

NEUE ANSÄTZE IN DER THEORIE DER KOMPLEXEN IONEN

H. HARTMANN

Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt/Main

Die Anwendungen von Theorien ist erst in zweiter Linie Aufgabe des Theoretikers. Seine erste Aufgabe besteht in der Erfindung neuer theoretischer Systeme. Ich spreche mit Absicht davon, daß solche Systeme erfunden und nicht gefunden werden. Sie wissen alle, daß eine vollständige physikalische Beschreibung der chemischen Tatsachen einen so hohen Grad von Kompliziertheit aufweist, daß ein solcher Typ von Beschreibung den Namen einer Theorie nicht verdient. Wenn wir die Chemie verstehen wollen, müssen wir einfache Bilder verwenden. Diese Bilder sind also in gewissen Punkten wesentlich falsch und können deshalb nicht aus der Natur abgelesen werden. Sie müssen erfunden werden, und Naturwissenschaft ist, wenn Sie so wollen, eine Erfassung der Natur mit Hilfe von Begriffen, die der Mensch selbst erschaffen hat.

Ich will Ihnen hier einen Bericht aus unserer theoretischen Werkstatt geben. Er betrifft die Theorie der Komplexverbindungen, und ich werde mit einem kurzen Rückblick auf die Situation, wie sie zur Zeit besteht, beginnen.

DIE LIGANDENFELDTHEORIE

Ich denke, daß es richtig ist, einen neuen Abschnitt im Gebiet der theoretischen Untersuchungen über Komplexverbindungen mit der Dissertation von Ilse aus dem Jahr 1946 beginnen zu lassen¹. Ilse, der 1948 starb, hat in seiner Dissertation gezeigt, daß, in vollständigem Gegensatz zu der allgemeinen Meinung jener Zeit, die Behandlung komplexer Ionen in erster Näherung als elektrovalente Gebilde physikalisch gerechtfertigt ist, und daß man deshalb eine allgemeine Theorie der komplexen Ionen mit Hilfe der zu jener Zeit seit langem bekannten gruppentheoretischen und störungstheoretischen Methoden aufbauen kann. Die grundlegende Idee der Theorie lautet, daß jedenfalls bei einer sehr großen Zahl komplexer Ionen das Zentralion praktisch als ein isoliertes Gebilde behandelt werden kann, welches durch das von den Liganden erzeugte elektrische Feld beeinflußt wird. Dabei war es von Anfang an klar, daß die Intensitätsparameter des Ligandenfelds den Charakter von Modellparametern besitzen. Lediglich die Größenordnung der Werte dieser Parameter konnte aus Ladungszahlen der Liganden und ihren Abständen abgeschätzt werden. Die daraus folgende Unsicherheit war aber ziemlich bedeutungslos, weil die wichtigsten Resultate der Theorie im wesentlichen schon aus der Symmetrie des Ligandenfelds gefolgert werden konnten. Wir haben verschiedentlich darauf hingewiesen², daß die Zulässigkeit der Grundvorstellungen der

eigentlichen Ligandenfeldtheorie aus dem Variationsprinzip der Quantenmechanik folgt und daß eben deswegen der Erfolg der Ligandenfeldtheorie noch keineswegs den Beweis dafür abgibt, daß die meisten Komplexionen wesentlich elektrovalente Gebilde sind. Ebenfalls aus dem Jahre 1946 stammt ein Programm für die Entwicklung einer Theorie der komplexen Ionen überhaupt, dessen erster Punkt eben die von Ilse begründete und zwei Jahre später von Schläfer³ zum ersten Mal experimentell geprüfte eigentliche Ligandenfeldtheorie gewesen war. Als nächsten Schritt sieht dieses Programm die Behandlung komplexer Ionen im MO-Schema, und zwar mit LCAO-Ansätzen oder allgemeinen Einelektronenfunktionen, vor.

