

ABHÄNGIGKEIT DER REAKTIONSRICHTUNG UND SUBSTANZSTRUKTUR VON DER ELEKTRONEGATIVITÄT DER BETEILIGTEN ELEMENTE

V.FREI

*Institut für anorganische Chemie,
Karlsuniversität, 128 40 Prag 2*

Eingegangen am 5. April 1975

An einer Reihe von Beispielen wird der Beweis erbracht, daß die Richtung der chemischen Reaktion — und damit auch das Entstehen der stabilsten Strukturordnung — durch das Entstehen von Substanzen charakterisiert ist, die gegen anderen Substanzen durch die minimale Ausgangssumme, bzw. durch das Produkt der Elektronegativitäten der Bindungen und der Atombindungspartner des gegenwärtigen elektronegativsten Elements gekennzeichnet sind. In besonderen Fällen, in denen diese Summe, bzw. dieses Produkt auf beiden Seiten der Gleichung gleich ist, gilt die in der vorhergehenden Arbeit abgeleitete Regel.

In der vorangegangenen Arbeit¹ beschäftigten wir uns mit besonderen Fällen, in denen sich an den Atomen des elektronegativsten Elements der verglichenen Substanzen die durch die gleiche Summe der Elektronegativitäten der Valenzpartnerbindungen dieser Atome ausgedrückte Elektronendichte zeigt.

In Fällen, in denen sich die verglichenen Substanzen durch die Elektronendichte an den Atomen des elektronegativsten Elements unterscheiden, zeigt es sich, daß die Form am stabilsten ist, in der die Elektronendichte an den Atomen des elektronegativsten Elements maximal und die ihr indirekt proportionale Summe, bzw. das Produkt der Elektronegativitäten der Bindungen und der Bindungspartner dieser Atome demnach minimal ist. Am stabilsten ist der Zustand, in dem gilt, daß die Summe, das Produkt oder eine andere Funktion, die mit der Elektronegativität der Bindungen und der Atombindungspartner des elektronegativsten Elements wächst, minimal ist.

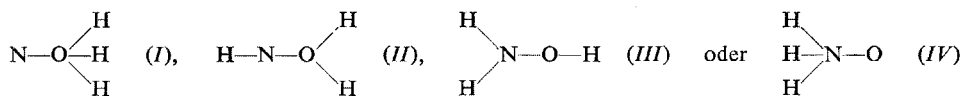
Diese Schlußfolgerung wurde von uns mit Rücksicht auf die Unwilligkeit der elektronegativsten Elemente, eigene Elektronen in die Bindungen einzulegen, und mit Rücksicht auf ihre Bereitwilligkeit, ihre Elektronenanordnung durch Elektronen der Elemente mit minimaler Elektronegativität zu ergänzen, vorausgesetzt und durch unsere Erfahrungen vollauf bestätigt. Als Extremfall erweist sich der Übergang des Atoms des elektronegativsten Elements in das Anion, wo die angeführte Summe der Elektronegativitäten seiner Bindungen und der auf dieses hinggerichteten Bindungen seiner Bindungspartner den Nullwert aufweist. Die Realisierung dieses extremen Zustands ist durch das Erfordernis beschränkt, daß auch die Atome der weniger

elektronegativsten Elemente der reagierenden Substanzen stabile Elektronenanzahl aufweisen, so daß das Anion-Kationpaar nur dann entsteht, wenn die Solvatisierung des Kations sichergestellt ist.

Zum Unterschied von der Regel der minimalen Streuung der Elektronendichte an den Atomen des elektronegativsten Elements¹ wird diese Regel im weiteren als Regel der maximalen Elektronendichte an den Atomen des elektronegativsten Elements bezeichnet.

Als am stabilsten und meistvertretenen ist demnach das Reaktionsprodukt mit einer solchen Struktur zu werten, für die gilt, daß die Summe (das Produkt) der Bindungselektronegativitäten der anwesenden Sauerstoffatome und der Bindungen ihrer Partner am niedrigsten sind:

Ist die Struktur beispielsweise des Hydroxylamins



berechnet?

Die Elektronendichte an den Sauerstoffatomen in den einzelnen Strukturen ist unterschiedlich. Es wird die Elektronegativität der Sauerstoffbindungen X_{O} und die Elektronegativität der Bindungen, welche durch die Bindungspartner des Sauerstoffs am Sauerstoff gesendet werden O_{x} , (siehe¹) berechnet.

<i>I</i>	Summe	Produkt	<i>II</i>	Summe	Produkt
$X_{\text{O}} \ 3,3 \cdot 6 = 19,8$	26,1	125	$X_{\text{O}} \ 3,3 \cdot 4 = 13,2$	17,4	55,5
$O_{\text{x}} \ 0 + 2,1 \cdot 3 = 6,3$			$O_{\text{x}} \ 2,1 \cdot 2 = 4,2$		
<i>III</i>			<i>IV</i>		
$X_{\text{O}} \ 3,3 \cdot 2 = 6,6$	11,7	33,7	$X_{\text{O}} \ 0$	6,0	0
$O_{\text{x}} \ 3,0 + 2,1 = 5,1$			$O_{\text{x}} \ 3,0 \cdot 2 = 6,0$		

Die höchste Elektronendichte am Sauerstoffatom zeigt sich demnach im Fall *IV*. Eine solche stabilste Struktur, oder allgemein das Reaktionsprodukt, enthalten stets die maximale Anzahl freier Elektronen an den Atomen des elektronegativsten Elements. Zeigen sich mehr mögliche Produkte mit der maximalen Anzahl freier Elektronen an den Atomen des elektronegativsten Elements, dann ist allerdings dasjenige am stabilsten, in dem sich an diese Atome Partner mit minimaler Elektronegativität binden.

