

KRITERIENBERECHNUNG DER MINIMALSPANNWEITE DER ELEKTRONENDICHTE*

V.FREI

*Pražské cihelny,
120 00 Prag 2*

Eingegangen am 19. Dezember 1974

Mittels Deduktion aus den Vorstellungen bezüglich der Elektronegativität gelangt man zur an einer Reihe von Beispielen dokumentierten Schlußfolgerung, daß die Richtung einer chemischen Reaktion durch das Entstehen von Substanzen charakterisiert ist, die gegenüber den Ausgangssubstanzen durch niedrigere Spannweite der Summe der Elektronegativitäten der Bindungspartner der einzelnen Atome des anwesenden elektronegativsten Atoms gekennzeichnet sind. Diese Regel gilt, solange die mittlere Summe der Elektronegativitäten der Bindungspartner und der Bindungen der Atome des gegenwärtigen elektronegativsten Elements auf beiden Seiten der Gleichung gleich ist.

Bekanntlich (z. B.¹) sinkt die Gleichgewichtsstabilität der Bindung zweier Atome gegen Heterolyse mit wachsendem Unterschied ihrer Elektronegativitäten. Insofern der Begriff des Maßes der Kovalenz-, bzw. Ionenbindungsfähigkeit der Bindung, die vor allem aus den Vorstellungen von der Elektronenegativität abgeleitet und aus den Werten der Elektronegativität auch berechnet wurde, sowie auch der gegenseitig auf 100% ergänzten Größen eingeführt wird, kann konstatiert werden, daß die Gleichgewichtsstabilität gegenüber Heterolyse mit dem Maß an Kovalenzfähigkeit der Bindung wächst und diese mit dem Anwachsen des Unterschieds der Elektronegativität der sich bindenden Elemente sinkt.

Der als Festigkeitsmaßstab definierte Elektronegativitätswert des Atoms X_i , mit dem dieses die Valenzelektronen bindet, kann auf viele Arten abgeleitet werden (z. B.)¹. Ursprünglich wurde er im Geist der angeführten Definition als Summe des Ionisationspotentials I und der Elektronenaffinität $AX_i = (I_i + A_i)/5,56$ (siehe^{2,3}) ermittelt. Bei einer anderen Berechnungsweise wird beispielsweise von den Bindungswärmen der Bindung in der Verbindung U_{AB} und in den Elementen U_{AA}, U_{BB} $X_a - X_b = 0,182 \sqrt{U}$ wo $U = U_{AB} - \sqrt{(U_{AA} \cdot U_{BB})}$ (siehe^{4,5}) u. s. w. ausgegangen. Bei den einzelnen Wegen werden zwar absolut unterschiedliche, relativ jedoch praktisch gleiche Werte erzielt, die durch empirische Koeffizienten auf eine gemeinsame Grundlage überführt werden.

Das zuletzt angeführte Verfahren der Elektronegativitätsberechnung weist auch auf die Abhängigkeit der Elektronegativitäten der sich bindenden Elemente und auf die Heterolysegleichgewichtskonstanten der entstehenden Bindung hin: Wie aus der thermodynamischen Definition der

* II. Mitteilung in der Reihe Abhängigkeit der Reaktionsrichtung und Substanzstruktur von der Elektronegativität der beteiligten Elemente. I. Mitteilung: Z. Allg. Prakt. Chem. 19, 319 (1968); III. Mitteilung: diese Zeitschrift 40, 3580 (1975).

Gleichgewichtskonstanten hervorgeht, ist ihr negativer Logarithmus pK in kondensierten Systemen proportional der Änderung der freien Energie des Gleichgewichtsentstehens des Assoziats ΔF . Wie das bisherige Versuchsmaterial zeigt, pflegt zum Entstehen des Assoziats die Änderung der Entropie ΔS — zumindest beim Entstehen von Assoziaten ähnlichen Typs — annähernd konstant zu sein, bzw. ist sie proportional der Bindungswärme ΔU und ist nicht groß⁶⁻⁸. Allgemein wird anerkannt, daß die Entropie der Teilchenassoziation in wäßriger Lösung proportional der Entropie ihrer Hydratation ist^{9,16}, die häufig konstant¹⁶ oder klein¹⁰ ist. Dann gilt ungefähr, daß $pK = F(\Delta F) = F(\Delta U) = F(I \text{ bzw. } X)$.

Unter diesen Umständen ist der Exponent der Gleichgewichtskonstanten pK annähernd proportional der isochorischen Bindungswärme ΔU , die bei der Eliminierung weiterer, durch Änderung der Gruppierung, Polymorphie und Dissoziation der Elementmoleküle gegebenen Wärmeeffekte dem Wert $\sum_0^k \Delta U_k$ gleich ist, wo ΔU_k die Bindungswärmen der einzelnen Bindungen bezeichnen, die bei der Gleichgewichtsbildung der in Betracht kommenden Verbindung entstehen, bzw. dissoziieren. Für nur mit einer Bindung gebundene Assoziate gilt $\sqrt{pK} \sim X_A - X_B$.

Für eine Reihe von der Heterolyse unterliegenden Assoziaten, also Koordinationsverbindungen, in denen eines von den sich bindenden Teilchen, das Zentralion oder der Ligand, gleich bleiben, wurde tatsächlich die Abhängigkeit $\sqrt{pK} \sim X_i$ gefunden, wo X_i die Elektronegativität des sich ändernden Bindungspartners bezeichnet. Häufiger wird jedoch die Abhängigkeit $pK \sim X$ (siehe¹⁷⁻¹⁹) oder die Abhängigkeit $pK \sim I_i$ (siehe²⁰⁻³¹) angeführt. Zufolge von nicht in Betracht gezogenen entropischen Änderungen gilt diese Abhängigkeit nur annähernd, ein Umstand, der auch daraus ersichtlich ist, daß im weiteren die von uns aus den Gleichgewichtskonstanten berechneten Elektronegativitäten der Elemente, die sich nämlich als Funktionen von ΔF der Reaktion, nicht aber als die von ΔU erweisen, zeigen sich aber etwas abweichend von der bisherigen Elektronegativitätsskala und entsprechen auch bei der Berechnung weiterer Gleichgewichtskonstanten besser.