MO-THEORIEN DER KOMPLEXIONEN

Im Frankfurter Institut waren wir von Anfang an überzeugt, daß die verschiedenen Stufen der Theorie ganz verschiedene praktische Bedeutung haben mußten. Selbstverständlich ist eine Theorie, die, wie die seinerzeit geforderte MO-Theorie nicht nur Elektronen des Zentralions, sondern auch solche der Liganden explizit in Rechnung stellt, in dem Sinne genauer, daß sie die physikalische Wirklichkeit zutreffender beschreibt. Sie stellt also in einem gewissen Sinne eine Verbesserung der eigentlichen Ligandenfeldtheorie dar. Auf der anderen Seite ist aber der Erkenntniswert von Theorien, die in einem solchen Sinne verbessert worden sind, in der Regel einfach deshalb geringer als der der verhältnismäßig rohen Ausgangsschemata, weil die quantitative Präzision der Aussage einer Theorie und deren Allgemeinheit und Durchsichtigkeit in der Regel komplementär sind.

Auch der historische Ablauf der Entwicklung läßt deutlich erkennen, daß die Verbesserung der eigentlichen Ligandenfeldtheorie zu einer MO-Theorie sicher erst in zweiter Linie Bedeutung besitzt. Es dürfte jedenfalls klar sein, daß der erhebliche Anstoß, den die Komplexchemie von seiten der Theorie erfahren hat, von der verhältnismäßig rohen eigentlichen Ligandenfeldtheorie ausgegangen und ohne diese Theorie kaum denkbar ist. Wenn gelegentlich behauptet wird, daß die eigentliche Ligandenfeldtheorie nur als Vorläufer einer MO-Theorie aufzufassen sei, so kann man nur feststellen, daß hier offensichtlich vor lauter Bäumen der Wald nicht gesehen wird.

Mit diesen kritischen Bemerkungen will ich nun aber nicht im geringsten die echte Bedeutung von MO-Theorien der Komplexe verkleinern. Selbstverständlich muß man untersuchen, ob im Rahmen solcher Vorstellungen diejenigen Erscheinungen beschrieben werden können, welche im Rahmen der eigentlichen Ligandenfeldtheorie keinen Platz finden.

Das ist auch, wie Sie wissen, schon in erheblichem Umfang getan worden. Man hat etwa seit Wolfsberg und Helmholz⁴ LCAO-Ansätze ohne und mit Elektronenwechselwirkung durchgerechnet. Wie immer bei vollständigen LCAO-Rechnungen war dabei der Rechenaufwand erheblich. Wir haben uns in Frankfurt an diesen Unternehmungen kaum beteiligt, und das mit gutem Grund. Da ich anschließend über unsere eigenen Untersuchungen zur MO-Theorie der Komplexe berichten will, muß ich diesen Grund erläutern:

Jede der bisher bekannt gewordenen MO-Theorien der Komplexe geht von der Aufteilung des gesamten Komplexions in Rümpfe und in

NEUE ANSÄTZE IN DER THEORIE DER KOMPLEXEN IONEN

Aussen elektronen aus. Die Wirkung der Rümpfe wird im allgemeinen als die von Punktladungen angesetzt. Im Falle des Zentralionenrumpfes dürfte es aber unvermeidlich sein, zur Darstellung von dessen Wirkung ein nicht-coulombsches Korrekturpotential hinzuzunehmen. Dieses Korrekturglied ist eine Modellgröße, d.h. also hier eine Größe, deren Wert nicht absolut, sondern nur im Rahmen einer bestimmten approximativen Betrachtungsweise angegeben werden kann.

Die Einelektronenanteile der Systemeigenfunktionen sind bei den bestehenden Theorien vom Typ LCAO. Ihre Bestandteile, die AOs, sind untereinander nicht orthogonal. Darin liegt bekanntlich die Hauptschwierigkeit der LCAO-Theorien. Neben den Nichtorthogonalitätsintegralen treten bei der Energieberechnung Drei- und Vierzentrenintegrale auf. Insgesamt läßt sich im Falle eines oktaedrischen Komplexes die Energie durch zehn Integrale ausdrücken. In diesen stecken die mit Modellgrößen behafteten Rumpfpotentiale. Außerdem werden die Parameter der AOs, wie etwa effektive Kernladungszahlen, welche ebenfalls Parameter der Integrale sind, häufig nicht mitvariirt. Praktisch ist also die LCAO-Theorie der Komplexionen in der Regel eine halbempirische Theorie mit zehn Integralen als Energieparameter. Es ist aber eine Frage des persönlichen Geschmacks, ob man ein solches Gebilde noch als Theorie bezeichnen will. Ich möchte es nicht tun, und deshalb sind wir bei unseren eigenen Untersuchungen andere Wege gegangen.

