NOTIZEN

Isostere Reihen

Von J. F. CORDES

Hauptlaboratorium
der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik A.G.,
Ludwigshafen am Rhein

(Z. Naturforschg. 13 b, 622—623 [1958]; eingegangen am 2. Juli 1958)

LANGMUIR¹ führte vor etwa 40 Jahren den Begriff „Isosterie“ in die Chemie ein. Er ging bei seinen Betrachtungen aus von auffallenden Parallelen bei den physikalischen Eigenschaften gewisser Stoffpaare² wie CO und N₂ oder N₂O und CO₂. Über die Abgrenzung des Begriffes hat sich bei den verschiedenen Autoren bis heute keine einheitliche Meinung³ durchsetzen können. Wir möchten uns der formalen Definition anschließen und solche mehratomigen Gebilde — Moleküle oder Ionen — als isoster bezeichnen, die bei gleich viel Atomkernen ebenfalls gleiche Gesamtzahlen von (Valenz-)Elektronen aufweisen.

Die zum Stickstoff isosteren Gebilde aus der ersten 8er-Periode des Periodensystems lassen sich zu einer „isosteren Reihe“ zusammenstellen:

Die eingeklammerte Anordnung wurde zur Verdeutlichung der Zusammenhänge hinzugefügt; die anderen fünf Gruppen sind als diskrete Gebilde bekannt.

All diesen AB-Strukturen kann bekanntlich folgende Elektronenanordnung zugeschrieben werden: $|\text{A} \equiv \text{B}|$, d. h. für zwei Atomkerne stehen fünf Elektronenpaare (Valenzelektronen) zur Verfügung.

Bei unserer formalen Betrachtungsweise sind aber für die angeführten Kombinationen von Atomkernen noch weitere Konfigurationen mit anderen Elektronenzahlen denkbar; als Prototypen seien <O=O> und $|\text{F}-\text{F}|$ genannt. Für beide Fälle lassen sich wieder isostere Reihen angeben:

und

Es fällt jedoch auf, daß in beiden Reihen außer den

Prototypen kaum weitere Vertreter bekannt geworden sind. Diese Tatsache legt den Schluß nahe, daß sich in den zuerst beschriebenen Anordnungen vom Typ des N₂ eine bevorzugte Elektronenkonfiguration für eine zweikernige Gruppe⁴ ausbilden kann. In der Mullikan'schen Symbolik für Molekülzustände⁵ liegt beim N₂ bekanntlich die Anordnung

vor. Es wird ein Zustand mit einer maximalen Anzahl „bindender“ Elektronen für zwei Kerne verwirklicht; im Sinne der Oktettregel erreicht die Zahl der „gemeinsamen“ Elektronen ein Maximum. Umgekehrt erreicht die Gesamtzahl der Elektronen (Valenzelektronen) ein Minimum; weiter hinzutretende Elektronen wirken nach Mullikan „lockernd“. Auf die Modifikationen der Bindungsverhältnisse beim Übergang von zwei gleichen Kernen (z. B. N₂) zu zwei verschiedenen (z. B. CO) soll in diesem Zusammenhang nicht eingegangen werden. Nur soviel sei gesagt, daß offensichtlich solche Gebilde eine besondere relative Stabilität aufweisen, deren Kernanordnungen eine möglichst symmetrische Elektronenverteilung zulassen. Mit wachsenden Unterschieden der (effektiven) Kernladungen bei den einzelnen Kernen tritt der unpolare Charakter der Bindungen naturgemäß zugunsten polarer Anteile zurück. Unsere Beispiele beschränken sich daher auf Elemente der 4. bis 7. Gruppe.

Ähnliche Überlegungen lassen sich auch für dreiatomige Gebilde anstellen. Die Isosterie bei N₂O und CO₂ wurde schon erwähnt. Auch dazu findet sich eine ganze Reihe isosterer Gruppen wobei wieder isoelektrische untereinander notiert sind:

In der üblichen Darstellung, die natürlich über die wahre räumliche Verteilung der Elektronen⁶ keine erschöpfende Auskunft geben kann, kennt man bekanntlich drei Grenzstrukturen für diese ABC-Gruppen:

Wie bei den zweikernigen Gebilden gibt es auch hier unter Beachtung des Oktettprinzips zwei weitere Konfi-

¹ J. LANGMUIR, J. Amer. chem. Soc. 41, 1543 [1919].

² HOLLEMAN-WIBERG, Lehrb. anorg. Chemie; 32. Aufl., Berlin 1953, S. 300.

³ J. GOBEAU, Naturwissenschaften 35, 246 [1948]; mit Hinweisen auf weitere Literatur.

⁴ In erster Näherung kann man in der $|\text{A} \equiv \text{B}|$ -Konfiguration vielleicht einen Analogiefall zu der Edelgaskonfiguration bei einzelnen Atomkernen sehen. Als Grenzfall (s. Anm. 1) ergibt sich folgende einfachste isostere Reihe:

⁵ Vgl. W. HÜCKEL, Anorganische Strukturchemie, Stuttgart 1948, S. 405.

⁶ Zum Beispiel wurde nach unveröffentlichten Versuchen von R. BRILL, C. HERMANN u. Cl. PETERS gefunden (private Mitteilungen von Cl. PETERS), daß im Azid-Ion des Natriumazids bei gleichen N—N-Abständen die Elektronen symmetrisch verteilt sind, wobei die Aufenthaltswahrscheinlichkeit außerhalb der Verbindungsachse relativ groß ist (π -Elektronen).

gurationen mit anderen Elektronenzahlen (18 und 20 statt 16):

Von den beiden zugehörigen isosteren Reihen seien einige Vertreter zusammengestellt:

Ein Beispiel für die dritte Konfiguration ist noch nicht mit Sicherheit bekannt; evtl. läßt sich hier ein Ozonid-Anion einordnen:

Es sei darauf verzichtet, die zugehörigen Reihen nach beiden Seiten hin auszudehnen; das Prinzip ist hinreichend erläutert.