Eine weitere zur Ermittlung der vergleichbaren Werte der Atom- und Ionenelektronegativität dienende Beziehung ist in der Gleichung $X_i = a \cdot z_i/r_i + b$ (siehe³³) zu erblicken, wo neben den empirischen Konstanten a und b der Halbmesser des Teilchens r und seine Ladung z auftreten. Zieht man in Betracht, daß zufolge der ziemlich verschiedenartigen Elektronegativität die Bindungsenergie vor allem durch die elektrostatische Anziehung, also $\Delta U_k \sim z_i/r_i$, gegeben ist, wird wiederum die Abhängigkeit X_i von ΔU_k , bzw. von pK gefunden. Die analogen Beziehungen werden auch von Liu³⁴ und Gordy³⁵ angegeben, von Williams³⁶ wird das Verhältnis z_i/r_i in der 0,7-Potenz angeführt.

Die von den einzelnen Autoren angeführten Elektronegativitätswerte wurden von Bacanov¹ kritisch zusammengefaßt. Es wurde die Änderung der Elektronegativität der Elemente mit ihrer Valenz³⁷ und der Koordinationszahl^{33,38} untersucht und es wurden Versuche unternommen, die Elektronegativität der einzelnen Elektronenorbitale zu berechnen³⁹⁻⁴².

Neben der Untersuchung der Möglichkeiten der Gleichgewichtskonstantenberechnung chemischer Reaktionen aus den Elektronegativitäten der in den reagierenden Substanzen anwesenden Elemente ist Ziel dieser und der nachfolgenden Arbeiten auch die analoge Berechnung der Ionisationskonstanten, falls es sich auf der einen und der anderen Seite der Gleichung um Isomere derselben Verbindung handelt (z. B.⁴³).

ERGEBNISSE

Es wurde von uns vorerst der Versuch gemacht, die Gültigkeit der Beziehung⁹ $pK \sim X_A - X_B$ auf die nichtzweiatomigen Moleküle und Ionen zu erweitern, wo der Ligand A ein mehratomiges Ion oder Molekül ist und wo zwischen dem Liganden A und dem Zentralion B fallweise mehr Bindungen oder eine Bindung bestehen und wo das Zentralion gegebenenfalls mehrere Liganden bindet oder wo es sich beim Liganden um eine Brücke u. s. w. (z. B.⁴⁻⁷) handelt. Es war unser Bestreben, die empirische Abhängigkeit zu finden, die diesen komplizierten Faktoren Rechnung trägt. Unsere Bemühungen waren erfolglos und der Grund unseres Mißerfolges beruhte auf der ungeklärten Frage, wie die Elektronegativitäten eines Atoms von weiteren Atomen, die sich an dieses binden, beeinflußt werden. Dieses Problem wurde bereits mehrmals untersucht, beispielsweise nach¹, es kann jedoch nicht als gelöst angesehen werden (siehe⁴⁴); die Elektronegativität der Atomgruppe $-A-C$ befindet sich offensichtlich irgendwo zwischen den Elektronegativitätswerten der Atome A und C in den entsprechenden Bindungsanordnungen, sie ist jedoch dem Wert des Atoms A näher. Von der Untersuchung der quantitativen Beziehungen zwischen der Elektronegativität der beteiligten Atome und der Gleichgewichtskonstanten der Substanzspaltung wurde von uns vorerst zum Suchen der Abhängigkeiten qualitativen Gepräges übergegangen, u. zw. zur Feststellung, welches Reaktionsprodukt der Substanz oder welche Strukturordnung in Bezug auf das Gleichgewicht am stabilsten ist.

Zur Benützung bot sich das Paulingsche Prinzip⁴⁹ an: Am stabilsten sind solche Reaktionsprodukte oder solche Strukturen, die an den Atomen der beteiligten Elemente eine minimale Ladung aufweisen. Die Ladung an den Atomen des Moleküls ist durch die Ladung der Ausgangsionen minus der Ladungen, die durch Bindung der durch eine bestimmte Kovalenzfähigkeit gekennzeichneten Bindungen übertragen werden, gegeben. Verwendung des Paulingschen Prinzips, das von ihm für Beispiele von einfachen Koordinationsverbindungen in Betracht gezogen wurde, zeigte jedoch, daß sich für die stabilsten Formen nicht sosehr die minimale Ladung an den einzelnen beteiligten Atomen als vielmehr die gleiche Ladung an den Atomen eines Elements, vor allem an Atomen des elektronegativsten der beteiligten Elemente, das gewöhnlich Sauerstoff war, als charakteristisch erwies.

Dieses „Relativisieren des Elektroneutralitätsprinzips“ hat offensichtlich zum Teil seinen Grund darin, daß es bisher nicht genügend klar ist, wie jene Atomladungen in den Verbindungen zu zählen sind. Es gibt nämlich eine ganze Reihe^{1,50-58} solcher vorgeschlagener Gleichungen der Abhängigkeit des Maßes des Ionenbildungs- i , bzw. des Kovalenzvermögens $1-i$ der Bindung von ΔX der Bindungspartner, die sich ziemlich merklich voneinander unterscheiden. Ein weiterer Grund, warum es bei den Versuchen nicht gelang zu folgern, welche der Formen am stabilsten sein wird, je nach dem, welche von ihnen an den beteiligten Atomen die minimale Ladung auf-

weist, ist offensichtlich wiederum in der Tatsache zu erblicken, daß die Elektronegativität des Atoms, die das Maß des Kovalenz-, bzw. Ionenbildungsvermögens seiner Bindung bestimmt, von der Elektronegativität weiterer Atome, die an dieses gebunden sind, beeinflußt wird. Der qualitativ allgemein bekannte Effekt der induzierten Bindungspolarität zeigt, daß ein solcher Einfluß existiert und erheblich ist, Pauling respektiert ihn jedoch bei den Berechnungen der effektiven Atomladungen nicht, u. zw. offensichtlich aus Unsicherheit bezüglich dessen quantitativer Beschreibung.