KOMPLEXIONEN ALS VEREINGUNGSATOME

Wie schon gesagt, besteht die Hauptschwierigkeit der LCAO-Theorien darin, daß die Einelektronenfunktionen aus AOs aufgebaut werden, welche untereinander nicht orthogonal sind. Wie kann man diese Schwierigkeit vermeiden? Nun, man weiß seit geraumer Zeit, daß die LCAO-Ansätze in der Regel nicht so sehr aus sachlichen als aus psychologischen Gründen bevorzugt werden. Das LCAO-Bild kommt den Vorstellungen des Chemikers entgegen, der sich Moleküle als aus Atomen entstanden vorstellt. Die erheblichen Erfolge, die man mit der Methode des vereinigten Atoms erzielt hat⁵, legen es nahe, den Aufbau der Systemeigenfunktionen eines Komplexions aus Einzentreneigenfunktionen zu versuchen. Solche Funktionen lassen sich verhältnismäßig leicht orthogonal wählen, so daß also dann die charakteristische Schwierigkeit der LCAO-Theorie entfällt.

Als Einzentrenfunktionen kommen praktisch nur solche in Frage, die als Eigenfunktionen eines kugelsymmetrischen Problems aufgefaßt werden können. Damit wird natürlich der in den Komplex-Problemen tatsächlich vorliegenden immer niedrigeren Symmetrie nur ungenügend Rechnung getragen, und es ist also kaum zu umgehen, daß die Zulässigkeit der Verwendung von Zentralproblemeigenfunktionen einfach nur durch den Erfolg von repräsentativen Rechnungen belegt werden kann.

Das von den Rümpfen erzeugte Feld, in dem sich die explizit zu behandelnden Elektronen bewegen, unterscheidet sich aber außer in seiner Symmetrie auch in seinem mittleren radialen Verlauf von dem radialen Potentialverlauf bei einfachen Zentralproblemen. Bei großen Abständen vom Zentrum ist das Potential umgekehrt proportional dem Abstand vom

Zentrum. Bei kleineren Abständen dürfte jedoch der Verlauf komplizierter sein.

Es wäre aber sicher eine schlechte Näherung, wenn man als Einelektronenfunktionen solche wählen wollte, die den exakten Eigenfunktionen für die Bewegung eines Elektrons im gemeinsamen Feld der Rümpfe möglichst nahe kämen. Es ist vielmehr sinnvoller, sie den Eigenfunktionen für die Bewegung eines Elektrons in einem effektiven Feld anzunähern, das sich aus dem Feld der Rümpfe und einem Ersatzfeld zusammensetzt, das die Wechselwirkung der Elektronen schon pauschal in Näherung darstellt. Wir wollen das effektive Feld hier für den Fall diskutieren, das ein Ion vom Typ TiX_6^{3-} mit Halogenionen X^- vorliegt. Da bei diesem Ionentyp die negativen Ladungsträger ohne Zweifel gegen den Rand hin angehäuft sind, dürfte es außer Zweifel stehen, daß die effektive potentielle Energie eines Elektrons im Zentrum des Komplexions ein Minimum aufweisen muß. Wenn man versuchen wollte, einen derartigen Verlauf der potentiellen Energie durch eine parabolische Funktion mit dem Minimum im Komplexzentrum darzustellen, so würde man dem Absinken der potentiellen Energie gegen das Zentrum hin nur ungenügend Rechnung tragen. Aus der Elektrostatik ist nämlich bekannt, daß ein parabolischer Potentialverlauf dem Fall der homogen geladenen Kugel entspricht. Dem entgegen ist, wie wir festgestellt haben, bei dem genannten Ionentyp die mittlere Ladungsdichte gegen den Rand hin negativ und gegen das Zentrum hin positiv. Der parabolische Verlauf der potentiellen Energie kommt also für die Determinierung geeigneter Einelektronenfunktionen nicht in Frage. Er muß durch einen Verlauf ersetzt werden, der im Zentrum eine stärker ausgeprägte Mulde besitzt.

