

Organisch-Chemisches Institut der Universität Wien

Über den Zusammenhang von Bindungslängen und Elektronegativitäten*

Von

OSKAR E. POLANSKY und GERHARD DERFLINGER**

Die von SCHOMAKER und STEVENSON [7] aufgestellte empirische Formel (3) für den Zusammenhang von Bindungslängen und Elektronegativitäten wird quantenchemisch mit Hilfe einer VB-Funktion begründet. Hierbei werden die ionischen bzw. kovalenten Bindungsenergien durch entsprechende Potentialfunktionen angenähert und für den ionischen Charakter der Bindung ein neuer, aus den Elektronegativitäten aufgebauter Ausdruck abgeleitet, dessen Güte an den Dipolmomenten zweiatomiger Moleküle überprüft wird. Auf Grund einer statistischen Betrachtung ergeben sich für die von SCHOMAKER und STEVENSON [7] bzw. von GORDY [2] angegebenen empirischen Konstanten Zahlenwerte, welche mit den empirischen Größen gut übereinstimmen.

The empirical equation (3) of SCHOMAKER and STEVENSON [7] for the relation between bond lengths and electronegativities is explained by means of quantum mechanics using a VB-function. The ionic and covalent bond energies respectively are approximated by adequate potential functions. For the ionic character of the bond a new term is derived containing the electronegativities; this term is tested using the dipole moments of diatomic molecules. Statistical investigations lead to values for the empirical constants of SCHOMAKER and STEVENSON [7] and GORDY [2], which agree well with the empirical values.

La formule empirique (3) présentée par SCHOMAKER et STEVENSON [7] pour la corrélation entre les longueurs des liaisons et les électronégativités est expliquée à l'aide d'une fonction VB ondulatoire. Les potentiels des valences ioniques et covalentes sont approximés et une formule nouvelle pour le degré d'ionicité de la liaison contenant les électronégativités est dérivée. Cette formule est examinée pour les moments dipolaires des atomes diatomiques. Un procédé statistique donne des valeurs en bon accord avec les constantes empiriques données par SCHOMAKER et STEVENSON [7] et par GORDY [2].

Vor etwa 30 Jahren fanden PAULING und HUGGINS [4], daß die Länge einer kovalenten Bindung zwischen zwei Atomen verschiedener Elemente d_{AB} etwa gleich ist dem arithmetischen Mittel aus den Distanzen d_{AA} und d_{BB} , wenn die Bindungsordnung in allen drei Fällen dieselbe ist.

$$d_{AB} = \frac{1}{2}(d_{AA} + d_{BB}). \quad (1)$$

Die Distanz $\frac{1}{2}d_{AA}$ nennt man den Kovalenzradius r_A . Gl. (1) formt sich somit um in:

$$d_{AB} = r_A + r_B. \quad (2)$$

* Auszugsweise bei der Jahrestagung 1962 des Vereines Österreichischer Chemiker am 12. Oktober 1962 in Wien vorgetragen. Vgl.: Österr. Chem.-Ztg. **63**, 317 (1962); Angew. Chemie **75**, 103 (1963).

** Derzeit am Institut für Statistik der Universität Wien.

Es hatte sich jedoch bald herausgestellt, daß man mit dieser einfachen Additivitätsbeziehung (2) nur dann gute Resultate bekommt, wenn der Elektronegativitätsunterschied zwischen den Atomen A und B nicht groß ist. Bei größeren Elektronegativitätsdifferenzen ist infolge der Polarität der Bindung der wirkliche Abstand kleiner als der nach Gl. (2) berechnete. Im Jahre 1941 fanden SCHOMAKER und STEVENSON [7], daß diese Verkürzung der Bindungslänge proportional der Elektronegativitätsdifferenz zwischen den Atomen A und B ist und fügten zur Paulingschen Beziehung ein entsprechendes Korrekturglied hinzu:

$$d_{AB} = r_A + r_B - c |\chi_A - \chi_B|. \quad (3)$$

χ_A und χ_B sind die Elektronegativitäten der Atome A und B , c ist eine nur von der Bindungsordnung abhängige Konstante. Für Einfachbindung geben SCHOMAKER und STEVENSON [7] für c den Wert $0,09 \text{ \AA}$ an. GORDY [2] zeigte, daß Gl. (3) auch auf Doppelbindungen angewendet werden kann, wenn man für c den Wert $0,06 \text{ \AA}$ einsetzt. Wir haben die Formel (3) von SCHOMAKER und STEVENSON an zahlreichen Beispielen geprüft, sie liefert selbst in extremen Fällen, wie z. B. den Alkalihalogenidgasmolekeln, recht gute Werte. Sie ist jedoch unseres Wissens bisher nicht befriedigend theoretisch erklärt worden.