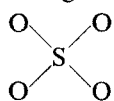
Zwecks Vermeidung dieser Schwierigkeit beschränkten wir uns lediglich auf die Forderung, daß in den stabilsten Formen mit Rücksicht auf die Gleichwertigkeit der Atome desselben Elements die Ladung an ihnen möglichst gleich sein muß, wobei wir es im weiteren Text als angezeigt erachten, statt von der effektiven Ladung der Atome von der Dichte der Elektronen an ihnen zu sprechen. Da dann, wie aus dem oben angeführten ersichtlich ist, der absolute Ladungswert schwerlich feststellbar ist, wurde er von uns durch eine andere Charakteristik ersetzt, die den entgegengesetzten Gang wie die Elektronendichte aufweist, jedoch den Vorteil hat, daß er leicht zahlenmäßig ausgedrückt werden kann, u. zw. mittels der einfachen Summierung der Elektronegativitäten der Bindungen und der Bindungspartner des Atoms⁴⁸. Der Vergleich der Elektronendichte an Atomen desselben Elements ist offensichtlich positiv energetisch gefärbt, da es sich um die Elektronenbewegung in der Richtung des Potentialgefälles handelt.

Es zeigte sich, daß dieses „Kriterium der minimalen Spannweite der Elektronendichte an Atomen desselben Elements im Teilchen“ hauptsächlich an Atomen des elektronegativen Elements, also meistens am Sauerstoff, erfüllt wird, während es sich an den Atomen der übrigen Elemente weniger präzis und lediglich als Folge seines Einflusses beim Sauerstoff geltend macht. Es werden daher im weiteren lediglich die Angaben für Sauerstoff verglichen. Die größte Elektronendichte befindet sich an den Sauerstoffatomen in den O^{2-} -Anionen, wo die Summe der Elektronegativitäten der Bindungen der O-Atomen und der Bindungspartner den Nullwert einnimmt, die niedrigste wäre im hypothetischen OF_4^{2+} -Teilchen, wo $\sum X$ der Partner 14,4 und $\sum X$ des O-atoms 19,8 beträgt, zu suchen.

Die Wahl der stabilsten Reaktionsform und Struktur schließt allerdings auch die Wahl der Koordinationszahlen und Wertigkeiten der übrigen anwesenden Elemente in sich ein, wodurch jedoch der auf ihre einzelnen Bindungen entfallende Elektronegativitätsanteil mitbestimmt wird. Die tabellarischen Elektronegativitäten X_0 entsprechen, wie von Mulliken²³ aufgezeigt wird, der Bindung, in die das Atom nur ein Valenzelektron einsetzt.

Wie unsere Erfahrungen bei der Berechnung der Elektronegativitätswerte der Elemente in den verschiedenen Bindungssituationen und deren Benützung in allen nachfolgenden Berechnungen bestätigten, entsprechen die tabellarischen Werte der Elektronegativität X_0 der Elemente der Einschaltung eines Elektrons in die chemische

Bindung und der auf eine Bindung entfallende Elektronegativitätsanteil X wird allgemein ermittelt, wenn dieser X_0 -Wert mit der vom Atom in die Bindungen eingelegten Elektronenzahl n multipliziert und durch die Zahl der Bindungen k , die gleich ist der Koordinationszahl, dividiert wird $X = X_0 \cdot n/k$, insofern keine Bildung von Mehrfachbindungen erfolgt. Wenn $n > k$, tritt das Atom als Donor auf, wenn $n < k$, erscheint es als Akzeptor.

Es ist demnach die Elektronegativität einer Kohlenstoffbindung in $[C \equiv O]$ gleich $2,6 \cdot 2/3 = 1,73$ ($X_0 = 2,6$), die einer Schwefelbindung in  $3,0 \cdot 6/4 = 4,5$ ($X_0 = 3,0$) gleich ist.

Als Maß der Spannweite der Elektronendichte an den einzelnen Atomen des elektronegativsten Elements wird dann der arithmetische Mittelwert der absoluten Werte der Abweichungen vom arithmetischen Mittelwert $1/i \sum |X_i - 1/i \sum X_i|$ genommen, wo i die Atomzahl des elektronegativsten Elements im Teilchen, X_i die Summe der Elektronegativitäten der Partnerbindungen eines beliebigen von ihnen bezeichnet. Analoge Berechnung auch mit den Bindungselektronegativitäten der Atome des elektronegativsten Elements führt bei der qualitativen Wertung zu keinen Änderungen der Ergebnisse. Beim Vorgang des Suchens des Reaktionsproduktes und der Struktur mit der Minimalspannweite der Elektronendichte an den einzelnen Atomen des elektronegativsten Elements wird die Beeinflussung der Elektronegativität des Atoms durch die von den Nachbarn induzierte Bindungspolarisation nicht in Betracht gezogen, indem die Elektronegativität des Elements unter dem gegebenen Bindungszustand als konstant angenommen wird und also lediglich die permanente Bindungspolarität durch die gegebene unterschiedliche Elektronegativität beider Partner in Erwägung gezogen wird. Von der induzierten Bindungspolarisation wird jedoch eine bestimmte Energie gefordert, die Bindung, wie aus dem Absinken der induzierten Polarisation bei der Verlängerung der Atomkettenlänge ersichtlich ist (beispielsweise die absinkende Differenz zwischen der 1. und 2. Dissoziationskonstanten α , ω der Dicarbonsäuren mit dem Anwachsen ihrer Kettenlänge), setzt einen bestimmten Widerstand entgegen, so daß die Struktur, die die Minimalspannweite der Elektronendichte an den Atomen des gleichen Elements ohne induzierte Bindungspolarisation erreicht, ist allgemein energetisch ärmer und damit stabiler und kann übrigens gleichfalls durch die induzierte Polarisation die Spannweite der Elektronendichte noch weiter vermindern.