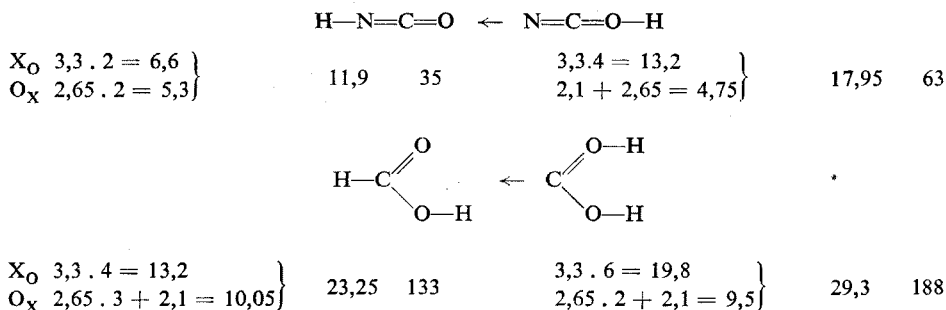
Zwecks Dokumentierung der angeführten Schlußfolgerungen wird weiter unten eine Anzahl verschiedener Beispiele vorgenommen. Die angeführte Lösung der Hydroxylaminstruktur gehört in die Gruppe der Beispiele „Isomerisation durch Protonverlagerung“ (Tautomerisation). Diese Umdissoziierung der Protonen hat

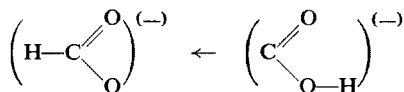
in polaren Lösungsmitteln — es werden nämlich dauernd Reaktionen in wäßrigen Lösungen in Betracht gezogen¹ — zur Folge, daß das stabilste Produkt auch das am wenigsten saure ist, also das Produkt, bei dem sich nicht nur am elektronegativsten Element sondern auch am Wasserstoff die maximale Elektronendichte zeigt, da sich das azidobasische Gleichgewicht zugunsten eines solchen Produktes, beispielsweise von $\text{H}_2\text{N—OH} \rightarrow \text{H}_3\text{N—O}$, einstellt. Tatsächlich sind diese beiden Anforderungen nicht nur beim Hydroxylamin (Struktur IV) sondern in allen gelösten Beispielen der Tautomerisation gleichzeitig erfüllt.

Beide angeführten Verfahren (vgl.¹) zur Sicherung der stabilsten Produkte (Regel der maximalen Dichte und der minimalen Streuung der Elektronendichte an den Atomen des elektronegativsten Elements) ergänzen sich hinsichtlich der Verwendung gegenseitig, so daß sie zur Bestimmung der überwiegenden Richtung jeder beliebigen Reaktion verwendet werden können, beginnend mit den Isomerisierungsgleichgewichten über die Assoziations-, Dissoziations- und Polymerisationsgleichgewichte der Substanzen bis zu den allgemeinen Reaktionen, wo die größere Zahl von Substanzen reagiert und die größere Anzahl von Substanzen entsteht. Hierbei ist der in dieser Arbeit diskutierte Vorgang weit häufiger als der in der vorhergehenden Arbeit erörterte, verwendbar, da lediglich in der Minderheit der Fälle in allen verglichenen Substanzen die gleiche Elektronendichte an den Atomen des elektronegativsten Elemente herrscht.

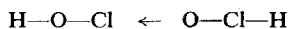
In solchen Fällen, in denen auf den einzelnen Seiten der Gleichung eine größere Anzahl von Teilchen der größeren Zahl von Substanzen auftritt, werden die erörterten Größen (Elektronegativität der Bindungen des Atoms des elektronegativsten Elements und der Bindungen seiner Partner) als Summe für die angeführte Teilchenzahl aller Substanzarten, die auf der einen Seite der Gleichung auftreten, gezählt und mit den analogen Größen für die angeführte Teilchenzahl aller Substanzarten auf der anderen Seite der Gleichung verglichen. Dabei wird sorgfältig die Elektronenzahl verglichen, die von den untersuchten Atomen bei der verglichenen Anordnung des Substanzteilchens in die Bindungen eingelegt werden; Berechnungsweise vgl.¹).