Da die Abstandsverkürzung wie gesagt eine Folge der Polarität der Bindung ist, ist diese als Resonanzhybrid zwischen einer rein kovalenten und einer rein ionischen Bindung zu beschreiben. Die zu dem Bindungorbital gehörende normierte Wellenfunktion ψ setzen wir demnach als Linearkombination aus den Funktionen der beiden Grenzstrukturen an:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{1 + \lambda^2}} (\psi_{cov} + \lambda \psi_{ion}). \quad (4)$$

ψ_{cov} ist die Funktion der kovalenten, ψ_{ion} die der ionischen Bindung*, der ionische Anteil ist nach obigem Ansatz (4) gleich:

$$\text{ionischer Anteil} = \frac{\lambda^2}{1 + \lambda^2}. \quad (5)$$

Die dem Bindungorbital zugehörige Energie E ist durch das Integral

$$E = \int \psi^* \mathbf{H} \psi d\tau \quad (6)$$

gegeben, wobei \mathbf{H} der Hamilton-Operator und $d\tau$ das Volumelement ist.

Der Parameter λ wird durch die Variationsbedingung

$$\frac{\delta E}{\delta \lambda} = 0 \quad (7)$$

bestimmt.

Setzt man in Gl. (6) für ψ den Ausdruck aus Gl. (4) ein, so erhält man:

$$E = \frac{1}{1 + \lambda^2} \left(\int \psi_{cov}^* \mathbf{H} \psi_{cov} d\tau + \lambda^2 \int \psi_{ion}^* \mathbf{H} \psi_{ion} d\tau + 2\lambda \int \psi_{ion}^* \mathbf{H} \psi_{cov} d\tau \right). \quad (8)$$

Das erste Integral in Gl. (8) ist gleich der Energie der kovalenten Bindung E_{cov}

$$\int \psi_{cov}^* \mathbf{H} \psi_{cov} d\tau = E_{cov}. \quad (9)$$

* ψ_{cov} und ψ_{ion} sind VB-Funktionen. ψ_{cov} wird als dipolfrei definiert und trägt daher in keiner Weise zum Bindungsdipolmoment bei.

das zweite ist gleich der Energie der ionischen Bindung E_{ion}

$$\int \psi_{ion}^* \mathbf{H} \psi_{ion} d\tau = E_{ion}, \quad (10)$$

das dritte Integral ist das Resonanzintegral E_{res}

$$\int \psi_{ion}^* \mathbf{H} \psi_{cov} d\tau = \int \psi_{cov}^* \mathbf{H} \psi_{ion} d\tau = E_{res}. \quad (11)$$

Durch Einsetzen der Gln. (9), (10) und (11) in Gl. (8) erhält man für die Energie E :

$$E = \frac{1}{1 + \lambda^2} (E_{cov} + \lambda^2 E_{ion} + 2 \lambda E_{res}). \quad (12)$$

Um das Potentialminimum und somit den Gleichgewichtsabstand zu bestimmen, suchen wir den Nullpunkt der Ableitung von E nach dem Abstand d :

$$\frac{\delta E}{\delta d} = 0, \text{ gleichzeitig } \frac{\delta^2 E}{\delta d^2} > 0 \quad (13)$$