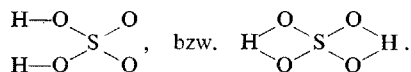
Die Spannweite der Elektronendichte an den Atomen des elektronegativsten Elements wird also zwar entgegen der Berechnung durch die induzierte Bindungspolarisation vermindert, da diese vor allem dieser Spannweite als solchen proportional ist, und auf sie vor allem die elektronegativsten Molekül-atome einwirken; es besteht kein Grund zur Annahme, daß durch ihren Einfluß eine Änderung in der Reihenfolge der Streuungsgröße bei den einzelnen Reaktionsformen erfolgen sollte.

Dies gilt nicht hinsichtlich des Einflusses der induzierten Bindungspolarisation auf die effektive Atomladung im Molekül, da sie bei der verwendeten Berechnungsart der Ladung der einzelnen Atome (siehe oben) nicht als direkt proportional diesen Ladungen angesehen werden konnte.

Analog, wie die induzierte Bindungspolarisation, nämlich in der Richtung der Spannungsverminderung der Elektronendichte an den Atomen desselben Elements, wirkt auch die Bildung der Wasserstoffbrücken zwischen dem Atom mit geringerer und dem Atom mit höherer Elektronendichte. Ihre Wirkung wird durch die bekannte Ungleichwertigkeit beider Bindungen der Wasserstoffbrücke, die durch die ungleiche „Donatorstärke“ beider beteiligten Donore, proportional der Elektronendichte auf ihnen, gegeben ist. Auch dieser Faktor wurde von uns nicht in Betracht gezogen, da die Möglichkeit der Wasserstoffbrückenbildung namentlich in wäßrigen Lösungen, als häufigstem Medium der Gleichgewichtsuntersuchung, praktisch unbegrenzt ist, so daß sie offensichtlich nicht nur zum praktischen Ausgleich der Elektronendichte an den gleichen Atomen des Substanzteilchens sondern auch zum Ausgleich des Unterschiedes der Elektronendichten zwischen den Sauerstoffatomen der Substanz und des Lösungsmittels führt.

Im Sulfatanion SO_4^{2-} ist an den Sauerstoffatomen die Elektronendichte entsprechend der Elektronegativität des Partners (Schwefelektronegativität $X_0 = 2,6$) d. i. $2,6 \cdot 6/4 = 3,9$, während in Wasser die Summe der Elektronegativität der an Sauerstoff gebundenen Wasserstoffe ($X_0 = 2,1$) 4,2 beträgt. Erfolgt Bildung von Wasserstoffbrücken, vermindert sich der Unterschied dieser Werte: $\text{S}-(\text{---O---H---O---H})_4^{(2-)}$, hier ist der mittlere Wert der Elektronegativitäten der Bindungspartner eines Sauerstoffatoms gleich 4,05.

Ist die Wasserstoffbrücke intramolekular, führt sie häufig zur Verminderung der Spannweite der Elektronendichte an den einzelnen Sauerstoffatomen:

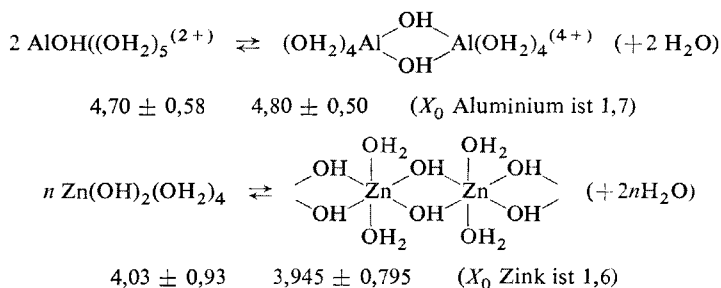


Die Durchschnittssumme der Elektronegativitäten der Bindungspartner der einzelnen Sauerstoffatome der Schwefelsäure ist allerdings in beiden Fällen die gleiche, nicht aber die Spannweite der Summe für die einzelnen Sauerstoffatome $4,95 \pm 0,25$, bzw. $\pm 0,00$.

Die Wasserstoffbrücken können allerdings auch im festen Zustand zur Geltung kommen, hier ist aber als wichtigerer Faktor, der die Spannweite der Elektronendichte am Atom dieses Elements eliminiert, Polymerisation und Kondensation der Teilchen, d. i. Bildung von Brücken anderer als Wasserstoffbrücken, anzusehen, wobei es sich im Gegenteil um in Lösungen weniger häufige Erscheinungen handelt. Der Grund beruht häufig im festen Zustand einerseits auf dem Mangel an zur Bildung

von Wasserstoffbrücken geeigneten Wasserstoffen, andererseits in der gegenseitigen engen Anreihung der Teilchen beim Bau des Kristallgitters.

Insofern es sich um Polymerisation handelt, wird allerdings von der Brückenbildung die durchschnittliche Elektronendichte an den Atomen desselben Elements nicht geändert, durch Kondensation, beispielsweise unter Abspalten eines Wassermoleküls, ändert sich allerdings dieser Wert; in beiden Fällen vermindert sich die Spannweite der Elektronendichte an den Atomen dieses Elements.



Aus den Beispielen ist auch die Verstärkung der sauren oder basischen Eigenschaften durch Oligomerisation (Erhöhung oder Verminderung der Elektronendichte an den Sauerstoffatomen gegen den Wert für Wasser) offensichtlich, die zur bekannten gegenseitigen Näherung der konsekutiven hydrolytischen Konstanten des Kations bis zur Hydroxidbildung⁵⁹⁻⁶² führen. Es ist dies der analoge Vorgang wie beim Entstehen stärkerer Meta- und Polysäuren aus Orthosäuren, hier entsteht aus $2 \text{HO} \rightarrow \text{O}=\text{C} + \text{H}_2\text{O}$, bei der Oligomerisation aus $\text{HO}-\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HO}=\text{C} + \text{H}_2\text{O}$. Bei den Elementen der ersten einfachen Periode sind diese Substanzen als Doppelbindungen enthaltende Monomere, bei den weiteren Perioden als Polymere mit $-\text{O}-$ und $-\text{OH}$ -Brücken angeführt.

