

Über eine notwendige Präzisierung der Definition des Isosterie-Begriffs

Restatement of the Definition of Isosterism with Respect to Excited Species

PAUL MACHMER

Frankfurt

(Z. Naturforsch. **30b**, 920-921 [1975]; eingegangen am 9. April/8. September 1975)

Isosterism, Valence State

The current definitions of isosterism are incomplete if excited species are considered; here any reasonable definition must include the specification of the valence state too. Implications of this are discussed. A criterion for the selection of consistent valence state energies is developed.

Der Begriff der Isosterie wurde von I. LANGMUIR¹ konzipiert und später von H. G. GRIMM² dahingehend definiert, daß zwei oder mehr Atomkombinationen isoster sind, wenn sie bei gleicher Atomzahl dieselbe Anzahl von Gesamt- und Valenzelektronen aufweisen. Der Grundzustand oder elektronisch angeregte Zustände gehen zwar in LANGMUIRS¹ Konzeption und GRIMMS² Definition nicht explicite ein, aber oft wird dennoch der Grundzustand stillschweigend mit eingeschlossen. Wie verhalten sich nun Kombinationen* aus elektronisch angeregten Atomen bzw. Ionen zu Grimms Isosteriebegriff? Können sie unter eine Definition, die ausschließlich auf der Zahl der Atome und ihrer Elektronen basiert, subsumiert werden oder sind zusätzliche Parameter zur eindeutigen Definition isosterer Atom-Ionenkombinationen* erforderlich, wenn deren Komponenten in angeregten Zuständen vorliegen?

Wenn die Annahme zutrifft, daß zur Beschreibung angeregter Atome bzw. Ionen die Anknüpfung an ihre Valenzzustände V_n der entscheidende Punkt ist, dann sollte die eingangs erörterte Isosteriedefinition² durch die Spezifizierung des Valenzzustands der miteinander kombinierten Atome bzw. Ionen verschärft werden. Als erweiterte Definition der Isosterie soll folgende Formulierung zur Erwägung gegeben werden:

„Kombinationen aus angeregten Atomen bzw. Ionen heißen isoster, wenn bei gleicher Atomzahl,

* Siehe Tabelle I.

Sonderdruckanforderungen an Dr. PAUL MACHMER, D-6000 Frankfurt am Main 70, Mailänder Straße 18, BRD.

gleicher Gesamtelektronen- und Valenzelektronenzahl die miteinander kombinierten Atome und Ionen denselben Valenzzustand aufweisen.“

Isoster im Sinne dieser Definition sind beispielsweise die in Tab. I aufgeführten Atom-Ionenkombinationen:

Tab. I. Unter Beachtung desselben Valenzzustandes berechnete $\sum E_i$ -Werte isosterer Atom-Ionenkombinationen aus der 2. und 3. Periode [3]. Gleichzeitig Probe auf Konsistenz.

Valenzzustand V_n (n = Zahl der Valenzelektronen)	Atom bzw. Ion	Berechnete Valenzanregungsenergie* ³ E [eV]	$\sum E_i$ [eV]
s $p_x p_y p_z$ V_4	B ⁻	5,06	
	C	8,48	C O ^{2+a} : 24,0
	N ⁺	12,13	B ⁻ F ^{3+a} : 24,0
	O ²⁺	15,53	N ⁺ N ^{+a} : 24,2
di di πV_3	F ³⁺	18,97	
	Mg ⁻	2,27	
	Al	4,32	Mg ⁻ S ^{3+a} : 12,7
	Si ⁺	6,44	Al P ^{2+a} : 12,7
	P ²⁺	8,39	Si ⁺ Si ^{+a} : 12,8
	S ³⁺	10,52	

^a Die Atom-Ionenkombination C O²⁺ erfordert den Hinweis, daß nicht das CO-Dikation gemeint ist, sondern die Summierung von C und O²⁺ in einem ihrer Valenzzustände. Die Klarstellung gilt sinngemäß auch für die anderen aufgeführten Kombinationen B⁻ F³⁺, N⁺ N⁺, Mg⁻ S³⁺, Al P²⁺ und Si⁺ Si⁺. Anmerkungen zu dem Verhältnis der Valenzanregungsenergie zur Ionisierungsenergie sind in der Fußnote* zu finden.

Es ist evident, daß Kombinationen aus Spezies, von denen sich einige im Grundzustand, andere hingegen in angeregten Zuständen befinden, nicht unter die in Rede stehende Definition fallen.