Tautomerisation





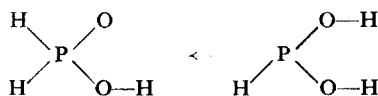
$$\left. \begin{array}{l} X_{\text{O}} \ 3,3 \cdot 2 = 6,6 \\ O_{\text{X}} \ 2,65 \cdot 3 = 7,95 \end{array} \right\} \quad 14,55 \quad 52,5 \quad \left. \begin{array}{l} 3,3 \cdot 4 = 13,2 \\ 2,65 \cdot 2 + 2,1 = 7,4 \end{array} \right\} \quad 20,6 \quad 98$$



$$\left. \begin{array}{l} X_{\text{O}} \ 3,3 \cdot 2 = 6,6 \\ O_{\text{X}} \ 3,35 + 2,1 = 5,45 \end{array} \right\} \quad 12,05 \quad 36 \quad \left. \begin{array}{l} 0 \\ 3,35 \cdot 2 = 6,7 \end{array} \right\} \quad 6,7 \quad 0$$

$$\left. \begin{array}{l} X_{\text{Cl}} \ 3,35 \\ \text{Cl}_{\text{X}} \ 3,3 \end{array} \right\} \quad 6,65 \quad 11,1 \quad \left. \begin{array}{l} 3,35 \cdot 3 = 10,05 \\ 2,1 \end{array} \right\} \quad 12,15 \quad 21,1$$

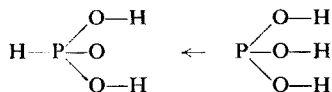
(Hier ist Chlor das elektronegativste Element)



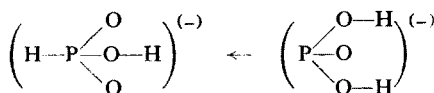
$$\left. \begin{array}{l} X_{\text{O}} \ 3,3 \cdot 2 = 6,6 \\ O_{\text{X}} \ 2,7 \cdot 3 + 2,1 = 10,2 \end{array} \right\} \quad 16,8 \quad 67,3 \quad \left. \begin{array}{l} 3,3 \cdot 4 = 13,2 \\ 2,7 \cdot 2 + 2,1 = 9,6 \end{array} \right\} \quad 22,8 \quad 127$$



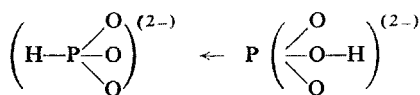
$$\left. \begin{array}{l} X_{\text{O}} \ 0 \\ O_{\text{X}} \ 2,7 \cdot 3 = 8,1 \end{array} \right\} \quad 8,1 \quad 0 \quad \left. \begin{array}{l} 3,3 \cdot 2 = 6,6 \\ 2,7 \cdot 2 + 2,1 = 7,5 \end{array} \right\} \quad 14,1 \quad 49,5$$



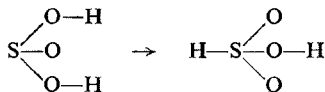
$$\left. \begin{array}{l} X_{\text{O}} \ 3,3 \cdot 4 = 13,2 \\ O_{\text{X}} \ 2,1 \cdot 2 + 2,7 \cdot 4 = 15,0 \end{array} \right\} \quad 28,2 \quad 198 \quad \left. \begin{array}{l} 3,3 \cdot 6 = 19,8 \\ 2,7 \cdot 3 + 2,1 \cdot 3 = 14,4 \end{array} \right\} \quad 34,2 \quad 285$$



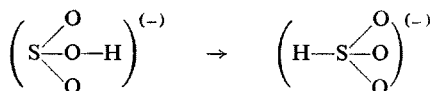
$$\left. \begin{array}{l} X_{\text{O}} \ 3,3 \cdot 2 = 6,6 \\ O_{\text{X}} \ 2,7 \cdot 4 + 2,1 = 12,9 \end{array} \right\} \quad 19,5 \quad 85 \quad \left. \begin{array}{l} 3,3 \cdot 4 = 13,2 \\ 2,7 \cdot 3 + 2,1 \cdot 2 = 12,3 \end{array} \right\} \quad 25,5 \quad 162$$



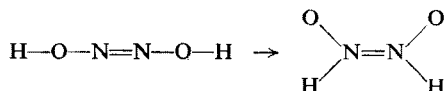
$$\left. \begin{array}{l} \text{X}_\text{O} \ 0 \\ \text{O}_\text{X} \ 2,7 \cdot 4 = 10,8 \end{array} \right\} \quad 10,8 \quad 0 \quad \left. \begin{array}{l} 3,3 \cdot 2 = 6,6 \\ 2,7 \cdot 3 + 2,1 = 10,2 \end{array} \right\} \quad 16,8 \quad 67$$



$$\left. \begin{array}{l} \text{X}_\text{O} \ 3,3 \cdot 4 = 13,2 \\ \text{O}_\text{X} \ 3,05 \cdot 4 + 2,1 \cdot 2 = 16,4 \end{array} \right\} \quad 29,6 \quad 217 \quad \left. \begin{array}{l} 3,3 \cdot 2 = 6,6 \\ 3,05 \cdot 5 + 2,1 = 17,35 \end{array} \right\} \quad 23,95 \quad 115$$