Also offensichtlich allgemein ist die Elektronendichte wenigstens an Atomen des elektronegativeren Elements der Verbindung durch die angeführten Erscheinungen praktisch ausgeglichen und die Bedeutung unseres Bestimmungskriteriums der stabilsten Reaktionsform beruht darauf, daß ihr Übergang in den angeführten ausgeglichenen Zustand durch Einfluß der genannten Faktoren (induzierte Bindungspolarisation, Wasserstoffbrücken, andere Brückenpolymerisation, Kondensation) im Vergleich mit anderen Reaktionsformen energetisch vorteilhafter ist und die kleinsten Änderungen in den Bindungsverhältnissen erfordert.

In den einzelnen Fällen existieren weitere, zum Ausgleich der Elektronendichte an den Atomen desselben Elements führende Faktoren. Es ist namentlich die Beweglichkeit der π -Elektronen der Mehrfachbindungen, die zur Gleichwertigkeit einiger Bindungen der Verbindungen führt. Da in solchen Fällen die Gleichwertigkeit der Bindungen der zugehörigen Atome bekannt ist, beispielsweise der Sauer-

stoffatome im Carboxyl $\text{—C} \begin{array}{l} \text{=O}^{(-)} \\ \text{=O} \end{array}$, im Nitrat anion $\text{O} \equiv \text{N} \begin{array}{l} \text{=O}^{(-)} \\ \text{=O} \end{array}$ u. s. w., und be-

kannt ist, daß die Anordnung dem energetisch ärmsten entspricht, wurde sie auch in unseren Berechnungen respektiert. Diese Erscheinung tritt ein, wenn nach Bildung der einfachen Bindungen mit den Atomen des zweiten Elements in der Valenzsphäre des Atoms des ersten Elements die Elektronenlücken (unvollständiges Oktett) verbleiben. An den Atomen des zweiten Elements müssen sich die freien Valenzelektronen befinden, damit durch ihren Übergang die stabile Elektronenanordnung (Oktett) an den Atomen des zweiten Elements erhalten bleibt. In solchen Fällen setzen wir die Elektronegativität aller Bindungen des Zentralatoms an die gleichen Bindungspartner als gleich voraus. So beträgt im angeführten Beispiel die Durchschnittssumme der Elektronegativitäten der Bindungspartner der Sauerstoffatome in $\text{—COO}^{(-)}$ $2,6 \cdot$

$\cdot 3/2 = 3,9$, die Streuung beträgt jedoch bei der Formulierung $\text{—C} \begin{array}{l} \text{=O}^{(-)} \\ \text{=O} \end{array}$ $3,90 \pm$
 $\pm 1,30$, bei der Formulierung $\text{—C} \begin{array}{l} \text{=O}^- \\ \text{=O} \end{array}$ $3,90 \pm 0,00$.

Im weiteren werden einige Beispiele von Verbindungen angeführt, deren Reaktionsrichtung und Struktur auf beschriebene Weise abgeleitet werden kann. Es handelt sich durchwegs um die Struktur isolierter, von Gitterfaktoren nicht beeinflusster Moleküle (Gitterenergie, das Entstehen von maximal gedrängten Strukturen unterstützend, starke gegenseitige Beeinflussung der Moleküle durch das elektrostatische Feld der Nachbarn u. s. w.), die in unsere Vorstellungen nicht einbezogen sind.

Nichterfaßbar bleiben allerdings auch die sterischen Faktoren. Durch die geometrischen Bedingungen der Bindungsbildung, die durch die gegenseitigen Durchmesser der reagierenden Teilchen und die Valenzwinkel und Entfernungen gegeben sind, wird die maximale Koordinationszahl des Zentralions, die bekanntlich mit wachsender Periodenzahl wächst, die Bildung cyclischer Verbindungen (Chelate) u. s. w. bestimmt. Dabei wird die Bildung einiger Bindungsanordnungen vollkommen verhindert und das Entstehen anderer im unterschiedlichen Maß energetisch entwertet, und zwar durch sterische Enge bei höherer Koordinationszahl, Spannung in der cyclischen Form u. s. w. und damit ihre Stabilität in einem bisher quantitativ nicht erfaßbaren Maß vermindert. Es werden daher bei unseren Berechnungen hier und in den weiteren Arbeiten die bekannten stereochemischen Schlußfolgerungen respektiert.

Desweiteren wurde von uns die Reaktionsrichtung und Struktur der komplizierteren Verbindungen am Beispiel der von uns systematisch untersuchten Verbindungen, einiger organischer Oxosäuren^{45-48,63-66} abgeleitet³² und wir wären den Lesern für Mitteilungen von bei anderen Beispielen gemachten Erfahrungen dankbar.

Insofern sich die mittlere Elektronendichte an Atomen des elektronegativsten Elements (bestimmt also durch die Summe der Elektronegativitäten der ihren Bindungen und der ihrer Bindungspartner) in Strukturisomeren oder in Substanzen auf beiden Seiten der Gleichung gegenseitig unterscheiden, ist auf Grund unserer Feststellung das Kriterium der Minimalspannweite nicht verwendbar. Der Vorgang in einem solchen Fall wird in einer weiteren Arbeit durchgenommen^{4,8}.

BEISPIELE

Beispiele, bei denen es sich um das Prinzip der Minimalspannweite der Elektronendichte an Atomen des elektronegativsten Elements zur Bestimmung der vorherrschenden Reaktionsrichtung oder der dominierenden Struktur handelt, sind in der Minderheit. Es müssen nämlich folgende Voraussetzungen erfüllt werden:

1. Eines der im Molekül oder im Ion der Substanz gebundenen Elemente ist elektronegativer als die anderen; 2. das Substanzteilchen enthält mehr als ein Atom dieses elektronegativsten Elements; 3. die Summe der Elektronegativitäten der Bindungspartner und der Bindungen der Atome des elektronegativsten Elements bleibt in den einzelnen verglichenen Reaktionsprodukten, bzw. Strukturarrangements die gleiche, so daß auch die mittlere Elektronendichte an den Atomen des elektronegativsten Elements die gleiche bleibt.