Für E_{cov} nehmen wir näherungsweise eine harmonische Potentialfunktion mit dem Energieminimum beim Abstand $r_A + r_B$ an:

$$E_{cov} = \frac{f}{2} [d - (r_A + r_B)]^2. \quad (14)$$

Hierbei bedeutet f die Federkraftkonstante. Für E_{ion} setzen wir näherungsweise das Ionenpotential

$$E_{ion} = -\frac{e^2}{d} + \text{Konst.} \quad (15)$$

Da durch den Ansatz (14) für E_{cov} der Nullpunkt der Energieskala festgelegt ist, muß in Gl. (15) korrekterweise noch eine Konstante zugefügt werden, deren Größe für die weitere Rechnung jedoch ohne Bedeutung ist. Die Änderung des Resonanzintegrals E_{res} bei Variation des Abstandes d ist klein gegenüber der Änderung von E_{cov} oder E_{ion} . Man kann deshalb E_{res} als vom Abstand d unabhängig annehmen, ohne einen großen Fehler zu machen:

$$\frac{\delta E_{res}}{\delta d} = 0. \quad (16)$$

Aus Gl. (12) ergibt sich daher bei Berücksichtigung der Gln. (7) und (16):

$$\frac{\delta E}{\delta d} = \frac{1}{1 + \lambda^2} \left(\frac{\delta E_{cov}}{\delta d} + \lambda^2 \frac{\delta E_{ion}}{\delta d} \right). \quad (17)$$

Setzt man nun für E_{cov} und E_{ion} die Gln. (14) und (15) ein und führt man die Differentiation aus, so erhält man:

$$\frac{\delta E}{\delta d} = \frac{1}{1 + \lambda^2} \left[f (d - r_A - r_B) + \frac{\lambda^2 e^2}{d^2} \right]. \quad (18)$$

Unter Berücksichtigung von Bedingung (13) ergibt sich daraus für den Gleichgewichtsabstand d_{AB} :

$$d_{AB} = r_A + r_B - \frac{\lambda^2 e^2}{f \cdot d_{AB}^2}. \quad (19)$$

Der dritte Term in Gl. (19), der dem Schomakerschen Korrekturglied entspricht, enthält im Nenner noch das Produkt $f \cdot d_{AB}^2$. Wir fanden durch Prüfung zahl-

reicher Beispiele, daß dieses Produkt Kraftkonstante mal Quadrat der Bindungslänge bei gleichbleibender Bindungsordnung ziemlich konstant ist, es beträgt bei Einfachbindung etwa 10^{-10} erg. Wie man in der Tabelle sieht, treten große Abweichungen nur in Bindungen zwischen zwei Alkalimetallatomen und in Bindun-

Tabelle. Die Werte des Produktes $f \cdot d^2$ (in erg $\cdot 10^{-10}$)

