN, Facultad de Ciencias Exactas, Calle 47 Esq 115, La Plata, Argentina.

5. Bei Chalkogenoanionen des Typs  $\text{XY}_4^{n-}$  ( $\text{X} = \text{Metallatom}; \text{Y} = \text{O, S oder Se}$ ) sinkt der Wert des  $\nu_1/\nu_3$ -Verhältnisses mit der Abnahme des  $M_{\text{X}}/M_{\text{Y}}$ -Massenverhältnisses.

Für den speziellen Fall von  $\text{T}_d$ -Oxoanionen mit  $d^0$ -Elektronenkonfiguration haben KREBS und MÜLLER<sup>2</sup> schon früher ähnliche Zusammenhänge gefunden. Auch GRIFFITH<sup>3</sup> hat auf gewisse Beziehungen zwischen  $\nu_1/\nu_3$  und der Masse bzw. Oxidationszahl des Zentralatoms bei verschiedenen Oxoanionen hingewiesen, jedoch seine Beobachtungen nicht näher begründet.

Nun lag es nahe, solche Regeln auch bei Oxoanionen der Hauptgruppenelemente zu erwarten. Da aber bei den Hauptgruppenelementen die Vielfältigkeit an Oxidationsstufen, die die Übergangselemente charakterisiert, nicht vorhanden ist, können bei diesen Ionen nur einige der oben erörterten Regeln Anwendung finden.

Tab. 1.  $\nu_1/\nu_3$ -Frequenzen-Verhältnis für Chalkogenoanionen der Hauptgruppenelemente.

Anion	$\nu_1/\nu_3$	Literatur
$\text{PO}_4^{3-}$	0,92	4
$\text{AsO}_4^{3-}$	1,00	4
$\text{SO}_4^{2-}$	0,89	4
$\text{SeO}_4^{2-}$	0,96	4
$\text{ClO}_4^-$	0,83	4
$\text{BrO}_4^-$	0,90	5, 6
$\text{IO}_4^-$	0,93	6, 7
$\text{AsS}_4^{2-}$	0,92	4
$\text{SbS}_4^{2-}$	0,96	4
$\text{PS}_4^{3-}$	0,74	8



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Aus Tab. 1 sind die  $\nu_1/\nu_3$ -Werte für verschiedene dieser Anionen zu entnehmen. Es zeigt sich, daß alle Regeln, die man bei diesen Spezies überhaupt anwenden kann (also die Regeln 1, 3 und 5), ebenfalls gültig sind. Regel 1 gilt für die Ionen Phosphat-Arsenat, Sulfat-Selenat und Perchlorat-Perbromat-Perjodat, und Regel 3 für die Reihen Perchlorat-Sulfat-Phosphat und Perbromat-Selenat-Arsenat. Auch Regel 5 läßt sich durch die Paare  $\text{PO}_4^{3-} - \text{PS}_4^{3-}$  und  $\text{AsO}_4^{3-} - \text{AsS}_4^{3-}$  bestätigen.

## II. Über die Grundschatzungen von $\text{XeO}_4$

Die Schwingungseigenschaften von Xenontetroxid sind bis jetzt noch nicht eingehend diskutiert worden. SELIG und Mitarb.<sup>9</sup> haben lediglich ein IR-Spektrum aufgenommen und eine tetraedrische Struktur für dieses Molekül angenommen. Dies wurde später durch Elektronendiffraktions-Untersuchungen bestätigt<sup>10</sup>.