Durch Wählen der Fälle, bei denen diese Voraussetzung erfüllt ist, wurde von uns gefunden, daß es sich um folgende Reaktionen und Strukturänderungen handelt: 1. Solvation der Teilchen durch Lösungsmittelmoleküle mit dem gleichen elektronegativsten Element; 2. Verschiebung des Protons oder eines anderen Akzeptors von einem Atom des elektronegativsten Elements zum anderen; 3. Reaktion von mehrkernigen und Brückenverbindungen.

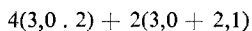
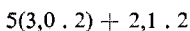
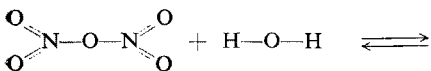
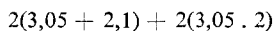
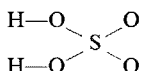
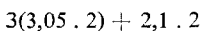
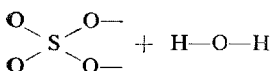
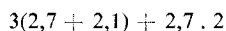
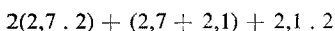
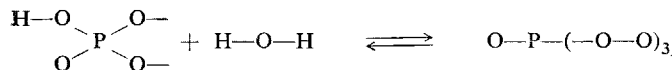
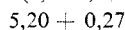
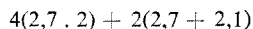
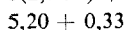
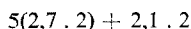
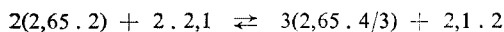
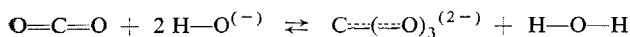
Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß die angeführten Voraussetzungen auch bei anderen Substanzgruppen erfüllt werden und es wäre auch der Versuch nicht zweckmäßig, die Anwendbarkeit der Regel mittels eines erschöpfenden Verfahrens zu begrenzen, da die Möglichkeit ihrer Verwendung in jedem Fall überprüft werden kann.

Mit Rücksicht auf den Gleichgewichtscharakter der untersuchten Reaktionen muß man die Vorstellung zu Hilfe nehmen, daß auch Reaktionsprodukte, bzw. Strukturisomere mit höherer Streuung der Elektronendichte an den Atomen des elektronegativsten Elements vertreten sind, und zwar in einer bestimmten Minoritätskonzentration, die sich als umso niedriger erweist, je höher die Streuung ist. Der Unterschied der Spannweite der Elektronendichte an den Atomen des elektronegativsten Elements beider Formen wird offensichtlich in der Funktionsbeziehung mit der Gleichgewichtskonstante zu suchen sein. Hinsichtlich des zahlenmäßigen Ausdrucks wird von uns in der weiteren Arbeit^{3,2} ein Versuch unternommen.

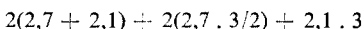
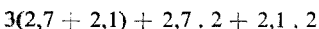
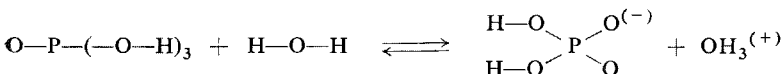
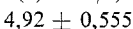
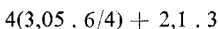
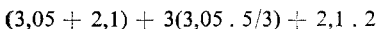
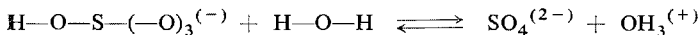
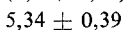
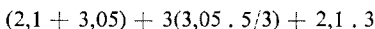
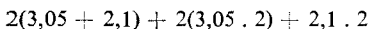
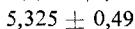
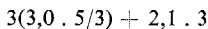
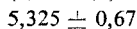
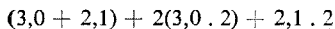
Bei der Lösung der Beispiele benützen wir die Elektronegativitätswerte, die von uns als Funktionen von ΔF der Reaktionen berechnet wurden, deren Differenz gegen die Werte, die Funktionen von ΔU der Reaktionen (z. B.¹) sind, von uns weiter oben erklärt werden. Bei den qualitativen Schlußfolgerungen würde übrigens der Unterschied beider Werte offensichtlich ganz ausnahmsweise eine Rolle spielen. Zu Vergleichszwecken wird die Elektronegativität der wichtigsten Elemente angeführt:

H	Be	B	Al	C	N	P	O	S	Cl	
2,15	1,5	2,0	1,5	2,6	3,0	2,1	3,5	2,6	3,1	siehe ¹
2,1	1,6	2,2	1,85	2,65	3,0	2,7	3,3	3,05	3,35	siehe ^{3,2}

Hydratation der Teilchen



Verschiebung des dissoziationsfähigen Protons oder eines Akzeptors von einem Atom des elektronegativsten Elements auf ein zweites