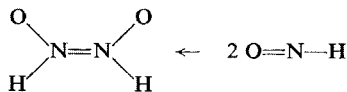


$$\left. \begin{array}{l} \text{X}_\text{O} \ 3,3 \cdot 2 = 6,6 \\ \text{O}_\text{X} \ 3,05 \cdot 4 + 2,1 = 14,3 \end{array} \right\} \quad 20,9 \quad 94,3 \quad \left. \begin{array}{l} 0 \\ 3,05 \cdot 5 = 15,25 \end{array} \right\} \quad 15,25 \quad 0$$



$$\left. \begin{array}{l} \text{X}_\text{O} \ 3,3 \cdot 4 = 13,2 \\ \text{O}_\text{X} \ 2,1 \cdot 2 + 3,0 \cdot 2 = 10,2 \end{array} \right\} \quad 23,4 \quad 135 \quad \left. \begin{array}{l} 0 \\ 3,0 \cdot 4 = 12,0 \end{array} \right\} \quad 12,0 \quad 0$$

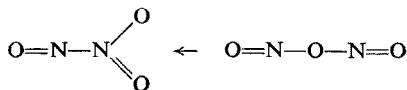
Isomerisation durch Strukturänderung oder Polymerisation



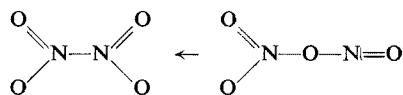
$$\left. \begin{array}{l} \text{X}_\text{O} \ 0 \\ \text{O}_\text{X} \ 3,0 \cdot 4 = 12,0 \end{array} \right\} \quad 12,0 \quad 0 \quad \left. \begin{array}{l} 3,3 \cdot 4 = 13,2 \\ 3,0 \cdot 4 = 12,0 \end{array} \right\} \quad 25,2 \quad 158$$



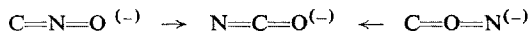
$$\left. \begin{array}{l} \text{X}_\text{O} \ 3,3 \cdot 2 = 6,6 \\ \text{O}_\text{X} \ 3,0 \cdot 2 = 6,0 \end{array} \right\} \quad 12,6 \quad 40 \quad \left. \begin{array}{l} 0 \\ 3,0 \cdot 2 = 6,0 \end{array} \right\} \quad 6,0 \quad 0 \quad \left. \begin{array}{l} 3,3 \cdot 6 = 19,8 \\ 3,0 \cdot 2 = 6,0 \end{array} \right\} \quad 25,8 \quad 119$$



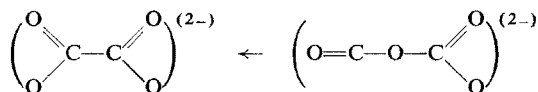
X_O 3,3 . 4 = 13,2		31,2	238		3,3 . 6 = 19,8		37,8	353
O_X 3,0 . 6 = 18,0					3,0 . 6 = 18,0			



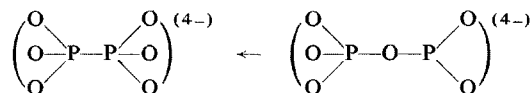
X_O 3,3 . 4 = 13,2		37,2	317		3,3 . 6 = 19,8		43,8	476
O_X 3,0 . 8 = 24,0					3,0 . 8 = 24,0			



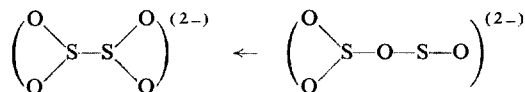
X_O 3,3 . 2 = 6,6	12,6	40	3,3 . 2 = 6,6	11,9	35	3,3 . 6 = 19,8	22,8	59
O_X 3,0 . 2 = 6,0								



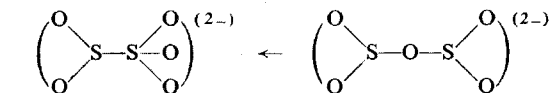
X_O 3,3 . 4 = 13,2		29,1	210		3,3 . 6 = 19,8		35,7	315
O_X 2,65 . 6 = 15,9					2,65 . 6 = 15,9			



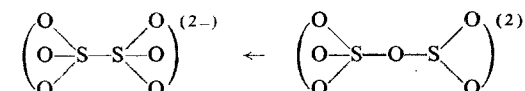
X_O 0	21,6	0	3,3 . 2 = 6,6	29,2	142
O_X 2,7 . 8 = 21,6					

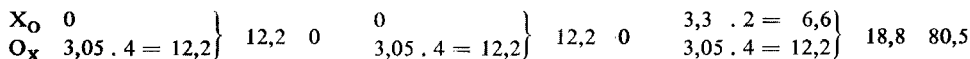
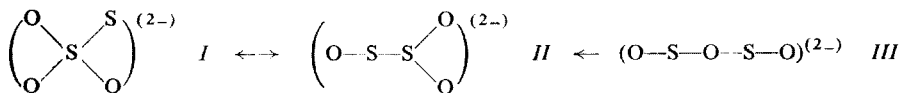


X_O 0	18,3	0	3,3 . 2 = 6,6	24,9	121
O_X 3,05 . 6 = 18,3					



X_O 0	24,4	0	3,3 . 2 = 6,6	31,0	161
O_X 3,05 . 8 = 24,4					



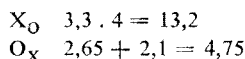
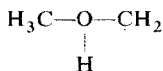


Beim Thiosulfatanion kann also zwischen der Formulierung *I* und *II* nicht entschieden werden und es hilft in diesem Fall auch der Vergleich der Streuung der Elektronendichte an den Sauerstoffatomen nicht¹, da die Streuung auch in beiden Fällen die gleiche ist. Der Formulierung *II* entspricht aber die kleinere Streuung der Elektronendichte an den Schwefelatomen, so daß hier ein bestimmter Grund zugunsten dieses Isomers vorhanden wäre. Im festen Zustand kann allerdings die höhere Gitterenergie der symmetrischeren tetraedrischen Teilchen mit der Formulierung *I* ein größeres Gewicht haben, in der Lösung kann jedoch auch das Vorkommen des Isomers *II* erwartet werden, das sich auch als erstes Glied der mit Dithionit, Disulfid und Dithionat fortführenden Reihe einordnet.