Bindung	in	$f \cdot d^2$	Bindung	in	$f \cdot d^2$
a) Einfachbindungen					
<i>Na</i> — <i>Cl</i>	<i>NaCl</i>	0,74	<i>C</i> — <i>Cl</i>	<i>CH₃Cl</i>	1,06
<i>Na</i> — <i>Br</i>	<i>NaBr</i>	0,72	<i>C</i> — <i>Br</i>	<i>CH₃Br</i>	1,07
<i>Na</i> — <i>J</i>	<i>NaJ</i>	0,78	<i>C</i> — <i>J</i>	<i>CH₃J</i>	1,06
<i>K</i> — <i>F</i>	<i>KF</i>	0,81	<i>C</i> — <i>N</i>	<i>CH₃NH₂</i>	1,08
<i>K</i> — <i>Cl</i>	<i>KCl</i>	0,66	<i>Si</i> — <i>Cl</i>	<i>SiCl₄</i>	1,04
<i>K</i> — <i>Br</i>	<i>KBr</i>	0,71	<i>Si</i> — <i>Br</i>	<i>SiBr₄</i>	0,94
<i>K</i> — <i>J</i>	<i>KJ</i>	0,81	<i>Ge</i> — <i>Cl</i>	<i>GeCl₄</i>	1,06
<i>Rb</i> — <i>Br</i>	<i>RbBr</i>	0,74	<i>Ge</i> — <i>Br</i>	<i>GeBr₄</i>	1,02
<i>Cs</i> — <i>Cl</i>	<i>CsCl</i>	0,88	<i>Sn</i> — <i>Cl</i>	<i>SnCl₄</i>	1,22
<i>Be</i> — <i>F</i>	<i>BeF</i>	1,04	<i>N</i> — <i>N</i>	<i>N₂H₄</i>	0,78
<i>B</i> — <i>F</i>	<i>BF</i>	1,24	<i>N</i> — <i>F</i>	<i>NF₃</i>	0,86
<i>B</i> — <i>Cl</i>	<i>BCl</i>	1,00	<i>P</i> — <i>Cl</i>	<i>PCl₃</i>	0,88
<i>B</i> — <i>Cl</i>	<i>BCl₃</i>	0,94	<i>P</i> — <i>Br</i>	<i>PBr₃</i>	0,79
<i>B</i> — <i>Br</i>	<i>BBr</i>	0,93	<i>As</i> — <i>F</i>	<i>AsF₃</i>	1,15
<i>B</i> — <i>Br</i>	<i>BBr₃</i>	0,84	<i>As</i> — <i>Cl</i>	<i>AsCl₃</i>	0,95
<i>Al</i> — <i>Cl</i>	<i>AlCl</i>	0,93	<i>Sb</i> — <i>Cl</i>	<i>SbCl₃</i>	1,00
<i>Al</i> — <i>Br</i>	<i>AlBr</i>	0,88	<i>Bi</i> — <i>Cl</i>	<i>BiCl₃</i>	0,73
<i>In</i> — <i>Cl</i>	<i>InCl</i>	0,85	<i>O</i> — <i>O</i>	<i>H₂O₂</i>	0,84
<i>In</i> — <i>Br</i>	<i>InBr</i>	0,89	<i>O</i> — <i>F</i>	<i>OF₂</i>	0,85
<i>In</i> — <i>J</i>	<i>InJ</i>	0,90	<i>S</i> — <i>F</i>	<i>SF₆</i>	0,89
<i>Tl</i> — <i>Cl</i>	<i>TlCl</i>	0,88	<i>Se</i> — <i>F</i>	<i>SeF₆</i>	1,24
<i>Tl</i> — <i>Br</i>	<i>TlBr</i>	0,90	<i>F</i> — <i>F</i>	<i>F₂</i>	0,92
<i>C</i> — <i>C</i>	<i>C₂H₆</i>	1,07	<i>F</i> — <i>Cl</i>	<i>ClF</i>	1,15
<i>C</i> — <i>As</i>	<i>As(CH₃)₃</i>	1,03	<i>F</i> — <i>Br</i>	<i>BrF</i>	1,23
<i>C</i> — <i>Sb</i>	<i>Sb(CH₃)₃</i>	1,03	<i>Cl</i> — <i>Cl</i>	<i>Cl₂</i>	1,26
<i>C</i> — <i>Bi</i>	<i>Bi(CH₃)₃</i>	0,96	<i>Cl</i> — <i>J</i>	<i>JCl</i>	1,26
<i>C</i> — <i>O</i>	<i>CH₃OH</i>	1,03	<i>Br</i> — <i>Br</i>	<i>Br₂</i>	1,27
<i>C</i> — <i>S</i>	<i>(CH₃)₂S</i>	1,01	<i>J</i> — <i>J</i>	<i>J₂</i>	1,21
<i>C</i> — <i>F</i>	<i>CH₃F</i>	1,08			
b) Einfachbindungen mit stark von $1 \cdot 10^{-10}$ erg abweichenden Werten					
<i>Li</i> — <i>H</i>	<i>LiH</i>	0,244	<i>N</i> — <i>H</i>	<i>NH₃</i>	0,656
<i>Na</i> — <i>H</i>	<i>NaH</i>	0,260	<i>P</i> — <i>H</i>	<i>PH₃</i>	0,653
<i>K</i> — <i>H</i>	<i>KH</i>	0,266	<i>As</i> — <i>H</i>	<i>AsH₃</i>	0,626
<i>Rb</i> — <i>H</i>	<i>RbH</i>	0,271			
<i>Cs</i> — <i>H</i>	<i>CsH</i>	0,274	<i>O</i> — <i>H</i>	<i>OH</i>	0,671
			<i>S</i> — <i>H</i>	<i>SH</i>	0,690
<i>Be</i> — <i>H</i>	<i>BeH</i>	0,380			
<i>Mg</i> — <i>H</i>	<i>MgH</i>	0,351	<i>O</i> — <i>H</i>	<i>H₂O</i>	0,709
<i>Ca</i> — <i>H</i>	<i>CaH</i>	0,368	<i>S</i> — <i>H</i>	<i>H₂S</i>	0,717
<i>Sr</i> — <i>H</i>	<i>SrH</i>	0,371	<i>Se</i> — <i>H</i>	<i>H₂Se</i>	0,691
<i>Ba</i> — <i>H</i>	<i>BaH</i>	0,379			
			<i>F</i> — <i>H</i>	<i>HF</i>	0,743
<i>B</i> — <i>H</i>	<i>BH</i>	0,426	<i>Cl</i> — <i>H</i>	<i>HCl</i>	0,781
<i>Al</i> — <i>H</i>	<i>AlH</i>	0,409	<i>Br</i> — <i>H</i>	<i>HBr</i>	0,768