Sie sehen, daß diese Überlegungen uns fast zwangsläufig auf eine zunächst wohl außerordentlich fernliegende Vermutung führen, daß nämlich die Eigenfunktionen des Keplerproblems oder eines ihm verwandten Zentralproblems als Einelektronenanteile von Komplexeigenfunktionen für den hier diskutierten Fall geeignet sein könnten. Die weiteren Überlegungen, welche ich Ihnen vortragen möchte, gehen davon aus.

ANSÄTZE MIT WASSERSTOFFÄHNLICHEN EINELEKTRONENFUNKTIONEN

Ich habe die Absicht, Ihnen zu zeigen, daß man schon mit wasserstoffähnlichen Eigenfunktionen, welche insgesamt nur einen Variationsparameter, nämlich die effektive Kernladungszahl, enthalten, sinnvolle Ergebnisse erhalten kann.

Für die weiteren Überlegungen wollen wir annehmen, daß die Halogenliganden des betrachteten Komplextyps tatsächlich Fluorionen sind. Insgesamt sollen das eine Außenelektron des Ti^{3+} und für jeden Fluorliganden je sechs Außenelektronen in Rechnung gezogen werden. Das sind zusammen 37 Elektronen. Für das vom Zentralionenrumpf erzeugte Potential ist in größeren Abständen $4e/r$ zu setzen. Wegen des relativ umfangreichen Rumpfes ist es aber unumgänglich, ein Korrekturpotential hinzuzufügen, das die in kleineren Abständen merklichen Wirkungen der

NEUE ANSÄTZE IN DER THEORIE DER KOMPLEXEN IONEN

Ausdehnungen des Rumpfes darstellt. Wir setzen für das Korrekturpotential c/r^2 und werden später sehen, daß die Theorie eklatant falsche Aussagen liefern würde, wenn wir $c = 0$ setzten. Bei den Liganden liegen die Verhältnisse etwas weniger kompliziert. Wenn man einem negativen Fluorion sechs Elektronen entzieht, behält dieses nurmehr zwei 1s- und zwei 2s-Elektronen. Wegen der relativ hohen Kernladungszahl ($Z = 9$) genügt es, die Ligandenrumpfe als Punktladungen der Größe $5e$ anzusehen.

Tabelle 1

Symmetrie	Zentral-atom	Ligandenfunktionen		Modell-funktionen
		σ	π	
a_{1g}	s	$1/\sqrt{6} (z_1 + z_2 + z_3 + z_4 + z_5 + z_6)$		$5s$
e_g	$d_{x^2-y^2}$ d_{z^2}	$1/2 (z_1 - z_2 + z_4 - z_5)$ $1/2\sqrt{3} (2z_3 + 2z_6 - z_1 - z_2 - z_4 - z_5)$		$4d_y, (5d_y^*)$
t_{1u}	p_x p_y p_z	$1/\sqrt{2} (z_1 - z_4)$ $1/\sqrt{2} (z_2 - z_5)$ $1/\sqrt{2} (z_3 - z_6)$	$1/2 (x_3 + y_2 - x_5 - y_6)$ $1/2 (x_1 + y_3 - x_6 - y_4)$ $1/2 (x_2 + y_1 - x_4 - y_5)$	$4p, 4f_{t_{1u}}, (5p^*)$
t_{2g}	d_{xy} d_{xz} d_{yz}		$1/2 (x_1 + y_2 + x_5 + y_4)$ $1/2 (x_3 + y_1 + x_4 + y_6)$ $1/2 (x_2 + y_3 + x_6 + y_5)$	$3d_\epsilon, 4d_\epsilon^*$
t_{1g}			$1/2 (x_3 - y_1 - x_4 + y_6)$ $1/2 (x_2 - y_3 - x_6 + y_5)$ $1/2 (x_1 - y_2 - x_5 + y_4)$	$5g$
t_{2u}			$1/2 (x_2 - y_1 + x_4 - y_5)$ $1/2 (x_3 - y_2 + x_5 - y_6)$ $1/2 (x_1 - y_3 + x_6 - y_4)$	$4f_{t_{2u}}$