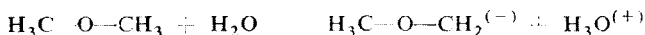
Ist Äther stabiler oder der mit ihm isomere Alkohol?



Also kann auf diese Weise auch die Stabilität von Substanzen, die spontan nicht ineinander übergehen, bewertet werden, da eine hohe Aktivierungsenergie erforderlich wäre, beispielsweise müßte hier übergangsweise die Form $\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2$ entstehen, die in der Richtung des Pfeils reagierte.



Die Entstehung dieser Form widerspricht jedoch unserer Regel und es ist übrigens bereits auf den ersten Blick offensichtlich, daß aus dem neutralen Wasserstoffatom ein starksaures H entstehen würde (Oxonium-). Auch der Übergang über den dissoziierten Zustand ist ungünstig:





Die höhere Stabilität des Äthanol gegenüber Dimethyläther zeigt sich beispielsweise durch ihre Verbrennungswärme.

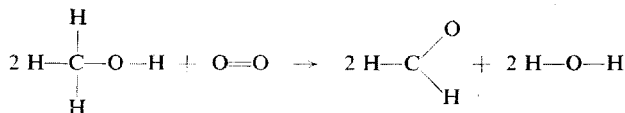
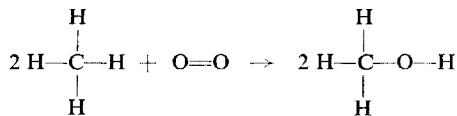
Bei komplizierteren Substanzen genügt es, den Vergleich nur für diesen Molekülteil durchzuführen, der sich bei der Reaktion ändert oder der bei den verglichenen Substanzen verschieden ist.

Z.B.: ist die Nitro- oder Nitrito-Funktionsgruppe stabiler?

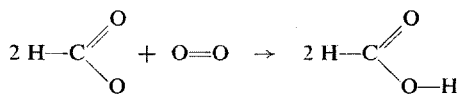


Allgemeine chemische Reaktionen

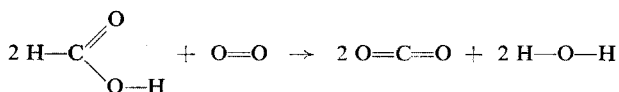
Die Reaktionsschemata werden so gelöst, daß durch Vergleichen beider Finalgruppen vorerst die Reaktionsrichtung festgestellt und dann ermittelt wird, über welche Zwischenprodukte die Reaktion verläuft. Es handelt sich dabei um Zwischenprodukte, deren Entstehen eine minimale Aktivierungsenergie erfordert, also um Zwischenprodukte, die von allen möglichen Zwischenprodukten wieder die maximale Elektromendichte an den gegenwärtigen Atomen des elektronegativsten Elements zeigen.



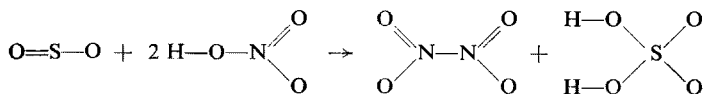
$$\left. \begin{array}{l} X_O \quad 3,3 \cdot 8 = 26,4 \\ O_X \quad 2,65 \cdot 2 + 2,1 \cdot 2 + \\ \quad + 3,3 \cdot 4 = 22,7 \end{array} \right\} \quad 49,1 \quad 600 \quad \left. \begin{array}{l} 3,38 = 26,4 \\ 2,65 \cdot 4 + 2,1 \cdot 4 = 19,0 \end{array} \right\} \quad 45,4 \quad 502$$



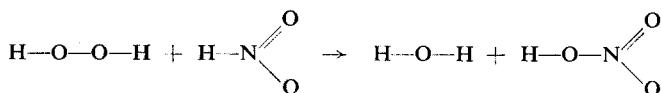
$$\left. \begin{array}{l} X_O \quad 3,3 \cdot 8 = 26,4 \\ O_X \quad 2,65 \cdot 4 + 3,3 \cdot 4 = 23,8 \end{array} \right\} \quad 50,2 \quad 638 \quad \left. \begin{array}{l} 3,3 \cdot 8 = 26,4 \\ 2,65 \cdot 6 + 2,1 \cdot 2 = 20,1 \end{array} \right\} \quad 46,5 \quad 532$$



$$\left. \begin{array}{l} X_O \quad 3,3 \cdot 12 = 29,6 \\ O_X \quad 3,3 \cdot 4 + 2,65 \cdot 6 + \\ \quad + 2,1 \cdot 2 = 33,3 \end{array} \right\} \quad 72,9 \quad 1320 \quad \left. \begin{array}{l} 3,3 \cdot 12 = 39,6 \\ 2,65 \cdot 8 + 2,1 \cdot 4 = 29,6 \end{array} \right\} \quad 69,2 \quad 1170$$



