Die Elektronenverteilung im Azid-Anion $\text{N}_3^\ominus$ nach einem dreidimensionalen FE-Modell

Von HANS MÜLLER

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

(Z. Naturforsch. **19 b**, 867—869 [1964]; eingegangen am 15. Juli 1964)

Mit einem früher beschriebenen dreidimensionalen FE-Modell werden unter Berücksichtigung der 16 Valenzelektronen die Bindungsenergien im Azid-Anion abgeschätzt, die Bindungscharaktere der einzelnen FE-MO's im Vergleich zu SCF-LCAO-MO's erläutert und an Hand einer Elektronen-Populationsanalyse wird mit Hilfe der axialen Dichte ein Moleküldiagramm berechnet.

Das zur Berechnung physikalisch-chemischer Eigenschaften homonuklearer zweiatomiger Moleküle entwickelte dreidimensionale FE-Modell ^{1a-1p}, konnte bereits mit dem gleichen Erfolg auf gewisse lineare mehratomige Moleküle angewendet werden; vgl. die Behandlung der linearen Aggregate C_k ($k = 1, 2, 3, \dots$) des Kohlenstoffdampfes ^{2a}, die für die Bestimmung der Sublimationswärme des Kohlenstoffes von großer Bedeutung sind, oder die Berechnung der Aktivierungskomplexe H_3 , H_4 (bzw. des stabilen Moleküls $\text{H}_3^\ominus$) ^{2b}, die eine entscheidende Rolle bei der Erörterung der Absättigbarkeit einer kovalenten Bindung spielen.

Die vorliegende Mitteilung dehnt unsere Überlegungen auf das linear-symmetrische $\text{N}_3^\ominus$ -Ion aus, welches wegen seiner Struktur ($D_{\infty h}$) ³ eine analoge Behandlung erlaubt.

Für die Orbitalenergien $E_{l_{pn}}^{\text{N}_3^\ominus}$ erhält man aus der FE-Eigenwertformel ^{2a} die Beziehung

$$E_{l_{pn}}^{\text{N}_3^\ominus} = \frac{h^2}{8m} \cdot \frac{1}{4r_N^2} \cdot m_{l_{pn}}(3); \quad \begin{matrix} l=0, 1, 2 \dots \\ p=1, 2, 3 \dots \\ n=1, 2, 3 \dots \end{matrix}$$

wobei r_N der kovalente Bindungsradius von Stickstoff ist. Tab. 1 enthält die $m_{l_{pn}}(3)$ -Werte für die 6 tiefsten Zustände, die — unter Berücksichtigung

der Entartungsverhältnisse — zur Unterbringung der vorhandenen 16 Valenzelektronen ausreichen; außerdem sind die entsprechenden $m_{l_{pn}}(k)$ -Werte des Stickstoffmoleküls N_2 ($k=2$) und des N-Atoms ($k=1$) angegeben. Mittels dieser Daten lassen sich die Energieumsätze folgender Reaktionen verfolgen

Die Energiebilanz der 1. Reaktion führt auf die Dissoziationsenergie von N_2 und liefert 236 kcal/Mol, während die Anlagerung eines $\text{N}^\ominus$ -Ions an eine N_2 -Molekel einen Energiegewinn von 116 kcal/Mol bringt. Andererseits ist $\text{N}_3^\ominus$ um 352 kcal/Mol stabiler als 2 getrennte N-Atome bzw. ein getrenntes $\text{N}^\ominus$ -Ion, so daß auf eine Bindung im Azid-Anion eine Energie von 176 kcal/Mol entfällt. Man erkennt bereits aus diesem energetischen Vergleich, daß die Bindungen im $\text{N}_3^\ominus$ Doppelbindungen sein werden. Die Diskussion der Eigenfunktionen $\psi_{l_{pn}}(\varrho, \varphi, z)$ ^{2a} verfeinert diese Vorstellung.

Bild 1 a zeigt das Azid-Anion schematisch; dabei entsprechen die Punkte (●) den Lagen der N-Atome, die auf der z -Achse angeordnet und zur späteren Unterscheidung durchnummeriert sind, während die senkrechten gestrichelten Linien die Spuren der in der x, y -Ebene verlaufenden Knotenflächen (z -Knoten) darstellen, deren Lage für den Bindungscharakter der einzelnen FE-MO's entscheidend ist. Die energetische Reihenfolge der benötigten Zustände entnimmt man der Tab. 1. Die durch die Einzel-

l_{pn}	011	012	013	014	111	112
$m_{l_{pn}}(3)$	1,124	1,368	1,776	2,348	2,727	2,972
$m_{l_{pn}}(2)$	1,202	1,682	2,482	u	2,805	3,285
$m_{l_{pn}}(1)$	1,486	2,820	u	u	3,089	u

Tab. 1. Zur Berechnung der Eigenwerte nach Gl. (3).
(u = unbesetztes Orbital.)