Auch bei diesen dreikernigen Gebilden fällt auf, daß unter den denkbaren Elektronenkonfigurationen eine bestimmte überraschend oft verwirklicht wird und zwar wieder die mit der größtmöglichen Zahl „gemeinsamer“

Elektronen oder der kleinsten Gesamtelektronenzahl. Rein phänomenologisch liegt wieder der Schluß nahe, daß die Verteilung von acht Elektronenpaaren (Valenzelektronen) auf drei Kerne zu einer bevorzugten Anordnung führt. Auch die übrigen Bemerkungen zu den zweikernigen Gruppen gelten hier sinngemäß.

Wir haben uns bei den Betrachtungen über die isosteren Reihen bewußt auf Elemente der ersten 8-Periode des Periodensystems beschränkt. Für die höheren Perioden sind aber ebenfalls zahlreiche Beispiele^{1,2} für isostere Anordnungen bekannt. Zusammenfassend möchten wir meinen, daß der Isosteriebegriff als heuristisches Prinzip in der Chemie recht brauchbar ist und dabei helfen kann, manche Erscheinungen unter einem gemeinsamen Blickwinkel⁷ zu sehen und verständlich zu machen. Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß z. B. eine Erweiterung mit den Regeln des Hydrid-Verschiebungssatzes⁸ weitere interessante Perspektiven eröffnet.

⁷ Siehe z. B. die folgende Notiz.

⁸ H. G. GRIMM, Z. Elektrochem. **31**, 474 [1925].

Zu Entstehung und Struktur des Mg_2C_3

Von J. F. CORDES

Hauptlaboratorium

der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik A.G.,
Ludwigshafen am Rhein

(Z. Naturforschg. **13 b**, 623 [1958]; eingegangen am 2. Juli 1958)

Unsere Betrachtungen zu den isosteren Reihen¹ gingen aus von Überlegungen zur Bildung und Existenz des Mg_2C_3 . Die Struktur des Mg_2C_3 hat bekanntlich bis heute nicht ermittelt werden können². Aus der Natur des Hydrolysegases — fast reines Propin — wurde auf das Vorliegen von C_3 -Gruppen im festen Carbidgebilde geschlossen. Obgleich in diesem Befund zweifellos ein gewichtiger Hinweis zugunsten dieser Ansicht gesehen werden kann, lassen die allgemeinen Prinzipien, denen die Hydrolyse von Carbiden folgt³, grundsätzlich aber auch noch andere Möglichkeiten offen; der Schluß ist bei dem heutigen Stand der Kenntnisse vom Mechanismus der Hydrolyse jedenfalls nicht zwingend.

Mit den Betrachtungen zu den isosteren Reihen meinen wir nun, einen weiteren Hinweis auf die Existenz von C_3 -Gruppen geben zu können. Es wurde gezeigt, daß ein $\text{C}_3^{4\ominus}$ -Anion in eine Reihe isosterer Gebilde eingeordnet werden kann, und daß in den Vertretern der Reihe augenscheinlich eine bevorzugte Konfiguration verwirklicht wird.

Bei der Formulierung der Bildungsreaktion⁴ als Ionenreaktion

erkennt man eine bemerkenswerte Parallele zur Azotierung⁵ des Calciumcarbides zum Calciumcyanamid:

Sollte die Azotierung über das Cyanid verlaufen⁵, ergibt sich ein entsprechender Zusammenhang:

In beiden Fällen handelt es sich um Reaktionen des Calciumcarbides, bei denen die Kohlenstoffkomponente wesentlich beteiligt ist; außer der Hydrolyse sind ja kaum noch weitere derartige Reaktionen des CaC_2 bekannt. Relativ stabile (isostere) Gruppen reagieren miteinander und die Möglichkeiten zur Bildung neuer bevorzugter Strukturen machen die Umsetzungen verständlich.

Die verschiedentlich angeschnittene Frage nach der Symmetrie der C_3 -Gruppe im Carbidgebilde² sei noch kurz gestreift. Bei den Formulierungen $[\overline{C}-C\equiv C]^{4\ominus}$ und $[<C=C=C>]^{4\ominus}$ handelt es sich um Symbole für Grenzstrukturen, die mehr oder weniger ausgeprägt an der wahren Struktur beteiligt sein können. Für den Fall des Mg_2C_3 kann angenommen werden, daß eine unsymmetrische Elektronenverteilung stark bevorzugt ist⁶. Evtl. spielen hier, wie bei der Stabilisierung des $\text{C}_3^{4\ominus}$ -Anions, polarisierende Wirkungen des Kations eine Rolle; es fällt ja auf, daß mit anderen Kationen als Magnesium keine propinbildenden Carbide bekannt sind.

¹ Siehe vorhergehende Notiz.

² J. F. CORDES, K. WINTERSBERGER, Z. Naturforschg. **12 b**, 136 [1957].

³ N. G. SCHMAHL, Z. Elektrochem. **40**, 68 [1934]; J. SCHMIDT, Z. Elektrochem. **40**, 170 [1934].

⁴ A. SCHNEIDER, J. F. CORDES, Z. anorg. allgem. Chem. **279**, 94 [1955].

⁵ R. NYLANDER, Chem. Ztg. **81**, 207 [1957].

⁶ Auf Grund von Versuchen, über die wir demnächst berichten werden.