Mit den IR-Spektren allein kann man aber nur Information über die Lage der beiden  $F_2$ -Schwingungen [antisymmetrische Valenzschwingung ( $\nu_3$ ) und antisymmetrische Deformationsschwingungen ( $\nu_4$ )] des Tetraeders erhalten<sup>9</sup>. Da bis heute noch keine Raman-Messungen durchgeführt wurden, gibt es noch keine experimentellen Beweise über die Lage der zwei anderen Schwingungen [d. h. der symmetrischen Valenzschwingung  $\nu_1(A_1)$  und der symmetrischen Deformationsschwingung  $\nu_2(E)$ ], die nur Raman-aktiv sind. Vor einiger Zeit hat YERANOS<sup>11</sup> durch Übertragung von Kraftkonstanten anderer Moleküle das Schwingungsspektrum von  $\text{XeO}_4$  berechnet. Yeranos erhielt für die  $\nu_1$ -Schwingung einen Wert von  $906 \text{ cm}^{-1}$ . Betrachtet man diesen Wert oder das sich daraus ergebende  $\nu_1/\nu_3$ -Verhältnis (1,03) im Vergleich zu dem der anderen Oxoverbindungen, die auf Tab. 1 zusammengestellt sind, so kann man sofort erkennen, daß  $\text{XeO}_4$  nicht die oben aufgestellte Regel 3 erfüllt, da  $\nu_1/\nu_3$  beim  $\text{XeO}_4$  kleiner als beim isoelektronischen  $\text{IO}_4^-$  sein sollte. Dies bedeutet also, daß auch beim  $\text{XeO}_4$ ,  $\nu_1$  kleiner als  $\nu_3$  sein müßte.

Deswegen haben wir versucht, durch weitere Überlegungen einen genaueren Wert für die  $\nu_1$ -Schwingung abzuschätzen und diesen eindeutig zu begründen. Einen ersten Anhaltspunkt für unsere weiteren Überlegungen lieferte der Vergleich der  $\nu_1$ -Werte von tetraedrischen  $\text{XY}_4$ -Ionen mit denjenigen von entsprechenden pyramidenförmigen  $\text{XY}_3$ -Ionen. Wie

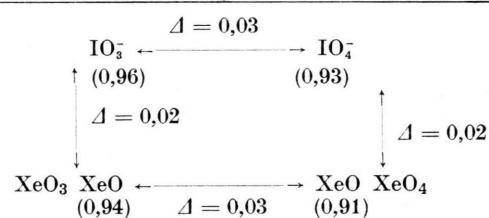
aus Tab. 2 deutlich hervorgeht, liegen diese Werte bei beiden Ionen-Sorten im gleichen Bereich. Auch bei diesem Vergleich erscheint der von Yeranos berechnete Wert als zu hoch. Nach Tab. 2 sollte man erwarten, daß derselbe bei ungefähr  $770 - 800 \text{ cm}^{-1}$  liegen sollte. Dieser Wert würde auch ein  $\nu_1/\nu_3$ -Verhältnis liefern, das gut mit den Erwartungen übereinstimmt.

Tab. 2  $\nu_1(A_1)$ -Werte (in  $\text{cm}^{-1}$ ) für pyramidenförmige  $\text{XY}_3$ -Spezies und die entsprechenden  $\text{XY}_4$ -tetraedrischen Spezies (Literatur: vgl.<sup>4</sup> und Tabelle 1).

$\text{XY}_3$ -Ion	$\nu_1(A_1)$	$\text{XY}_4$ -Ion	$\nu_1(A_1)$
$\text{ClO}_3^-$	932	$\text{ClO}_4^-$	928
$\text{BrO}_3^-$	805	$\text{BrO}_4^-$	798
$\text{IO}_3^-$	790	$\text{IO}_4^-$	793
$\text{SO}_3^{2-}$	967	$\text{SO}_4^{2-}$	981
$\text{SeO}_3^{2-}$	810	$\text{SeO}_4^{2-}$	837
$\text{XeO}_3$	780	$\text{XeO}_4$	?

Um den  $\nu_1$ -Wert noch besser zu begrenzen, haben wir noch eine Betrachtung gemacht, die wir in Tab. 3 schematisch wiedergeben. Man sieht, daß, wenn man für  $\text{XeO}_4$  einen  $\nu_1/\nu_3$ -Wert von 0,91 annimmt,  $\text{XeO}_3$  sich zu  $\text{XeO}_4$  genau so wie  $\text{IO}_3^-$  zu  $\text{IO}_4^-$  verhält, und auch  $\text{XeO}_4$  zu  $\text{IO}_4^-$  genau so wie  $\text{XeO}_3$  zu  $\text{IO}_3^-$ . Ein Wert von 0,91 für  $\nu_1/\nu_3$  bedeutet, daß  $\nu_1$  gleich  $800 \text{ cm}^{-1}$  ist.