Tabelle (Fortsetzung)

Bindung	in	$f \cdot d^2$	Bindung	in	$f \cdot d^2$
<i>In</i> - <i>H</i>	<i>InH</i>	0,404	<i>J</i> - <i>H</i>	<i>HJ</i>	0,754
<i>Tl</i> - <i>H</i>	<i>TlH</i>	0,374	<i>H</i> - <i>H</i>	<i>H</i> ₂	0,282
<i>C</i> - <i>H</i>	<i>CH</i>	0,513	<i>Li</i> - <i>Li</i>	<i>Li</i> ₂	0,177
<i>C</i> - <i>H</i>	<i>CH</i> ₄	0,597	<i>Na</i> - <i>Na</i>	<i>Na</i> ₂	0,160
<i>Si</i> - <i>H</i>	<i>SiH</i> ₄	0,607	<i>K</i> - <i>K</i>	<i>K</i> ₂	0,149
c) Bindungen mit höherer Bindungsordnung					
<i>Si</i> - <i>F</i>	<i>SiF</i> ₄	1,35	<i>Sn</i> - <i>O</i>	<i>SnO</i>	1,87
<i>N</i> - <i>O</i>	<i>NO</i> ₂	1,40	<i>S</i> - <i>O</i>	<i>SO</i> ₃	1,88
<i>Te</i> - <i>Te</i>	<i>Te</i> ₂	1,58	<i>P</i> - <i>O</i>	<i>PO</i>	1,94
<i>O</i> - <i>O</i>	<i>O</i> ₂	1,67	<i>P</i> ' - <i>P</i>	<i>P</i> ₂	1,97
<i>Pb</i> - <i>O</i>	<i>PbO</i>	1,67	<i>Ge</i> - <i>O</i>	<i>GeO</i>	2,02
<i>Se</i> - <i>Se</i>	<i>Se</i> ₂	1,70	<i>Si</i> - <i>O</i>	<i>SiO</i>	2,06
<i>S</i> - <i>O</i>	<i>SO</i>	1,74	<i>P</i> - <i>N</i>	<i>PN</i>	2,22
<i>C</i> - <i>C</i>	<i>C</i> ₂ <i>H</i> ₄	1,74	<i>C</i> - <i>C</i>	<i>C</i> ₂ <i>H</i> ₂	2,29
<i>S</i> - <i>S</i>	<i>S</i> ₂	1,75	<i>C</i> - <i>O</i>	<i>CO</i>	2,37
<i>C</i> - <i>O</i>	<i>CH</i> ₂ <i>O</i>	1,77	<i>C</i> - <i>N</i>	<i>HCN</i>	2,37
<i>Si</i> - <i>S</i>	<i>SiS</i>	1,82	<i>N</i> - <i>N</i>	<i>N</i> ₂	2,70
<i>C</i> - <i>S</i>	<i>COS</i>	1,83			

Die Werte von f und d sind aus: COTTRELL, T. L.: The Strengths of Chemical Bonds, 2nd edition; Butterworths Scientific Publications, London 1958.

gen, an denen Wasserstoffatome beteiligt sind, auf. Die Werte für Doppelbindungen liegen zwischen $1,6 \cdot 10^{-10}$ erg und $1,8 \cdot 10^{-10}$ erg, während Dreifachbindungen Werte über $2,2 \cdot 10^{-10}$ erg aufweisen*.

Die Größe von λ^2 wird durch den ionischen Anteil gemäß Gl. (5) bestimmt. Der Anteil an ionischer Bindung läßt sich aber, wie man leicht einsieht, auch durch die Verschiebung v des Schwerpunktes der Elektronenladung vom Mittelpunkt der Bindung beschreiben (s. Fig. 1) und beträgt $v/(d/2) = 2v/d$.