¹ H. DUNKEN u. H. MÜLLER, Z. Chem. a) **1**, 372 [1961]; b) **2**, 25 [1962]; c) **2**, 27 [1962]; d) **2**, 53 [1962]; e) **2**, 89 [1962]; f) **2**, 158 [1962]; g) **2**, 221 [1962]; h) **2**, 281 [1962]; i) **2**, 317 [1962]; k) **2**, 280 [1962]; l) **3**, 73

[1963]; m) **3**, 110 [1963]; n) **3**, 156 [1963]; o) **3**, 195 [1963]; p) **3**, 231 [1963].

² H. MÜLLER, Z. Chem. a) **3**, 369 [1963]; b) **3**, 311 [1963].

³ E. CLEMENTI, J. chem. Physics **34**, 1468 [1961].

Abb. 1. a) Schematische Darstellung des Moleküls $N_3^\ominus$, die auf der z-Achse angeordneten Punkte (●) entsprechen den N-Atomen und die gestrichelten Linien sind die Spuren von Knotenflächen der Einzelorbitale (z-Knoten), die in der x,y-Ebene verlaufen. b) Moleküldiagramm von $N_3^\ominus$, nach dem FE-Modell berechnet. c) Elektronenprofil des Azid-Anions; der schraffierte Teil entspricht der Elektronenpopulation der beiden einsamen Elektronenpaare (ψ_{112}).

orbitale vermittelten Wahrscheinlichkeitsdichten lassen sich wie folgt charakterisieren:

ψ_{011}^2 ist knotenfrei und erzeugt als „bonding orbital“ für B_{1-2} und B_{2-3} starke σ -Bindung mit großer Elektronenanhäufung am Zentralatom.

ψ_{012}^2 besitzt eine zentrale Knotenfläche K_1 und wirkt deswegen „nonbonding“ (gegebenenfalls schwach „antibonding“) auf beide Bindungen.

ψ_{013}^2 ist durch die beiden Knotenflächen K_{2r} und K_{2l} charakterisiert und damit für beide Bindungen stark „antibonding“.

ψ_{014}^2 besitzt die 3 Knotenflächen K_3 , K_{3r} und K_{3l} und wirkt deswegen als stark bindender Zustand auf B_{1-2} und B_{2-3} (σ -Bindung).

$|\psi_{111}|^2$ besitzt keine Knotenfläche senkrecht zur Molekülachse, sondern nur einen φ -Knoten, wirkt also für beide Bindungen stark „bonding“ und erzeugt auf Grund der Entartung die beiden starken π -Bindungen.

$|\psi_{112}|^2$ ist außer durch einen φ -Knoten durch die den Bindungscharakter bestimmende zentrale Knotenfläche K_4 gekennzeichnet, so daß das für ψ_{012}^2 Gesagte auch hier gilt; wegen der Entartung erzeugt dieser Zustand zwei einsame Elektronenpaare.

Wir gelangen hier qualitativ zu den gleichen Ergebnissen wie CLEMENTI und McLEAN⁴ mit einer um-

fangreichen SCF-LCAO-MO-Untersuchung. Den von diesen Autoren berechneten Grundzustand von $N_3^\ominus$

$$N_3^\ominus [(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(3\sigma_u)^2(4\sigma_g)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^4]:^1\Sigma_g^+ \quad (1)$$

können wir mit dem aus unserem Modell folgenden

$$N_3^\ominus [(K)^2(K)^2(K)^2(011)^2(012)^2(013)^2(014)^2(111)^4(112)^4]:^1\Sigma_g^+ \quad (2)$$

vergleichen. Die hier beschriebenen Bindungscharaktere der FE-MO's findet man in voller Analogie auch bei den SCF-LCAO-MO's⁴. Bild 2 zeigt einen schematischen Vergleich der SCF-LCAO-MO-Energien nach l. c.⁴, die den Grundzustand von $N_3^\ominus$ gemäß Gl. (1) aufbauen mit den hier benutzten FE-Niveaus. Da die zum Vergleich herangezogenen Autoren⁴ alle 22 Elektronen behandeln, wir aber

Abb. 2. Schematischer Vergleich der besetzten SCF-LCAO-MO-Niveaus vom Grundzustand des $N_3^\ominus$ nach l. c.⁴ mit den hier benutzten FE-MO-Niveaus; Zustände mit gleichem Bindungscharakter wurden verbunden.

nur die 16 Valenzelektronen betrachten, entsprechen den drei tiefsten Zuständen hier die drei K-Schalen der N-Atome. Zustände mit gleichem Bindungscharakter wurden verbunden. Damit kann man gleichzeitig die rationelle Bezeichnungsweise der FE-Zustände ablesen, die sich andererseits auch zwangsläufig aus der oben beschriebenen Symmetrie der FE-MO's ergibt. Das FE-Modell legt auf Grund die-