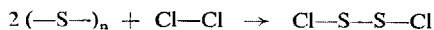
$$\left. \begin{array}{l} X_O \quad 3,3 \cdot 10 = 33,0 \\ O_X \quad 3,05 \cdot 4 + 3,0 \cdot 10 + \\ \quad + 2,1 \cdot 2 = 46,4 \end{array} \right\} \quad 79,4 \quad 1540 \quad \left. \begin{array}{l} 3,3 \cdot 8 = 26,4 \\ 3,0 \cdot 8 + 3,05 \cdot 6 + \\ \quad + 2,1 \cdot 2 = 46,5 \end{array} \right\} \quad 72,9 \quad 1230$$



$$\left. \begin{array}{l} X_O \quad 3,3 \cdot 6 = 19,8 \\ O_X \quad 3,3 \cdot 2 + 3,0 \cdot 4 + \\ \quad + 2,1 \cdot 2 = 22,8 \end{array} \right\} \quad 42,6 \quad 452 \quad \left. \begin{array}{l} 3,3 \cdot 6 = 19,8 \\ 3,0 \cdot 5 + 2,1 \cdot 3 = 21,3 \end{array} \right\} \quad 41,1 \quad 422$$



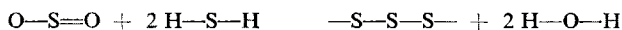
$$\left. \begin{array}{l} X_{Cl} \quad 3,35 \cdot 2 = 6,7 \\ Cl_X \quad 3,35 \cdot 2 = 6,7 \end{array} \right\} \quad 13,4 \quad 45 \quad \left. \begin{array}{l} 3,35 \cdot 2 = 6,7 \\ 2,1 \cdot 2 = 4,2 \end{array} \right\} \quad 10,9 \quad 28$$



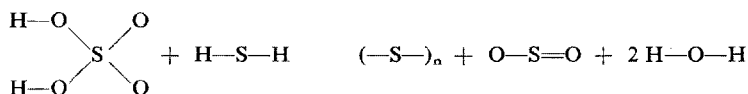
$$\left. \begin{array}{l} X_{Cl} \quad 3,35 \cdot 2 = 6,7 \\ Cl_X \quad 3,35 \cdot 2 = 6,7 \end{array} \right\} \quad 13,4 \quad 35 \quad \left. \begin{array}{l} 3,35 \cdot 2 = 6,7 \\ 3,05 \cdot 2 = 6,1 \end{array} \right\} \quad 12,8 \quad 41$$

und ähnlich beim Entstehen höherer Schwefelchloride.

Wird die feste Substanz ausgeschlossen oder reagiert sie, wie dies in den vorhergehenden Beispielen mit Schwefel der Fall ist, schaltet sich die Gitterenergie in die energetische Bilanz ein, die allerdings in unserer Berechnung nicht berücksichtigt wird. Allgemein wird die Seite der Gleichung preferiert, an der sich die feste Substanz befindet, wobei auch Änderung der Reaktionsrichtung erfolgen kann, z.B.:



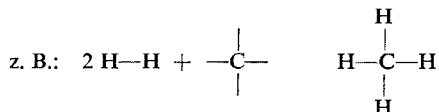
$$\left. \begin{array}{l} \text{X}_\text{O} \quad 3,3 \cdot 2 = 6,6 \\ \text{O}_\text{X} \quad 3,05 \cdot 4 = 12,2 \end{array} \right\} \quad 18,8 \quad 80,5 \quad \left. \begin{array}{l} 3,3 \cdot 4 = 13,2 \\ 2,1 \cdot 4 = 8,4 \end{array} \right\} \quad 21,6 \quad 111$$



$$\left. \begin{array}{l} \text{X}_\text{O} \quad 3,3 \cdot 4 = 13,2 \\ \text{O}_\text{X} \quad 3,05 \cdot 6 + 2,1 \cdot 2 = 22,5 \end{array} \right\} \quad 35,7 \quad 297 \quad \left. \begin{array}{l} 3,3 \cdot 6 = 19,8 \\ 3,05 \cdot 4 + 2,1 \cdot 4 = 20,6 \end{array} \right\} \quad 40,4 \quad 408$$

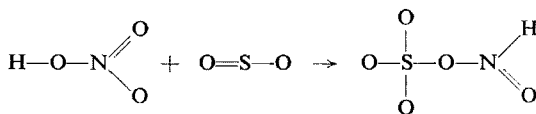
zugunsten der ausgeschiedenen unlöslichen Substanz, die allerdings auch flüssig oder gasförmig sein kann, wobei es sich um die gleiche Erscheinung handelt, der man auch bei der Bewertung des Verlaufs chemischer Reaktionen mit Hilfe der Gleichgewichtskonstanten begegnet.