In Hinblick auf Gl. (5) besteht somit die Beziehung

$$\frac{\lambda^2}{1 + \lambda^2} = \frac{2v}{d} \quad (20)$$

Die Verschiebung v des negativen Ladungsschwerpunktes läßt sich andererseits aus den Elektronegativitäten abschätzen. Diese sind ein Maß für die Anziehung des Elektrons durch die Kerne A und B , für die Gleichgewichtslage folgt daher

$$-\chi_A \left(\frac{d}{2} + v \right) = -\chi_B \left(\frac{d}{2} - v \right), \quad (21)$$

wobei $\chi_A < \chi_B$ angenommen wurde**. Für den ionischen Anteil $2v/d$ ergibt sich daraus

* Die bemerkenswerten Gesetzmäßigkeiten (s. Tabelle), die dieses Produkt Kraftkonstante mal Quadrat der Bindungslänge zeigt, sind Gegenstand weiterer Untersuchungen.

** Formal entspricht Gl. (21) dem Gleichgewicht zweier Federkräfte, wobei χ_A und χ_B die Rolle der Federkraftkonstanten spielen.

$$\frac{2v}{d} = \frac{\chi_B - \chi_A}{\chi_B + \chi_A} \tag{22}$$

Andere Formeln zur Abschätzung des ionischen Bindungsanteils aus den Elektronegativitäten [5] wurden schon von PAULING und von HANNAY und SMYTH angegeben.

Für die Prüfung der Richtigkeit von Gl. (22) können die Dipolmomente herangezogen werden. Da zwei Elektronen in der Bindung sind, sollte das Bindungsdipolmoment μ gleich der doppelten Elementarladung multipliziert mit der Ladungsverschiebung v sein. Unter Berücksichtigung von Gl. (22) folgt dann für μ :

$$\mu = ed \frac{\chi_B - \chi_A}{\chi_B + \chi_A} \tag{23}$$

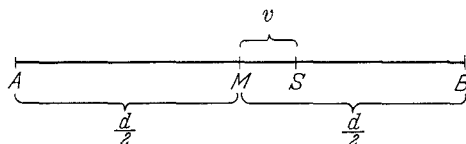


Fig. 1. Verschiebung des Schwerpunktes der Elektronenladung. *M* Mittelpunkt der Bindung *A B*. *S* Schwerpunkt der Elektronenladung

In Fig. 2 sind die gemessenen Dipolmomente zweiatomiger Moleküle gegen die nach Gl. (23) berechneten aufgetragen. Die Punkte scharen sich tatsächlich wie erwartet um die Gerade durch den Ursprung mit dem Neigungswinkel 45°. Die relativ größte Abweichung tritt beim *HF* auf. Das ist nicht unerwartet, weil ja hier das durch die einsamen Elektronenpaare am Fluor verursachte Atomdipolmoment einen wesentlichen Beitrag zum Gesamtdipolmoment liefert.

Aus den Gln. (20) und (22) folgt für λ^2 :

$$\lambda^2 = \frac{\chi_B - \chi_A}{2\chi_A} \tag{24}$$

Dieser Wert in Gl. (19) ergibt für d_{AB}

$$d_{AB} = r_A + r_B - \frac{1}{f \cdot d_{AB}^2} \cdot \frac{e^2}{2\chi_A} (\chi_B - \chi_A) \tag{25}$$

Gl. (25) ist analog zu Gl. (3), dem Faktor c in Gl. (3) entspricht somit der Ausdruck:

$$c = \frac{e^2}{2f \cdot d_{AB}^2 \chi_A} \tag{26}$$

Das Produkt $f \cdot d_{AB}^2$ variiert, wie schon gesagt, bei gegebener Bindungsordnung nur wenig. Dennoch ist nach Gl. (26) c nicht konstant, sondern hängt von der kleineren der beiden Elektronegativitäten χ_A ab, was einen gewissen Widerspruch darstellt. Um trotzdem die abgeleitete Gl. (25) mit der von SCHOMAKER und STEVENSON aufgestellten empirischen Gl. (3) vergleichen zu können, suchten wir den dem mittleren Wert der kleineren Elektronegativität $\bar{\chi}_A$ gemäß Gl. (26) entsprechenden Faktor