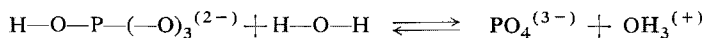


$$2(2,7 + 2,1) + 2(2,7 \cdot 3/2) + 2,1 \cdot 2$$

$$4,38 \pm 0,34$$

$$(2,7 + 2,1) + 3(2,7 \cdot 4/3) + 2,1 \cdot 3$$

$$4,38 \pm 0,94$$

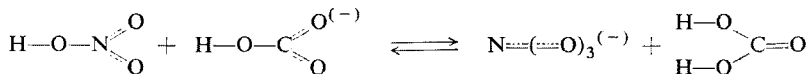


$$(2,7 + 2,1) + 3(2,7 \cdot 4/3) + 2,1 \cdot 2$$

$$3,96 \pm 0,43$$

$$4(2,7 \cdot 5/4) + 2,1 \cdot 3$$

$$3,96 \pm 0,935$$

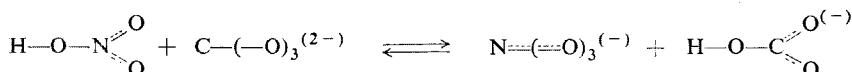


$$(3,0 + 2,1) + 2(3,0 \cdot 2) + (2,65 + 2,1) + 2(2,65 + 3/2)$$

$$3(3,0 \cdot 5/3) + 2(2,65 + 2,1) + 2,65 \cdot 2$$

$$4,97 \pm 0,735$$

$$4,97 \pm 0,14$$

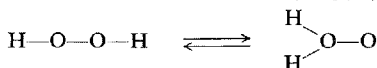


$$(3,0 + 2,1) + 2(3,0 \cdot 2) + 3(2,65 \cdot 4/3)$$

$$4,62 \pm 1,085$$

$$3(3,0 \cdot 5/3) + (2,65 + 2,1) + 2(2,65 \cdot 3/2)$$

$$4,62 \pm 0,44$$



$$2(3,3 + 2,1)$$

$$5,40 \pm 0,00$$

$$2,1 \cdot 2 + 3,3 \cdot 2$$

$$5,40 \pm 1,20$$



$$2,1 \cdot 3 + (3,0 \cdot 2 + 2,1) + 2(3,0 \cdot 3)$$

$$8,1 \pm 0,90$$

$$2,1 \cdot 4 + 2(3,0 \cdot 5/2) + 3,0 \cdot 3$$

$$8,1 \pm 0,60$$



$$0 + 2(3,05 + 2,1)$$

$$3,43 \pm 2,29$$

$$2,1 \cdot 2 + 2 \cdot 3,05$$

$$3,43 \pm 0,51$$



$$2,1 \cdot 3 + (3,0 + 2,1 \cdot 3) + (3,0 + 2,1 \cdot 2)$$

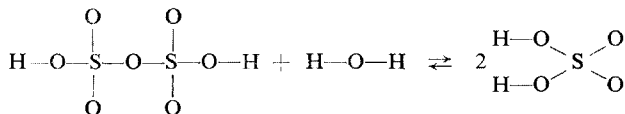
$$7,6 \pm 1,13$$

$$2,1 \cdot 4 + 2(3,0 + 2,1 \cdot 2)$$

$$7,6 \pm 0,53$$

Mit Hilfe dieses Verfahrens wurde von uns auch die Struktur des Aluminium- und Bortartrats sowie anderer Koordinationsverbindungen gelöst, die früher von uns experimentell^{45-48,63-66} untersucht wurden. Die Schlußfolgerungen stimmen durchwegs miteinander überein.

Reaktionen der Brücken enthaltenden Verbindungen

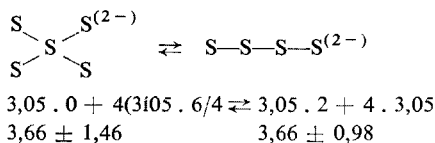
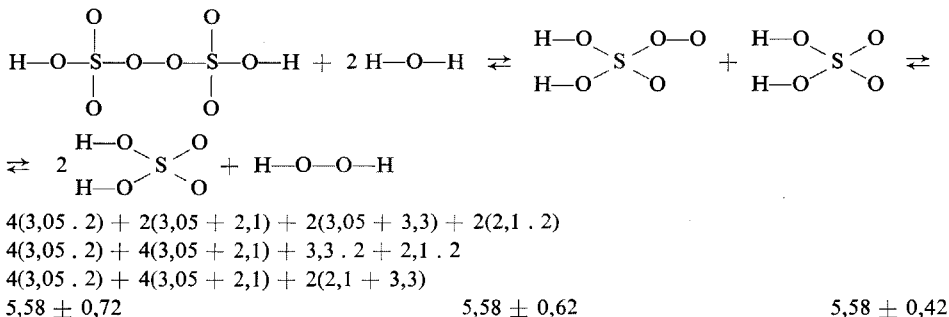
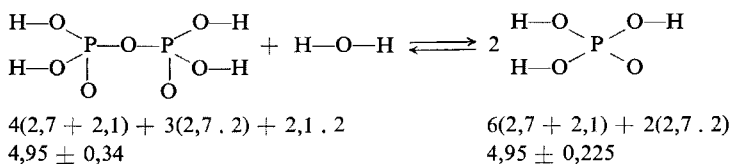


$$5(3,05 \cdot 2) + 2(3,05 + 2,1) + 2,1 \cdot 2$$

$$5,625 \pm 0,59$$

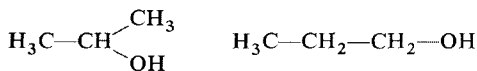
$$4(3,05 + 2,1) + 4(3,05 \cdot 2)$$

$$5,625 \pm 0,475$$



Unsere Berechnung erfaßt nicht das Entstehen der elektrostatischen Assoziat (Ionenpaaren), da die elektrostatische Anziehung der Teilchen nicht Gegenstand dieser Berechnung ist. Solche Assoziat wurden in wäßrigen Lösungen von Donoren, schwächeren als Wasser, gebildet (die Summe der Elektronegativitäten der Bindungspartner der Sauerstoff-Donoratome ist höher als beim Wasser: H_2O $2 \cdot 2,1 = 4,2$, $\text{SO}_4^{(2-)}$ $3,05 \cdot 6/4 = 4,57$, $\text{NO}_3^{(-)}$ $3,00 \cdot 5/3 = 5,0$, $\text{ClO}_4^{(-)}$ $3,35 \cdot 7/4 = 5,86$), die zufolge ihrer negativen Ladung aus der Hydratationssphäre des Kations einen Teil des Wassermoleküls verdrängen und schwache elektrostatische Assoziat geben (Komplexitätskonstante $< 10^3$).

Es existieren auch Fälle, bei denen sich die verglichenen Substanzen weder durch die mittlere Elektronendichte an den Atomen des elektronegativsten Elements noch durch ihre Spannweite, die nämlich in beiden Substanzen gleich bleibt, unterscheiden. Dann wird die Rolle des Kriteriums offensichtlich von der Spannweite der Elektronendichte an den Atomen des zweiten elektronegativsten Elements der Verbindung, beispielsweise.



übernommen; bei den Isoverbindungen ist die Spannweite der Elektronendichte und den Kohlenstoffatomen größer und sie sind folglich weniger stabil und energetisch reicher.

LITERATUR

1. Bacanov S. S.: *Elektrootrycatelnost Elementov i Khimicheskaja Svjaz*, S. 9, 36, 52, 65, 67. Izd. Sibirsk. Otd. Akad. Nauk UdSSR, Novosibirsk 1962.
2. Mulliken R. S.: *J. Chem. Phys.* 2, 782 (1934).