⁴ E. CLEMENTI u. A. D. McLEAN, J. chem. Physics **39**, 323 [1963].

ser qualitativen Diskussion folgende konventionelle chemische Strukturformel nahe

wobei die hier vorliegenden Doppelbindungen vom Typ $\sigma^2\pi^2$ sind. Diese qualitativ geführte Diskussion soll im folgenden mittels einer Elektronen-Populationsanalyse^{2a} quantitativ gefaßt werden. Aus Abb. 1 a ist ersichtlich, daß sich das Molekülvolumen in 7 gleich lange Teile parzellieren läßt, so daß man für jeden die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Valenzelektronen [$= \text{pop } V(X_{\kappa})$]

$$\text{pop}_n V(X_{\kappa}) = \int_{\Delta z} g_n D_n(z) dz$$

		pop _n V (X _κ)			
n	X _κ	A _{1,3}	A ₂	B _{1-2, 2-3}	R _{1,3}
1		0,224	0,562	0,458	0,037
2		0,510	0,037	0,341	0,131
3		0,415	0,493	0,099	0,240
4		0,189	0,131	0,426	0,320
Ge-					
samt		2,806	2,421	2,922	1,064
σ				1,324	
π				1,598	

Tab. 2. Orbital- und Gesamtpopulationen.

mit Hilfe der axialen Dichte $D_n(z)$

$$D_n(z) = \int_Q \int_Q |\psi_{lpm}(Q, \varphi, z)|^2 Q dQ d\varphi \quad (Q = \text{Querschnitt})$$

berechnen kann. Tab. 2 enthält die Atom- ($X_{\kappa} = A_{\kappa}$), Bindungs- ($X_{\kappa} = B_{\kappa}$) und Randpopulation ($X_{\kappa} = R_{\kappa}$) für die Einzelorbitale und die Gesamtpopulationen POP $V(X_{\kappa})$ im Molekül (letzte Zeile), bei der Bindung getrennt nach σ - und π -Population. In den Abb. 1 b und 1 c sind die Ergebnisse dieser Populationsanalyse graphisch dargestellt; Abb. 1 b zeigt das Moleküldiagramm, Abb. 1 c das Elektronenprofil des Moleküls. Diese Darstellung läßt die konventionelle Strukturformel erkennen und zeigt deutlich die Positivierung des zentralen Stickstoffatoms. Der schraffierte Teil des Elektronenprofils entspricht der Population der beiden einsamen Elektronenpaare (ψ_{112}). Man erkennt, daß sich diese 4 Elektronen bevorzugt bei den Randatomen aufhalten. Denkt man sich diese beiden einsamen Elektronenpaare weggenommen, so bleibt ein zum C_3 -Molekül isoelektronisches Gebilde übrig, das sich mit der Elektronenstruktur von C_3 völlig deckt^{2a}; insbesondere bleiben dabei die beiden Doppelbindungen $\sigma^2\pi^2$ erhalten.

Pseudohalogenide nichtmetallischer Elemente I; Untersuchungen der kernmagnetischen Resonanz von Phosphorverbindungen. VII¹

³¹P-kernmagnetische Resonanzspektren der Phosphor-isocyanate und Phosphor-isothiocyanate

VON EKKEHARD FLUCK

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg

(Z. Naturforschg. **19 b**, 869—872 [1964]; eingegangen am 6. Juni 1964)

Die chemischen Verschiebungen von Phosphor-isocyanaten und -isothiocyanaten sowie gemischter Halogenide-Pseudohalogenide des Phosphors sind tabelliert. Es wird ihr Zusammenhang mit der Elektronegativität der Liganden am Phosphoratom und dem π -Bindungscharakter diskutiert. In der Elektronegativitäts-Skala sind die Gruppen [NCO] und [NCS] zwischen Cl und Br einzuordnen. Für die Isocyanat- und Isothiocyanat-Gruppe ergeben sich charakteristische Inkremente zu den chemischen Verschiebungen.

Nachdem es uns gelungen war, zahlreiche, teilweise noch unbekannte Pseudohalogenide und gemischte Pseudohalogenide-Halogenide des Phosphors nach einem einfachen Darstellungsverfahren, über das an anderer Stelle berichtet werden wird, zu gewinnen, war es interessant, die chemischen Verschiebungen δ_P dieser Verbindungen näher zu stu-

dieren. Dabei sollen in der vorliegenden Arbeit zunächst die Isocyanate und Isothiocyanate diskutiert werden.

Die ermittelten chemischen Verschiebungen δ_P und die Kopplungskonstanten der Isocyanate und Isothiocyanate sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Sowohl bei den Verbindungen, in denen Phosphor die