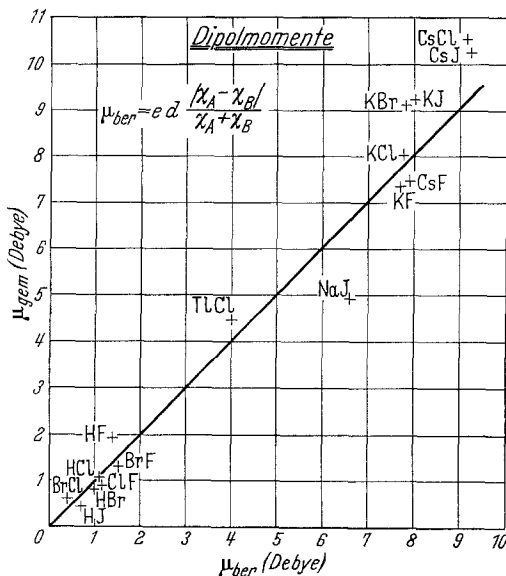


Fig. 2. Dipolmomente

$$\bar{c} = \frac{e^2}{2f \cdot d_{AB}^2} \frac{1}{\bar{\chi}_A} \quad (27)$$

zu berechnen, wobei die Bedingung erfüllt sein soll, daß die Summe der Quadrate der Differenzen zwischen den nach Gl. (25) mit variablem c berechneten Bindungslängen und den Längen, die man mit dem Wert \bar{c} erhält, bei Berücksichtigung von allen möglichen Kombinationen von zwei Atomen ein Minimum wird:

$$\sum_{\chi_B > \chi_A} \sum_B \left\{ \left[r_A + r_B - \frac{e^2}{2f d_{AB}^2 \chi_A} (\chi_B - \chi_A) \right] - \left[r_A + r_B - \frac{e^2}{2f d_{AB}^2 \bar{\chi}_A} (\chi_B - \chi_A) \right] \right\}^2 = \text{Minimum}. \quad (28)$$

Nimmt man $f \cdot d_{AB}^2$ konstant an, so folgt aus Gl. (28)

$$\sum_{\chi_B > \chi_A} \sum_B \left(\frac{1}{\chi_A} - \frac{1}{\bar{\chi}_A} \right)^2 (\chi_B - \chi_A)^2 = \text{Minimum}. \quad (29)$$

Durch Differenzieren nach $\bar{\chi}_A$ und Nullsetzen der Ableitung erhält man:

$$\sum_{\chi_B > \chi_A} \sum_B \frac{2}{\bar{\chi}_A^2} \left(\frac{1}{\chi_A} - \frac{1}{\bar{\chi}_A} \right) (\chi_B - \chi_A)^2 = 0. \quad (30)$$

Nimmt man vereinfachend an, daß die Elektronegativitäten im Bereich von 0,7 bis 4,0 gleichmäßig verteilt sind, und ersetzt man die Summation in Gl. (30) durch die Integration

$$\int_{0,7}^4 \int_{\chi_A}^4 \left(\frac{1}{\chi_A} - \frac{1}{\bar{\chi}_A} \right) (\chi_B - \chi_A)^2 d\chi_B d\chi_A = 0, \quad (31)$$

so erhält man

$$\bar{\chi}_A = 1,2. \quad (32)$$

Dieser Wert ist überraschend klein. Das hat zwei Gründe: Erstens gehen die niedrigen Elektronegativitäten öfter in die Mittelwertbildung ein, da sie ja als die kleineren der beiden Elektronegativitäten öfter auftreten, und zweitens gehen die niedrigeren Werte mit größerem Gewicht ein, weil größere Elektronegativitätsdifferenzen und somit größere Elektronegativitätskorrekturen der Bindungslänge um so wahrscheinlicher sind, je kleiner die kleinere der beiden Elektronegativitäten χ_A ist.