Trotz gleicher Gesamtelektronen- bzw. Valenzelektronenzahl und gleicher Atomzahl sind auch die in Tab. II zusammengestellten Atom-Ionenkombinationen nicht isoster, da die Bedingung gleicher Valenzzustände nicht erfüllt ist:

Tab. II. Die aufgeführten Atom-Ionenkombinationen sind nicht isoster, da die Bedingung gleicher Valenzzustände nicht erfüllt ist.

Atom bzw. Ion	Valenzzustand V_n ($n =$ Zahl der Valenzelektronen)	Berechnete Valenzanregungsenergie* ³ E [eV]	$\sum_i E_i \neq \text{const.}$ [eV]
B ⁻	tetetete V_4	3,54	
C	di di $\pi \pi$ V_4	7,19	C O ^{2+a} : 22,72
N ⁺	s p _x p _y p _z V_4	12,13	B ⁻ F ^{3+a} : 19,45
O ²⁺	s p _x p _y p _z V_4	15,53	N ⁺ N ^{+a} : 24,26
F ³⁺	tr tr tr π V_4	15,91	
Mg ⁻	p _x p _y p _z V_3	5,94	
Al	di $\pi \pi$ V_3	7,74	Mg ⁻ S ^{3+a} : 24,20
Si ⁺	tr tr π V_3	9,60	Al P ^{2+a} : 15,78
P ²⁺	tr tr tr V_3	8,04	Si ⁺ Si ^{+a} : 19,2
S ³⁺	di $\pi \pi$ V_3	18,26	

^a Die Atom-Ionenkombination C O²⁺ erfordert den Hinweis, daß nicht das CO-Dikation gemeint ist, sondern die Summierung von C und O²⁺ in einem ihrer Valenzzustände. Die Klarstellung gilt sinngemäß auch für die anderen aufgeführten Kombinationen B⁻ F³⁺, N⁺ N⁺, Mg⁻ S³⁺, Al P²⁺ und Si⁺ Si⁺. Anmerkungen zu dem Verhältnis der Valenzanregungsenergie zur Ionisierungsenergie sind in der Fußnote* zu finden.

Es bleibt noch der Zusammenhang zwischen der Isosterie und Energiegrößen, zu dem die verschärfte

Definition führt, zu erörtern; er soll am Beispiel der in Tab. I und II aufgeführten Atom-Ionenkombinationen und den berechneten Valenzanregungsenergien* E ihrer Komponenten demonstriert werden. Bei Beachtung desselben Valenzzustandes V_n ist die Summe der berechneten Valenzanregungsenergien* E der jeweiligen isosteren Kombinationen konstant (siehe Tab. I):

$$\sum_i E_i = \text{const.} \quad (1)$$

Bei Atom-Ionenkombinationen, die im hier erklärten Sinne nicht isoster sind, kann von einer Konstanz der Summe (1) keine Rede sein (siehe Tab. II), da der Begriff der Isosterie nicht nur dieselbe Anzahl von Gesamt- und Valenzelektronen impliziert, sondern auch gleiche Valenzzustände voraussetzt.

Es ist evident, daß die Beziehung (1) als Kriterium für konsistente Valenzanregungsenergien* E verschiedener Spezies, die sich in demselben Valenzzustand befinden, dienen kann, denn hier führen „Ausreißer“ unter diesen E-Werten unweigerlich zu $\sum_i E_i \neq \text{const.}$ Abweichungen von der Konstanz der Summe (1) geben einen Hinweis auf die Größe des Fehlers in E.

* Als Valenzanregungsenergie oder Promotionsenergie bezeichnet man die zur Erreichung eines Valenzzustandes vom Grundzustand aus benötigte Anregungsenergie. Ein weiterer Energiebetrag ist für die Hybridisierung aufzuwenden.

Als Ionisierungsenergie bezeichnet man hingegen den mit der vollständigen Entfernung eines Elektrons aus einem Atom oder Ion verbundenen Energieumsatz.

In der Regel ist ein Valenzzustand mit einem stationären Zustand eines Atoms oder Ions nicht identisch.

¹ I. LANGMUIR, J. Amer. Chem. Soc. **41**, 1543 [1919].

² H. G. GRIMM u. H. WOLFF, in H. GEIGER u. K. SCHEEL (Herausgeber): Handbuch der Physik, Band XXIV/2, p. 976, Berlin, Springer Verlag 1933.

³ J. HINZE u. H. H. JAFFE, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 544 [1962].