Tab. 3. Schwingungsverhältnisse für Oxide und Oxoanionen des Jods und Xenons.



Nach diesen Überlegungen, die durch die im nächsten Abschnitt durchgeführten Berechnungen bestätigt werden, ergeben sich für die Grundschatzungen des Xenontetroxids die in Tab. 4 zusammengestellten Werte. Dabei haben wir die Annahme

Tab. 4. Grundschatzungen von  $\text{XeO}_4$  (in  $\text{cm}^{-1}$ );  
a vgl. Text.

$\nu_1(A_1)$	$\nu_2(E)$	$\nu_3(F_2)$	$\nu_4(F_2)$
800 <sup>a</sup>	306 <sup>a</sup>	877	306

gemacht, daß  $\nu_2 \approx \nu_4$  ist, was auch bei einigen anderen  $T_d$ -Oxiden und Oxoanionen angenommen wird<sup>4</sup>.

### III. Die Schwingungseigenschaften von $\text{XeO}_4$

Um die in Tab. 4 angegebenen Werte zu bestätigen, war es wichtig, einige Schwingungseigenschaften zu berechnen, um zu sehen, ob diese auch die allgemeinen Erwartungen im Vergleich zu anderen  $T_d$ -Oxoverbindungen erfüllen.

#### a) Berechnung von Kraftkonstanten mit einem modifizierten Valenzkraftfeld (MVKF)

Für die Berechnung von Kraftkonstanten haben wir ein modifiziertes Valenz-Kraftfeld (diagonale F-Matrizen) angenommen, das hier wegen des schweren Zentralatoms sicher eine gute Näherung darstellt<sup>4, 12</sup>. Dabei wurden die Kraftkonstanten als Lösung der Säkulargleichung:

$$\det |G F - \lambda E| = 0$$

berechnet. Hierbei wurde mit folgenden Energie-Matrizen gerechnet.:

$$\begin{aligned} A: \quad F_{11} &= f_d + 3 f_{dd}, & G_{11} &= \mu_y, \\ E: \quad F_{22} &= f_a - 2 f_{\alpha\alpha}, & G_{22} &= 3 \mu_y, \\ F_2: \quad F_{33} &= f_d - f_{dd}, & G_{33} &= 4/3 \mu_x + \mu_y, \\ F_{34} &= 0, & G_{34} &= -8/3 \mu_x, \\ F_{44} &= f_a, & G_{44} &= 16/3 \mu_x + 2 \mu_y. \end{aligned}$$

Wir haben Rechnungen mit verschiedenen  $\nu_1$ -Werten durchgeführt. Hierbei zeigte sich, daß man die vernünftigsten Kraftkonstanten erhält, wenn man für diese Schwingung Werte zwischen 795 und  $810 \text{ cm}^{-1}$  annimmt. Aus Tab. 5 sind die berechneten Kraftkonstanten zu entnehmen, die wir mit den Frequenzdaten von Tab. 4 ermittelt haben. Die Werte erscheinen durchaus vernünftig und lassen sich auch gut mit denjenigen vergleichen, die wir früher<sup>6</sup> (und kürzlich auch SIEBERT<sup>7</sup>) für das isoelektronische  $\text{IO}_4^-$  berechnet haben (vgl. Tab. 5).

Tab. 5. Kraftkonstanten (in  $\text{mdyn}/\text{\AA}$ ) für  $\text{XeO}_4$  und  $\text{IO}_4^-$  unter Anwendung eines modifizierten Valenzkraftfeldes.

	$f_d$	$f_{dd}$	$f_\alpha$	$f_{\alpha\alpha}$
$\text{XeO}_4$	6,16	-0,04	0,34	0,02
$\text{IO}_4^-$	5,87	0,02	0,35	0,06