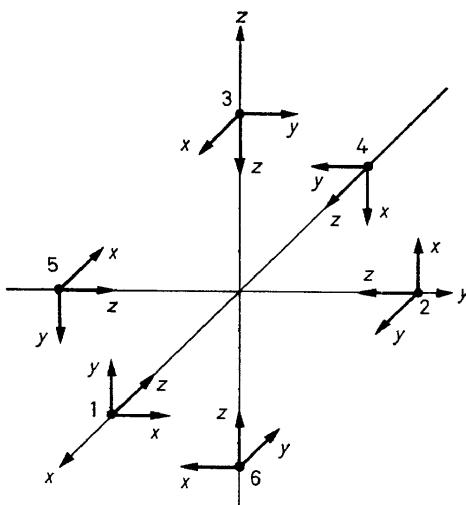
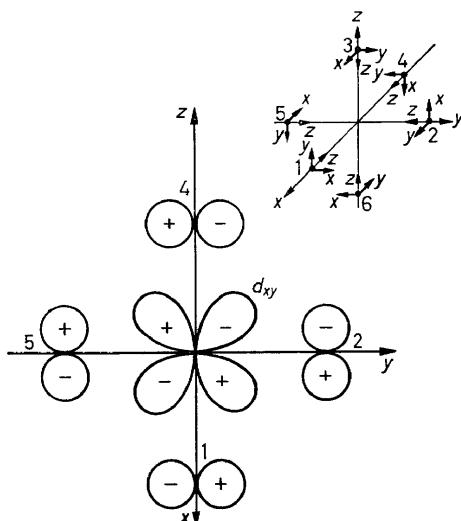


Abbildung 1. σ - und π - Bindungen in einem oktaedrischen Komplex

Durch diese Feststellungen ist der Hamiltonoperator des Problems vollständig beschrieben.

Wir stehen nun, nachdem wir uns entschlossen haben, Einzentren-eigenfunktionen zum Aufbau der Gesamteigenfunktionen der Zustände des Komplexions heranzuziehen, vor der Frage, welche Einelektronenzustände tatsächlich zu besetzen sind, wenn Elektronenkonfigurationen hergestellt werden sollen, aus denen energetisch tiefliegende Komplexzustände hervorgehen. Zur Lösung dieses Problems verfahren wir in Analogie zu den bestehenden LCAO-Theorien und bedienen uns dabei eines sogleich zu formulierenden leitenden Prinzips.

In der *Tabelle 1* sind für das Zentralion und für die Liganden die Einelektronenatomeigenfunktionen bzw. Linearkombinationen aus solchen angegeben, welche zu bestimmten irreduziblen Darstellungen der Oktaedergruppe gehören. Die in der Spalte "Zentralatom" aufgeführten Symbole sind wohl ohne weiteres verständlich. Die mit Indices versehenen Buchstabsymbole in der Spalte "Ligandenfunktionen" bedeuten durchweg atomare p -Eigenfunktionen bei den Liganden. Die *Abbildung 1* dient als Legende für das Lesen der Spalte "Ligandenfunktionen" der *Tabelle 1*. Die zweite und dritte Spalte dieser Tabelle werden bekanntlich dadurch gewonnen, daß man diejenige Darstellung der Oktaedergruppe bestimmt, welche durch die Gesamtheit der vorliegenden einzelnen Atomfunktionen



Symmetrie	Zentralatom	Ligandenfunktionen		Modellfunktionen
		σ	π	
t_{2g}	d_{xy}	—	$x_1 + y_2 + x_5 + y_4$	$3d_e$