3. Mulliken R. S.: J. Chem. Phys. 3, 573 (1935).
4. Pauling L.: J. Amer. Chem. Soc. 54, 3570 (1932).
5. Pauling L.: *The Nature of the Chemical Bond*, S. 183. Cornell Univ. Press, New York 1960.
6. Rossotti F. J. C. im Buche: *Modern Coordination Chemistry* (J. Lewis, R. G. Wilkins, Eds), Interscience, New York 1960.
7. Antropov L. I.: *Teoreticheskaya Elektrokimiya*, S. 78. Izd. Vys. Skoly, Moskau 1965.
8. Barclay I. M., Butler J. A. V.: Trans. Faraday. 34, 1445 (1938).
9. Venkatachalam K. A., Kabadi M. B.: J. Indian Chem. Soc. 35, 503 (1958).
10. Williams R. J. P.: J. Phys. Chem. 58, 121 (1954).
11. Powell R. T., Latimer W. M.: J. Chem. Phys. 19, 1139 (1951).
12. Latimer W. M., Jilly W. L.: J. Amer. Chem. Soc. 75, 1548 (1953).
13. Laidler K. J.: Can. J. Chem. 34, 1107 (1956).
14. Laidler K. J., Couture A. M.: Can. J. Chem. 34, 1209 (1956).
15. George J. H. B.: J. Amer. Chem. Soc. 81, 5530 (1959).
16. Frank H. S., Evans M. W.: J. Chem. Phys. 13, 507 (1952).
17. Van Uitert L. G., Fernelius W. C., Douglas B. E.: J. Amer. Chem. Soc. 75, 2736 (1953).
18. Izat R. M., Fernelius W. C., Haas C. G., Block B. P.: J. Phys. Chem. 59, 80, 170 (1955).
19. Van Uitert L. G., Fernelius W. C.: J. Amer. Chem. Soc. 75, 457, 3862 (1953); 76, 379 (1954).
20. Chapman D.: Nature 174, 887 (1954).
21. Mellor D., Maley L.: Nature 161, 436 (1948).
22. Van Eck C. L.: Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 72, 50 (1953).
23. Ackermann H., Prue J. E., Schwarzenbach G.: Nature 163, 732 (1949).
24. Irving H., Williams R. J. P.: Nature 162, 746 (1948).
25. Irving H., Williams R. J. P.: J. Chem. Soc. 1953, 3192.
26. Irving H., Williams R. J. P.: Analyst 77, 813 (1952).
27. Calvin M., Melchior N. C.: J. Amer. Chem. Soc. 70, 3270 (1948).
28. Fyfe W. S.: J. Chem. Soc. 1952, 2018, 2023.
29. Ackermann H.: Nature 163, 723 (1949).
30. Freiser H.: Analyst 77, 830 (1952).
31. Williams R. J. P.: Proc. Chem. Soc., London 1960, 20.
32. Frei V.: Bisher nicht publiziert.
33. Pritchard H. O., Skinner H. A.: Chem. Rev. 55, 745 (1955).
34. Liu T.: J. Chinese Chem. Soc. 9, 119 (1942).
35. Gordy W.: Phys. Rev. 69, 604 (1964).
36. Williams R. J. P.: J. Phys. Chem. 60, 1016 (1956).
37. Haissinsky M.: J. Phys. Radium 7, 7 (1946).
38. Walsh A. D.: Discuss. Faraday Soc. 2, 18 (1947).
39. Hinze J., Joffé H. H.: J. Amer. Chem. Soc. 84, 540 (1962).
40. Goldfarb I. J., Joffé H. H.: J. Chem. Phys. 30, 1622 (1959).
41. Mülliken R. S.: J. Amer. Chem. Soc. 72, 4493 (1950).
42. Mulliken R. S.: J. Phys. Chem. 56, 295 (1952).
43. Frei V.: Z. Phys. Chem. (Leipzig) 225, 313 (1964).
44. Vlček A. A.: *Struktura a vlastnosti koordinačních sloučenin*, S. 335. Academia, Prag 1966.
45. Frei V., Mach K.: diese Zeitschrift 30, 777 (1965).
46. Frei V.: diese Zeitschrift 30, 3034 (1965).
47. Frei V.: diese Zeitschrift 32, 1104 (1967).
48. Frei V.: diese Zeitschrift 40, 3580 (1975).
49. Pauling L.: *General Chemistry*, S. 194. Freeman, San Francisco 1958.
50. Nekrasov B. V.: Zh. Obshch. Khim. 16, 1797 (1946):

51. Hanny N. B., Smyth Ch. P.: *J. Amer. Chem. Soc.* *68*, 171 (1946).
52. Lakatos B.: *Naturwissenschaften* *46*, 37 (1959).
53. Lakatos B.: *Z. Elektrochem.* *61*, 944 (1957).
54. Wall F. T.: *J. Amer. Chem. Soc.* *61*, 1051 (1939).
55. Barow G. M.: *J. Chem. Phys.* *26*, 558 (1957); *28*, 485 (1958).
56. Dailey B.: *J. Phys. Chem.* *57*, 490 (1953).
57. Dailey B., Townes C.: *J. Chem. Phys.* *23*, 118 (1955).
58. Gordy W.: *J. Chem. Phys.* *19*, 792 (1951).
59. Hietanen S., Sillén L. G.: *Acta Chem. Scand.* *6*, 747 (1952).
60. Hedström B. C. A.: *Arkiv Kemi* *6*, 1 (1953).
61. Biedermann G.: *Arkiv Kemi* *5*, 441 (1952); *9*, 277 (1956).
62. Biedermann G., Kilpatrick M., Pokras L., Sillén L. G.: *Acta Chem. Scand.* *10*, 1327 (1956).
63. Frei V., Loub J.: *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* *222*, 249 (1963).
64. Frei V., Šolcová A.: *diese Zeitschrift* *30*, 961 (1965).
65. Frei V.: *Z. Chem.* *6*, 426 (1966).
66. Frei V.: *diese Zeitschrift* *32*, 1815 (1967).

Übersetzt von K. Grundfest.