Berechnet man die Kraftkonstanten mit dem Wert  $906 \text{ cm}^{-1}$ , den Yeranos für  $\nu_1$  angibt, so erhält man folgende Kraftkonstanten:  $f_d: 6,58$ ;  $f_{dd}: 0,38$ ;  $f_\alpha: 0,34$  und  $f_{\alpha\alpha}: 0,02 \text{ mdyn}/\text{\AA}$ . Man sieht sofort, daß sich diese Werte nicht so gut mit denjenigen des  $\text{IO}_4^-$ -Ions vergleichen lassen. Vor allem erscheint der Wert von  $f_d$  als zu hoch. Aber besonders erscheint der hohe Wert der  $f_{dd}$ -Kopplungskonstante als nicht sinnvoll. Man hat nämlich beobachtet, daß beim Übergang von einem Anion zu einem anderen isoelektronischen Anion mit höher geladenem Zentralatom die  $f_d$ -Werte ansteigen, die  $f_{dd}$ -Werte aber immer abnehmen (vgl. z. B.<sup>12</sup>). Interessant ist auch noch die Tatsache, daß sich beim  $\text{XeO}_4$  ein negativer Wert für  $f_{dd}$  ergibt, was für  $\text{XY}_4^-$ -Verbindungen nicht üblich ist. Auch unter allen bis jetzt berechneten  $\text{XY}_3$ -Verbindungen weist nur das  $\text{XeO}_3$  einen negativen  $f_{dd}$ -Wert auf<sup>13</sup>. Dieses Verhalten kann man vielleicht als weiteren Beweis für die Gültigkeit der von uns vorgenommenen Vergleiche zwischen  $\text{XY}_4^-$  und  $\text{XY}_3$ -Spezies (Tab. 2 und 3) ansehen.

Weiterhin haben wir die Potentialenergieverteilung für  $\text{XeO}_4$  berechnet. Die Ergebnisse sind aus Tab. 6 zu entnehmen.

Tab. 6. Potentialenergieverteilung für die Grundschwingungen von  $\text{XeO}_4$  (für Valenzkraftfeld mit  $F_{ij}=0$  mit  $i \neq j$ ).

	$f_d$	$f_{dd}$	$f_\alpha$	$f_{\alpha\alpha}$
$\nu_1$	1,02	-0,02	0,00	0,00
$\nu_2$	0,00	0,00	1,18	-0,18
$\nu_3$	0,98	0,01	0,01	0,00
$\nu_4$	0,01	0,00	0,99	0,00

#### b) Berechnung von Kraftkonstanten unter Heranziehung einiger Näherungsverfahren zur Lösung des $n = 2$ -Problems

Zur Lösung des Säkulargleichungsproblems der Ordnung  $n = 2$ , wo eine Valenz- und eine Deformationsschwingung miteinander gekoppelt ist (in diesem Fall die  $F_2$ -Rasse), wurden verschiedene Näherungsmethoden vorgeschlagen. Wir wollen hier zwei dieser Methoden zur Abschätzung von Symmetriekraftkonstanten verwenden. Wie schon in einer früheren Arbeit<sup>6</sup> haben wir die „L-Matrix-Methode“ von MÜLLER<sup>14-16</sup> und die P.E.D.-Methode<sup>17, 18</sup> benutzt. Aus Tab. 7 sind die Symmetriekraftkonstanten, die man mit beiden Näherungsverfahren erhält, und diejenigen, die bei Anwendung des modifizierten Valenzkraftfeldes berechnet wurden, zu entnehmen.

men. Alle erhaltenen Werte stimmen sehr gut mit denjenigen überein, die wir früher unter Anwendung der gleichen Näherungen für das  $\text{IO}_4^-$ -Ion berechnet haben<sup>6</sup> (z. B. berechnet sich für das  $\text{IO}_4^-$  unter Anwendung der P.E.D.-Methode  $F_{11}$ : 5,88;  $F_{12}$ : 0,05 und  $F_{22}$ : 0,35 mdyn/Å).

Tab. 7. Symmetriekraftkonstanten von  $\text{XeO}_4$  für das  $n=2$ -Problem (in mdyn/Å).