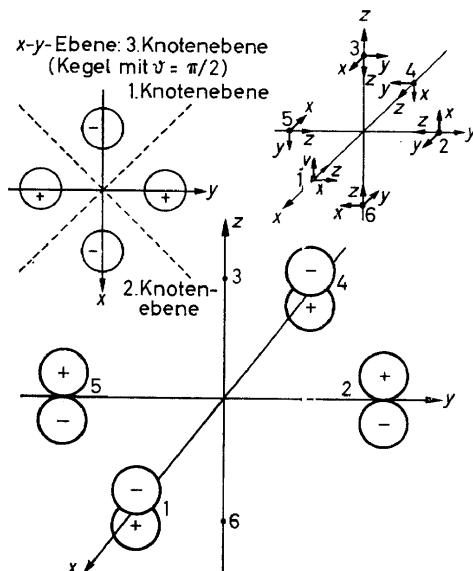
$$\begin{array}{ll} \text{Knotenflächen: } & 2 \text{ Ebenen} \\ & 0 \text{ Kegelflächen} \\ & 0 \text{ Kugeloberflächen} \end{array} \quad \begin{array}{l} m = 2 \\ l - m = 0 \\ n - l - 1 = 0 \end{array} \quad \begin{array}{l} \curvearrowleft l = 2 \\ \curvearrowleft n = 3 \end{array}$$

Abbildung 2

NEUE ANSÄTZE IN DER THEORIE DER KOMPLEXEN IONEN

induziert wird. Diese Darstellung wird dann ausreduziert und anschließend werden Linearkombinationen der Atomfunktionen gebildet, welche sich nach denjenigen irreduziblen Darstellungen transformieren, welche als Bestandteile in der ursprünglich erzeugten Darstellung enthalten sind.

Wenn in einer Zeile des besprochenen Teils der Tabelle mehrere Funktionen stehen, so lassen sich aus diesen ebensoviele unabhängige Linearkombinationen bilden. Es gibt also z.B. zur Darstellung a_{1g} zwei Linearkombinationen, von denen die eine, welche man bindend nennen kann, keine neue Knotenfläche zwischen Zentralatom und Ligandensphäre aufweist, während die andere, dann als lockernd zu bezeichnende, Linearkombination eine solche zusätzliche Knotenfläche besitzt. In den Abbildungen 2 und 3 sind für zwei Komplex-LCAO-Funktionen, welche als Beispiele gewählt wurden, jeweils die Gesamtzahl der Knotenflächen und



Symmetrie	Zentralatom	Ligandenfunktionen		Modellfunktionen
		σ	π	
t_{2u}	—	—	$x_2 - y_1 + x_4 - y_5$	$4 f_{t_{2u}}$

$$\begin{array}{l} \text{Knotenflächen: } 2 \text{ Ebenen} \\ 1 \text{ Kegelfläche} \\ 0 \text{ Kugeloberflächen} \end{array} \quad \begin{array}{l} m = 2 \\ l - |m| = 1 \\ n - l - 1 = 0 \end{array} \quad \begin{array}{l} \curvearrowleft l = 3 \\ \curvearrowleft n = 4 \end{array}$$

Abbildung 3

die Anzahl der verschiedenen Arten von Knotenflächen angegeben. Das leitende Prinzip für den Aufbau unserer eigenen Theorie lautet nun, daß wir den Komplex-LCAO-Funktionen solche als Modellfunktionen bezeichneten Einzentrenfunktionen zuordnen, daß diese Modellfunktionen die

gleiche Zahl von Knotenflächen und nach Möglichkeit auch gleiche oder ähnliche Arten von Knotenflächen aufweisen, wie die LCAO-Funktionen, denen sie zugeordnet sind. Die Gesamtheit der Einzentrenfunktionen, die wir auf diese Weise erhalten haben, ist in *Tabelle 1* in der Spalte "Modellfunktionen" angegeben.