Bisweilen bleibt zwar die energetische Bilanz der Reaktion in der unserer Berechnung entsprechenden Richtung positiv, verläuft jedoch zufolge hoher Aktivierungsenergie der Reaktion (gleich der Gitterenergie der unlöslichen Substanz) nicht spontan,

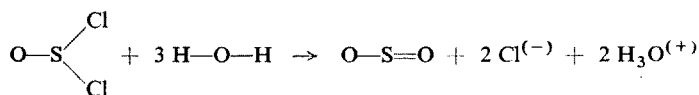


$$\left. \begin{array}{l} \text{X}_\text{C} \quad 2,65 \cdot 4 = 10,6 \\ \text{C}_\text{X} \quad 2,65 \cdot 4 = 10,6 \end{array} \right\} \quad 21,2 \quad 112 \quad \left. \begin{array}{l} 2,65 \cdot 4 = 10,6 \\ 2,1 \cdot 4 = 8,4 \end{array} \right\} \quad 19,0 \quad 89$$

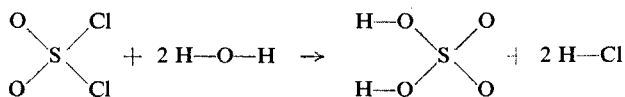
in den weiteren Beispielen werden daher heterogene Reaktionen vermieden:



$$\left. \begin{array}{l} \text{X}_\text{O} \quad 3,3 \cdot 6 = 19,8 \\ \text{O}_\text{X} \quad 3,05 \cdot 4 + 3,0 \cdot 5 + \\ \quad \quad + 2,1 = 29,3 \end{array} \right\} \quad 49,1 \quad 580 \quad \left. \begin{array}{l} 3,3 \cdot 4 = 13,2 \\ 3,05 \cdot 6 + 3,0 \cdot 4 = 30,3 \end{array} \right\} \quad 43,5 \quad 400$$

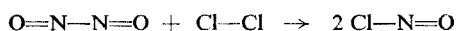


$$\left. \begin{array}{l} X_{\text{Cl}} 3,35 \cdot 2 = 6,7 \\ \text{Cl}_X 3,05 \cdot 2 = 6,1 \end{array} \right\} \quad 12,8 \quad 40,8 \quad \left. \begin{array}{l} 0 \\ 0 \end{array} \right\} \quad 0 \quad 0$$

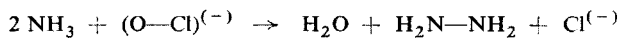


$$\left. \begin{array}{l} X_{\text{Cl}} 3,35 \cdot 2 = 6,7 \\ \text{Cl}_X 3,05 \cdot 2 = 6,1 \end{array} \right\} \quad 12,8 \quad 40,8 \quad \left. \begin{array}{l} 3,35 \cdot 2 = 6,7 \\ 2,1 \cdot 2 = 4,2 \end{array} \right\} \quad 10,9 \quad 28,1$$

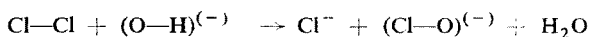
und mit weiteren Wassermengen erfolgt allerdings Dissoziation starker Säuren.



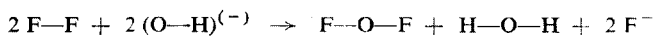
$$\left. \begin{array}{l} X_{\text{Cl}} 3,35 \cdot 2 = 6,7 \\ \text{Cl}_X 3,35 \cdot 2 = 6,7 \end{array} \right\} \quad 13,4 \quad 45 \quad \left. \begin{array}{l} 3,35 \cdot 2 = 6,7 \\ 3,0 \cdot 2 = 6,0 \end{array} \right\} \quad 12,7 \quad 40$$



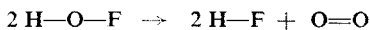
$$\left. \begin{array}{l} X_{\text{Cl}} 3,35 \\ \text{Cl}_X 0 \end{array} \right\} \quad 3,35 \quad 0 \quad \left. \begin{array}{l} 0 \\ 0 \end{array} \right\} \quad 0 \quad 0^2$$



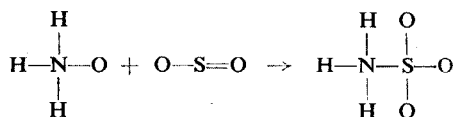
$$\left. \begin{array}{l} X_{\text{Cl}} 3,35 \cdot 2 = 6,7 \\ \text{Cl}_X 3,35 \cdot 2 = 6,7 \end{array} \right\} \quad 13,4 \quad 45 \quad \left. \begin{array}{l} 3,35 \\ 0 \end{array} \right\} \quad 3,35 \quad 0$$



$$\left. \begin{array}{l} X_{\text{F}} 3,6 = 14,4 \\ \text{F}_X 3,6 \cdot 4 = 14,4 \end{array} \right\} \quad 28,8 \quad 208 \quad \left. \begin{array}{l} 3,6 \cdot 2 = 7,2 \\ 3,3 \cdot 2 = 6,6 \end{array} \right\} \quad 13,8 \quad 47,5$$

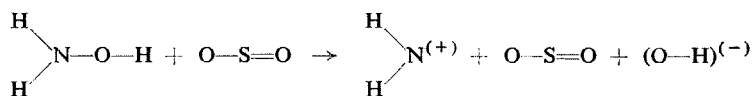


$$\left. \begin{array}{l} X_{\text{F}} 3,6 \\ \text{F}_X 3,3 \end{array} \right\} \quad 6,9 \quad 11,9 \quad \left. \begin{array}{l} 3,6 \\ 2,1 \end{array} \right\} \quad 5,7 \quad 7,5$$