	MVKF	P.E.D.-Meth. <sup>17</sup>	L-Matrix-Meth. <sup>13-15</sup>
$F_{11}(F_2)$	6,20	6,23	6,26
$F_{12}(F_2)$	0,00	0,05	0,10
$F_{22}(F_2)$	0,35	0,35	0,35

### c) Bindungsordnung

Mit dem Wert 6,16 mdyn/Å für die Valenzkraftkonstante von  $\text{XeO}_4$  haben wir den Bindungsgrad nach SIEBERT<sup>4</sup> berechnet und den Wert 1,74 erhalten. Das  $\text{IO}_4^-$  liefert bei gleicher Berechnung den Wert 1,67, d. h., daß sich beim Übergang von  $\text{IO}_4^-$  zum  $\text{XeO}_4$  der Bindungsgrad etwas erhöht und die Bindung stärker wird. Dies entspricht der Erwartung, da gewöhnlich bei isoelektronischen Ionen sowohl die Valenzkraftkonstante als auch der Bindungsgrad mit zunehmender Ladung des Zentralatoms steigen (vgl. z. B.<sup>19</sup>). Die sehr ähnlichen Werte zeigen auch, daß die Bindungsverhältnisse im Xenontetroxid sehr wahrscheinlich denen im isoelektronischen und isostrukturellen  $\text{IO}_4^-$  entsprechen (diese Annahme wurde früher schon in allgemeiner Weise für andere Xenon-Verbindungen formuliert<sup>20</sup>). Wie erwartet, ist auch die Xe–O-Bindung mit 1,736 Å<sup>10</sup> kürzer als die I–O-Bindung (1,775 Å)<sup>21</sup>.

### d) Mittlere Schwingungsamplituden und Coriolis-Kopplungskonstante

Die mittleren Schwingungsamplituden ( $u_{\text{Xe}-0}$  und  $u_{0...0}$ ) wurden für eine Temperatur von 298 °K mit folgenden Gleichungen<sup>15</sup>

$$u_{\text{Xe}-0}^2 = 1/4 [\Sigma_{11}(\text{A}_1) + 3 \Sigma_{33}(\text{F}_2)],$$

$$u_{0...0}^2 = 1/3 [2 \Sigma_{11}(\text{A}_1) + 1/3 \Sigma_{11}(\text{E}) + 2 \Sigma_{11}(\text{F}_2) + 1/2 \Sigma_{22}(\text{F}_2) + 2 \Sigma_{12}(\text{F}_2)]$$

<sup>1</sup> A. MÜLLER, E. J. BARAN u. P. J. AYMONINO, Anal. Asoc. Quím. Argent. **56**, 85 [1968].

<sup>2</sup> B. KREBS u. A. MÜLLER, Z. Chem. **7**, 243 [1967].

<sup>3</sup> W. P. GRIFFITH, J. Chem. Soc. A **1966**, 1467.

berechnet. Die dazugehörenden  $\Sigma$ -Matrix-Elemente wurden mit den Formeln, die sich aus der Näherung  $L_{12} = 0$  ergeben<sup>15, 16</sup>, ermittelt. Wir erhielten für  $u_{\text{Xe}-0}$  einen Wert von 0,038 Å und für  $u_{0...0}$  einen von 0,076 Å. Beide Werte stimmen gut mit denen des  $\text{IO}_4^-$  überein (0,039 und 0,078 Å)<sup>6</sup>. Yeranos hatte bereits früher mit seinen eigenen Frequenzdaten folgende Werte für die mittleren Schwingungsamplituden erhalten:  $u_{\text{Xe}-0} = 0,037$  und  $u_{0...0} = 0,074$  Å<sup>22</sup>. Wie man sieht, sind diese etwas kleiner als die, die sich mit unseren Frequenzdaten ergeben, liegen aber trotzdem noch gut im Erwartungsbereich. Experimentell wurden folgende Daten ermittelt<sup>10</sup>:  $u_{\text{Xe}-0} = 0,047$ ;  $u_{0...0} = 0,087$  Å; beide Werte scheinen zu groß zu sein (bei keiner  $\text{T}_d$ -Spezies konnten bisher so hoch liegende Werte gefunden werden<sup>23</sup>).