Nun ist man in der Lage, die energetisch tiefliegendsten Elektronenkonfigurationen des Komplexions anzuschreiben. Diese sind für den hier diskutierten Fall in *Tabelle 2* zusammengefaßt. Am rechten Rand dieser Tabelle sind gleich die Symbole der Terme angegeben, welche aus den

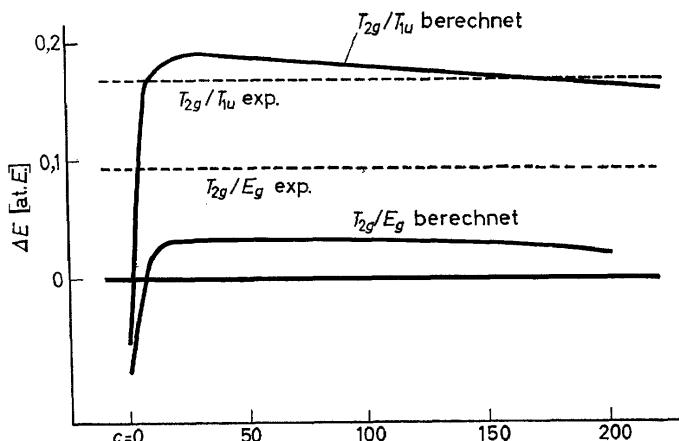
Tabelle 2

Konfiguration $[\text{Ti}^{\text{III}} \text{F}_6]^{3-}$:

$3d_e^6$	$4p^6$	$4d_g^4$	$4f^6 t_{1u}$	$4f^6 t_{2u}$	$5s^2$	$5g^6 t_{1g}$	$4d_e^1$	T_{2g}
							$5d_g^1$	E_g
							$5p^1$	T_{1u}

Konfigurationen entstehen. Die zugehörigen Energien können jetzt mit Hilfe des angegebenen Hamiltonoperators in konventioneller Weise berechnet werden. Sie sind Funktionen der effektiven Kernladungszahl und der Konstante c des Korrekturpotentials. Wir haben sämtliche Energien hinsichtlich der effektiven Kernladungszahl minimiert, so daß also die dann optimalen Energiewerte als Funktionen der Konstante c erscheinen.

In *Abbildung 4* ist nun dargestellt, welche Werte die Termdifferenzen

*Abbildung 4.* Einfluß des Potentials c/r^2 auf die berechneten Termdifferenzen

zwischen dem Grundzustand und den beiden angeregten Zuständen als Funktion von c annehmen. In die Abbildung sind außerdem als gestrichelte Linien größtenteils die empirischen Werte für diese Termdifferenzen eingetragen. Man sieht, daß die Termreihenfolge richtig

NEUE ANSÄTZE IN DER THEORIE DER KOMPLEXEN IONEN

herauskommt. Das ist natürlich keineswegs selbstverständlich, sondern in Anbetracht des rohen Näherungscharakters der wasserstoffähnlichen Funktionen ein sehr bemerkenswertes Resultat. Weiterhin stellt man fest, daß die Theorie die Größe der kleineren Termdifferenz nicht ganz zur Hälfte darstellen kann, während es einen ganzen Bereich von c -Werten gibt, für die die berechnete größere Termdifferenz den experimentellen Wert erreicht oder überschreitet.

Insgesamt ist das Ergebnis der Rechnung sehr interessant. Bei der Beurteilung des quantitativen Aspekts hat man ja zu bedenken, daß eine Änderung des einzigen Variationsparameters gleichzeitig die Verteilung derjenigen Elektronen, welche sich vorwiegend in der Nähe des Zentralionenrumpfes aufhalten, und die der Ligandenelektronen verändert. Dementsprechend ist es auch nicht erstaunlich, daß zwei Termdifferenzen, von denen die eine vorwiegend einem Übergang innerhalb des Zentralions und die andere einem Elektronenübergang zwischen Zentralion und Ligandenosphäre entspricht, verschieden gut wiedergegeben werden. Zur Erläuterung dieses Unterschiedes ist in Abbildung 5 für die beiden angeregten Zustände des Komplexions die radiale Dichteverteilung des gesamten explizit behandelten Elektronensystems angegeben.