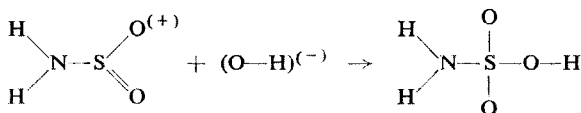


$$\left. \begin{array}{l} X_{\text{O}} 3,3 \cdot 2 = 6,6 \\ \text{O}_X 3,0 \cdot 2 + 3,05 \cdot 4 = 18,2 \end{array} \right\} \quad 24,8 \quad 120 \quad \left. \begin{array}{l} 0 \\ 3,05 \cdot 6 = 18,3 \end{array} \right\} \quad 18,3 \quad 0$$

Wenigstens in diesem Beispiel werden die wahrscheinlichsten Zwischenprodukte herausgesucht:



$$\left. \begin{array}{l} X_{\text{O}} \ 3,3 \cdot 3 = 13,2 \\ X_{\text{X}} \ 3,0 + 3,05 \cdot 4 + 2,1 = 17,3 \end{array} \right\} 30,5 \quad 228 \quad \left. \begin{array}{l} 3,3 \cdot 2 = 6,6 \\ 3,05 \cdot 4 + 2,1 = 14,3 \end{array} \right\} 20,9 \quad 84$$



$$\left. \begin{array}{l} X_{\text{O}} \ 3,3 \cdot 2 = 6,6 \\ X_{\text{X}} \ 3,05 \cdot 4 + 2,1 = 14,3 \end{array} \right\} 20,9 \quad 84 \quad \left. \begin{array}{l} 3,3 \cdot 2 = 6,6 \\ 3,05 \cdot 5 + 2,1 = 17,35 \end{array} \right\} 23,95 \quad 115$$

Es wurden solche Zwischenprodukte gewählt, bei denen die Aktivierungsenergie, deren Maß in der Erhöhung $X_{\text{O}} + X_{\text{X}}$ entgegen dem ursprünglichen Zustand zu erblicken ist. Offensichtlich erfolgt also aus dem Stand 24,8 (120) nach Überwindung der Barriere 30,5 (228) Absinken auf den Stand 20,9 (84), von wo er praktisch isoenergetisch auf den anderen Stand 20,9 (84) und von dort über den Stand 23,95 (115) in den Endstand 18,3 (0) übergeht. Der mit den Fragen der Zusammenstellung der Reaktionsschemata sich beschäftigenden systematischen Lösung werden einige unserer nächsten Arbeiten gewidmet.

Mit Hilfe der in dieser und der vorhergehenden Arbeit¹ verwendeten Berechnungsprinzipien wird auch die Stabilität der Koordinationsverbindungen erklärt. Die entstandene Koordinationsverbindung BA_n ist dann stabiler als ihr Ausgangsprodukt:

Wenn sie aus der niedrigeren Koordinationsverbindung $\text{BA}_{(n-m)}$, welche die maximale Koordinationsverbindung nicht erreicht, und aus den $m\text{A}$ -Liganden entsteht. Durch Entstehen von BA_n sinkt nämlich die Streuung der Elektronendichte an den A-Liganden bis auf Null;

Falls sie aus dem hydratisierten Kation $\text{B}(\text{OH}_2)_n^{+}$ durch Verdrängen des Wassermoleküls durch den $n\text{A}$ -Liganden entsteht, insofern sich in A ein Nichtsauerstoff-Donoratom mit niedrigerer Elektronegativität als Sauerstoff befindet, da Erhöhung der Elektronendichte an den Sauerstoffatomen in den Sauerstoffatomen in den freigesetzten Wassermolekülen erfolgt.

Insofern es sich bei dem Donoratom in den A-Liganden gleichfalls um Sauerstoff handelt, ist der BA_n -Komplex nur dann stabiler als $\text{B}(\text{OH}_2)_n$, wenn sich am Sauerstoffatom in A größere Elektronendichte als am Sauerstoffatom in Wasser zeigt.

In diesem Fall erfolgt nämlich durch Substitution von H_2O für A Verminderung der Streuung der Elektronendichte an den Sauerstoffatomen.

Bei Komplexen mit dem gleichem, beispielsweise mit einem Sauerstoffdonoratom, ist die Stabilität umso größer, je höher die Elektronendichte am Donoratom des Liganden ist (Bereitwilligkeit des Donors und Stabilität seiner Komplexe steigt z.B. in der Reihe $\text{H}_3\text{O}^{(+)} < =\text{C}=\text{O} < \equiv\text{C}-\text{O}-\text{H} < \text{H}-\text{O}-\text{H} < \equiv\text{C}-\text{O}^{(-)} < \text{H}-\text{O}^{(-)} < (\text{O}^{2-})$). Dies steht in Übereinstimmung mit den bekannten in der Praxis gezogenen Schlüssen.

LITERATUR

1. Frei V.: diese Zeitschrift, im Druck.

Übersetzt von K. Grundfest.