Der Wert für die Coriolis-Kopplungskonstante  $\zeta_1(\text{F}_2 \times \text{F}_2)$  wurde mit folgender Formel erhalten<sup>15</sup>:

$$\zeta_1(\text{F}_2 \times \text{F}_2) = \frac{-\mu_0(F_{11} + 2F_{12} + F_{22})}{\lambda_1 - \lambda_2} + \frac{\lambda_1 + \frac{1}{2}\lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2}.$$

Hier wurden die Symmetriekraftkonstanten, die wir nach der P.E.D.-Methode erhalten (vgl. Tab. 7), eingesetzt. Der erhaltene Wert 0,16 ist etwas kleiner als derjenige, den wir für das  $\text{IO}_4^-$  berechnet haben (0,17)<sup>6</sup> (in Übereinstimmung mit der bekannten Massenabhängigkeit der Coriolis-Kopplungskonstanten<sup>15, 24-29</sup>).

Zusammenfassend kann man sagen, daß die vorgeschlagenen Grundschwingungen für  $\text{XeO}_4$ , die sich in das allgemeine Verhalten der tetraedrischen Oxo-Verbindungen der Hauptgruppenelemente gut einordnen, auch vernünftige Werte für die Schwingungseigenschaften der Substanz liefern. Es ist zu erwarten, daß dieser Beitrag als Anregung zur Messung des Raman-Spektrums von  $\text{XeO}_4$  dient.

Alle Rechnungen wurden mit einem IBM 360-Computer durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. P. J. AYMONINO danke ich für seine großzügige Unterstützung und sein Interesse. Herrn Lic. R. VERONESI gilt mein Dank für seine Mithilfe bei einigen Berechnungen. Diese Arbeit wurde mit Unterstützung des „Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la República Argentina“ durchgeführt.

<sup>4</sup> H. SIEBERT, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie, Springer-Verlag, Berlin 1966.

<sup>5</sup> E. H. APPELMAN, Inorg. Chem. **8**, 223 [1969].

- <sup>6</sup> E. J. BARAN, P. J. AYMONINO u. A. MÜLLER, *Anal. Asoc. Quím. Argent.* **58**, 71 [1970].
- <sup>7</sup> H. SIEBERT u. G. WIEGHARDT, *Spectrochim. Acta London* **27 A**, 1677 [1971].
- <sup>8</sup> M. J. F. LEROY, G. KAUFMANN, A. MÜLLER u. H. W. ROESKY, *C. R. Acad. Sci. Paris* **267** [Serie C], 563 [1968].
- <sup>9</sup> H. SELIG, H. H. CLAASSEN, C. L. CHERNIK, J. G. MALM u. J. L. HUSTON, *Science* **143**, 1322 [1964].
- <sup>10</sup> G. GUNDERSON, K. HEDBERG u. J. L. HUSTON, *J. Chem. Phys.* **52**, 812 [1970].
- <sup>11</sup> W. A. YERANOS, *Bull. Soc. Chim. Belges* **74**, 414 [1965].
- <sup>12</sup> A. MÜLLER u. B. KREBS, *J. Mol. Spectr.* **24**, 180 [1967].
- <sup>13</sup> A. MÜLLER, B. KREBS u. C. J. PEACOCK, *Z. Naturforsch.* **23 a**, 1024 [1968].
- <sup>14</sup> A. MÜLLER u. C. J. PEACOCK, *Z. Chem.* **8**, 69 [1968].
- <sup>15</sup> A. MÜLLER, *Z. Phys. Chem. Leipzig* **238**, 116 [1968].
- <sup>16</sup> C. J. PEACOCK u. A. MÜLLER, *J. Mol. Spectr.* **26**, 454 [1968].
- <sup>17</sup> H. J. BECHER u. K. BALLEIN, *Z. Physik. Chem. N.F.* **54**, 302 [1967].
- <sup>18</sup> M. PFEIFFER, *Z. Physik. Chem. N.F.* **61**, 253 [1968].
- <sup>19</sup> A. MÜLLER u. B. KREBS, *Spectrochim. Acta London* **23 A**, 1591 [1967].
- <sup>20</sup> D. S. URCH, *Nature* **203**, 403 [1964].
- <sup>21</sup> A. KÁLMÁN u. D. W. J. CRUCKSHANK, *Acta Crystallogr. Copenhagen* **B 26**, 1782 [1970].
- <sup>22</sup> W. A. YERANOS, *Z. Naturforsch.* **23 a**, 618 [1968].
- <sup>23</sup> A. MÜLLER u. S. J. CYVIN, *J. Mol. Spectr.* **26**, 315 [1968].
- <sup>24</sup> S. J. CYVIN, J. BRUNVOLL, B. N. CYVIN, L. A. KRISTIANSEN u. E. MEISINGSETH, *J. Chem. Phys.* **40**, 96 [1964].
- <sup>25</sup> S. J. CYVIN, J. BRUNVOLL, B. N. CYVIN u. E. MEISINGSETH, *Z. Naturforsch.* **19 a**, 780 [1964].
- <sup>26</sup> A. MÜLLER u. B. KREBS, *Mol. Physics* **12**, 517 [1967].
- <sup>27</sup> A. MÜLLER, B. KREBS u. S. J. CYVIN, *Naturwiss.* **55**, 34 [1968].
- <sup>28</sup> A. MÜLLER, B. KREBS u. S. J. CYVIN, *Mol. Physics* **14**, 491 [1968].
- <sup>29</sup> R. KEBABCIOLU u. A. MÜLLER, *Z. Naturforsch.* **23 a**, 1310 [1968].