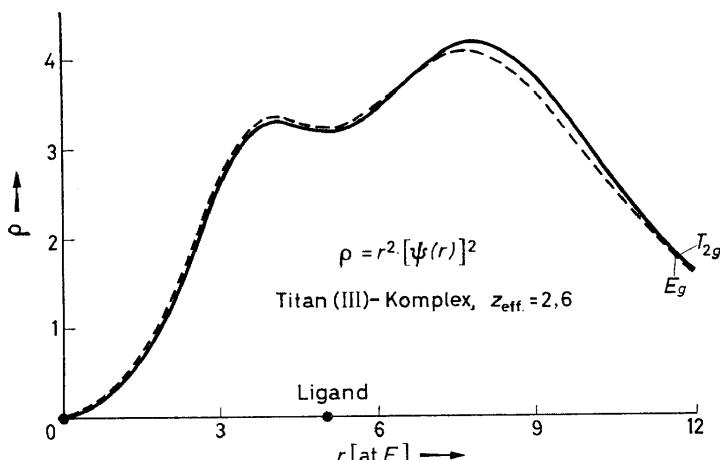


Abbildung 5. Titan(III)-Komplex

Wir haben natürlich nicht nur Rechnungen vom hier dargestellten Typ ausgeführt. Über diese anderen Untersuchungen möchte ich an dieser Stelle nicht ausführlich berichten. Zwei kurze Andeutungen sollen genügen. Man könnte daran denken, als Einelektronenanteile exakte Eigenfunktionen eines Kugelkastens oder eines Kugelkastens mit innerer Potentialstufe zu verwenden. Das haben wir gemacht. Die Ergebnisse sind interessant, aber das Verfahren scheint weniger aussichtsreich zu sein als das hier dargestellte. Weiterhin ist es wohl selbstverständlich, daß wir nach dem recht befriedigenden Ausgang unserer Rechnungen mit wasserstoffähnlichen Eigenfunktionen jetzt dazu übergegangen sind, einen Satz von

Einelektronenfunktionen zu erproben, der insgesamt drei Variationsparameter enthält, die im wesentlichen die Bedeutung von drei verschiedenen effektiven Kernladungszahlen für die drei vorkommenden Hauptquantenzahlwerte besitzen. Man kann diese Funktionen, welche ebenfalls untereinander streng orthogonal gewählt worden sind, als wasserstoffverwandt bezeichnen, weil sie sich nach Zahl und Art der Knotenflächen den wasserstoffsähnlichen Funktionen eindeutig zuordnen lassen. Ich bin noch nicht in der Lage, Ihnen letzte Ergebnisse dieses Programms mitzuteilen. Zur Zeit sind wir noch mit der Durchführung wichtiger numerischer Teilprobleme beschäftigt.

Ich hoffe, Ihnen gezeigt zu haben, daß die Anwendung der Grundidee des vereinigten Atoms auf ganze Komplexe zu einem recht brauchbaren theoretischen System führt, das in der Korrekturpotentialkonstante c nur einen justierbaren Parameter besitzt und deshalb wirklich als Theorie bezeichnet werden darf.

Schließlich möchte ich noch sagen, daß an den besprochenen Arbeiten die Herren Dr. Zeeck, Jug und Dr. Ludi beteiligt sind.

Literaturverzeichnis

- 1a F. E. Ilse, Dissertation, Frankfurt 1946.
- b H. Hartmann und F. E. Ilse, *Z. Physik. Chem.* **197**, 239 (1951); *Z. Naturforsch.* **6**, 751 (1951).
- 2 H. Hartmann, *International Symposium on the Chemistry of the Coordination Compounds, Roma 1957*, 64.
- 3 H. L. Schläfer, Dissertation, Frankfurt 1948.
- b H. Hartmann und H. L. Schläfer, *Z. Physik. Chem.* **197**, 116 (1951); *Z. Naturforsch.* **6**, 760 (1951).
- 4 M. Wolfsberg und L. Helmholz, *J. Chem. Phys.* **20**, 837 (1952).
- 5a H. Hartmann, *Z. Naturforsch.* **2**, 489 (1947).
- b H. Hartmann und G. Gliemann, *Z. Physik. Chem.* **15**, 108 (1958).
- c H. Hartmann und F. Grein, *Z. Physik. Chem.* **22**, 305 (1959).
- d H. Hartmann und G. Gliemann, *Z. Physik. Chem.* **19**, 29 (1959).
- e H. Hartmann, F. Grein, und R. Zettler-Thieler, *Z. Physik. Chem.* **25**, 415 (1960).
- f H. Hartmann und W. Mosch, *Theoretica Chim. Acta* **2**, 29 (1964).