Wie aus der Tabelle hervorgeht, sind die Durchschnittswerte des Produktes $f \cdot d_{AB}^2$ für Einfach-, Doppel- und Dreifachbindung der Reihe nach $1 \cdot 10^{-10}$ erg, $1,7 \cdot 10^{-10}$ erg und $2,4 \cdot 10^{-10}$ erg. Für c erhält man aus diesen Zahlen und den Gln. (27) und (32) bei Einfachbindung $0,10 \text{ \AA}$ und bei Doppelbindung $0,06 \text{ \AA}$. Diese Werte stimmen mit den von SCHOMAKER und STEVENSON [7] bzw. GORDY [2] verwendeten empirischen Konstanten $c = 0,09 \text{ \AA}$ bzw. $c = 0,06 \text{ \AA}$ gut überein. Auch der für Dreifachbindung berechnete Wert von $0,04 \text{ \AA}$ ist von derselben Größe wie der von GORDY [2] erwartete Wert zwischen $0,03 \text{ \AA}$ und $0,04 \text{ \AA}$, läßt sich jedoch kaum experimentell bestätigen, weil zu wenig Daten vorliegen, worauf schon GORDY hingewiesen hat. Diese zahlenmäßige Übereinstimmung darf jedoch vor allem wegen der Mittelung über die verschiedenen Werte von c nicht überschätzt werden. Wegen der vielen Näherungen war von unserer Ableitung eigentlich nur zu erwarten, daß sie die Größenordnung der Abweichung der Bindungs-

längen vom Additivitätsgesetz angibt und die relative Änderung der Konstanten c bei Änderung der Bindungsordnung richtig wiedergibt.

Es muß noch betont werden, daß man mit Gl. (25) schlechtere Resultate für die Bindungslängen erhält als mit Gl. (3), was zum Teil sicher auch darin begründet ist, daß das System der Kovalenzradien nach SCHOMAKER und STEVENSON [7] unter Zugrundelegung von Gl. (3) aufgestellt wurde. Da einerseits Gl. (3) recht gute Ergebnisse liefert und andererseits Gl. (25) wesentlich komplizierter ist als Gl. (3), erscheint es nicht als zweckmäßig, ein neues an Gl. (25) angepaßtes System von Kovalenzradien aufzustellen. Hingegen werden in der folgenden Mitteilung [1] die Kovalenzradien von 32 Elementen angegeben, die auf Grund von Gl. (3) aus 221 Bindungslängen nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet wurden.

Schließlich muß noch darauf hingewiesen werden, daß auch HUGGINS [3] und SANDERSON [6] Gleichungen zur Berechnung von Bindungslängen aufgestellt haben, die der Verkürzung der Bindungslänge bei polarer Bindung Rechnung tragen. In der Gleichung von HUGGINS kommen die Elektronegativitäten nicht vor, dafür aber die Bindungsenergien, während SANDERSON die Werte der von ihm aufgestellten Elektronegativitätsskala, die er SR-Werte (= Stability Ratio) genannt hat, zur Berechnung der Bindungslängen verwendet. Da beide Gleichungen völlig anders gebaut sind wie die Gleichung von SCHOMAKER und STEVENSON, soll hier nicht näher auf sie eingegangen werden.

Wir danken den Vorständen des Organisch-Chemischen und des Physikalisch-Chemischen Institutes der Universität Wien, den Herren Prof. Dr. F. WESSELY und Prof. Dr. H. NOWOTNY, daß sie die Ausführung dieser Arbeit ermöglicht und gefördert haben. Herrn Doz. Dr. E. LIPPERT (Technische Hochschule Stuttgart) und Herrn H. v. HIRSCHHAUSEN danken wir für eine freundliche Diskussion des Themas.

Literatur

- [1] DERFLINGER, G., u. O. E. POLANSKY: Theoret. chim. Acta (Berl.) **1**, 316 (1963).
- [2] GORDY, W.: J. chem. Physics **15**, 81 (1947).
- [3] HUGGINS, M. L.: J. Amer. chem. Soc. **74**, 4126 (1953).
- [4] PAULING, L., u. M. L. HUGGINS: Z. Krist. **87**, 205 (1934).
- [5] — The Nature of the Chemical Bond (Cornell University Press, Ithaca, New York; 3d edition, 1960). — HANNAY, N. B. and C. P. SMYTH: J. Amer. chem. Soc. **68**, 171 (1946).
- [6] SANDERSON, R. T.: J. Amer. chem. Soc. **74**, 273 (1952).
- [7] SCHOMAKER, V., and D. P. STEVENSON: J. Amer. chem. Soc. **63**, 37 (1941).

(Eingegangen am 3. April 1963)