## Einfache lokalisierte Orbitale für die Moleküle $\text{CH}_4$ , $\text{NH}_3$ und $\text{H}_2\text{O}$

J. KRELL, CH. ZUHRT und L. ZÜLICKE

Zentralinstitut für Physikalische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin  
DDR-1199 Berlin-Adlershof

(Z. Naturforsch. **27 a**, 1001—1011 [1972]; eingegangen am 5. Februar 1972)

*Simple Localized Orbitals for the Molecules  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$  and  $\text{H}_2\text{O}$*

Results of ab-initio bond-orbital calculations for the molecules  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$  and  $\text{H}_2\text{O}$  are reported. The orthonormal localized orbitals for inner shells, lone pairs and bonds are compared with the corresponding localized SCF orbitals and discussed with respect to their dependence upon the basis functions and the hybridization as well as to their transferability. According to present experience, application of the bond-orbital approach in the theoretical determination of conformational energies is particularly promising.

### Einleitung

In den letzten Jahren hat man sich verstärkt darum bemüht, gesättigte Moleküle dem chemischen Bilde entsprechend durch Elektronenpaare in lokalisierten Bindungen, inneren Schalen usw. zu beschreiben, vor allem im Zusammenhang mit Untersuchungen der Elektronenkorrelation und des Problems der Transferabilität lokalisierte Ladungsverteilungen. Es sind verschiedene Methoden für die Transformation von kanonischen delokalisierten SCF-Orbitalen in lokalisierte Orbitale entwickelt worden<sup>1</sup> (indirekte Lokalisierung); ferner wurden Verfahren vorgeschlagen, die unmittelbar lokalisierte SCF-Orbitale liefern<sup>2</sup> (direkte Lokalisierung). Da alle diese Prozeduren die Durchführung einer SCF-Näherung für das jeweils betrachtete molekulare

Sonderdruckanforderungen an Dr. L. ZÜLICKE, Abt. Theoretische Chemie, Zentralinstitut für Physikalische Chemie, Deutsche Akademie der Wissenschaften, DDR-1199 Berlin-Adlershof, Rudower Chaussee 5.

System (Berechnung der molekularen Integrale, Lösung der SCF-Gleichungen) erfordern bzw. voraussetzen, sind sie verhältnismäßig aufwendig. Die Bemühungen gehen deshalb dahin, weniger komplizierte Methoden zu finden, um ab initio oder halbempirisch lokalisierte Orbitale bestimmen zu können<sup>3</sup>.

Die einfachste sinnvolle Beschreibung lokalisierte Einfachbindungen im Rahmen eines Einelektronenmodells erhält man durch Bond-Orbitale; die Elektronen der inneren Schalen und einsamer Elektronenpaare besetzen Orbitale bzw. Hybridorbitale der Atome. Es gibt Hinweise darauf, daß solche bereits in den Anfängen der Quantenchemie<sup>4</sup> benutzten Ansätze zumindest für bestimmte Problemstellungen genügend genaue Elektronendichteverteilungen liefern und daß darüber hinaus der Polaritätsparameter einer Bindung unter bestimmten Voraussetzungen von einem Molekül zum anderen transferiert werden kann. Die sich hierdurch für praktische Berechnun-