

ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
69. Jahrgang · Nr. 3 · Seite 77–116 · 7. Februar 1957
FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

Mehrfachbindungen in der anorganischen Chemie

Von Prof. Dr. J. GOUBEAU

Laboratorium für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart

Die Bindungsordnung läßt sich auf Grund der Kraftkonstanten für die Einfachbindung berechnen. Mehrfachbindungen treten auf, wenn an beiden gebundenen Atomen ein Elektronenmangel vorliegt, wenn die Summe der Elektronegativitäten mindestens 5 beträgt und bei geringer Polarität. Die Verhältnisse werden für die erste und zweite Achterperiode beschrieben.

Der Begriff der Mehrfachbindung, — Doppel- und Dreifachbindung — ist in konsequenter Anwendung der Vierwertigkeit des Kohlenstoffes auf Verbindungen vom Typus Äthylen und Acetylen geprägt worden. Aromatische Verbindungen zwangen zu der Annahme, daß es nicht nur Einfach-, Doppel- und Dreifachbindungen, sondern auch Zwischenzustände gibt. Diese aus rein chemischen Beobachtungen gezogenen Schlußfolgerungen fanden eine glänzende Bestätigung durch die modernen physikalischen Untersuchungsmethoden. In Tabelle 1 sind als Beispiele die Abstände und Kraftkonstanten der drei Grundkohlenwasserstoffe zusammengestellt.

	Bindungsart	Abstände in Å	Kraftkonstanten in mdyn/A
H ₃ C—CH ₃ ...	einfach	1,54	4,5
C ₆ H ₆ ...	1½	1,40	7,6
H ₃ C=CH ₂ ...	doppelt	1,35	9,4
HC≡CH	dreifach	1,20	15,7

Tabelle 1

Abstände und Kraftkonstanten einfacher Kohlenwasserstoffe

Gleiche Ergebnisse wurden an zahlreichen Verbindungen der Elemente Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff untereinander nachgewiesen. Mit den Begriffen Mesomerie (Resonanz) fanden auch die Zwischenzustände ihre Erklärung.

Da gelegentlich die Behauptung aufgestellt wurde, daß Mehrfachbindungen nur in der ersten Achterperiode zu beobachten sind, ja, daß sie nur auf die drei obengenannten Elemente beschränkt sein sollen, so erschien es reizvoll, zu untersuchen, welche Verbreitung Mehrfachbindungen in der übrigen Chemie haben. Dabei war es sehr naheliegend, dem Element Bor als dem Nachbar des Kohlenstoffs besondere Aufmerksamkeit zu widmen.

Die Einfachbindung in der ersten Achterperiode

Da nicht nur Einfachbindungen, Doppelbindungen, Dreifachbindungen, sondern auch Zwischenzustände, also alle Bindungsordnungen von 1,0–3,0 vorkommen, so ist als Grundlage für alle derartigen Diskussionen über Mehrfachbindungen eine möglichst eindeutige Festlegung der Einfachbindung notwendig.

Eine Bindung kann als Einfachbindung bezeichnet werden, wenn eine σ -Bindung mit nur zwei Bindungselektronen vorliegt. L. Pauling konnte zeigen, daß die Ab-

stände, bzw. die daraus erhaltenen kovalenten Bindungsradien eine Definition der Einfachbindungen ermöglichen. Die auf dieser Grundlage gewonnenen Erkenntnisse über Mehrfachbindungen erwiesen sich als äußerst fruchtbar bei Diskussionen über die chemische Bindung.

Neben den Abständen ermöglichen auch die aus den Molekelspektren ermittelten Kraftkonstanten einen sicheren Nachweis für das Auftreten von Mehrfachbindungen, wie Tabelle 1 zeigt. Wenn es nun gelingt, auch für die Kraftkonstanten die Größe für die Einfachbindung festzulegen, so besteht eine zweite unabhängige Methode, um den Nachweis von Mehrfachbindungen zu erbringen.

Nun konnte schon K. W. F. Kohlrausch¹⁾ zeigen, daß für die Kraftkonstanten der Hydride, bei denen nur Einfachbindungen vorliegen können, eine recht einfache Beziehung zwischen der Gruppennummer im periodischen System und der Kraftkonstante besteht (Bild 1). Eine ähnliche Gesetzmäßigkeit stellte H. Siebert²⁾ auch für die

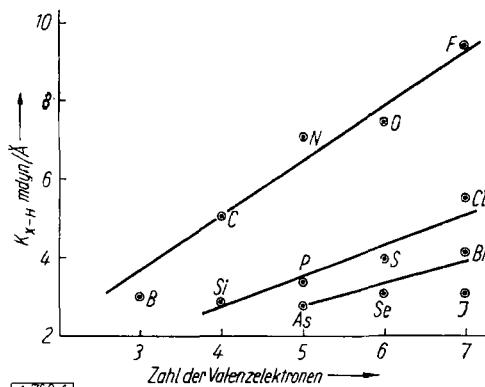


Bild 1
Kraftkonstanten der Hydride nach Kohlrausch 1943

Methyl-Verbindungen fest, für die auch nur Einfachbindungen in Frage kommen. Er stellte folgende Formel für die Kraftkonstanten von Einfachbindungen auf, die sich ähnlich gut bewährte, wie die Paulingschen kovalenten Radien.

$$k_{xy} = 7,20 \frac{Z_x \cdot Z_y}{n_x^3 \cdot n_y^3} \quad (I)$$

¹⁾ K. W. F. Kohlrausch, Raman-Spektren, Akadem. Verlagsges. Leipzig 1943, S. 199.

²⁾ H. Siebert, Z. anorg. allg. Chem. 273, 170 [1953].

Die Brauchbarkeit dieser Formel zeigt Bild 2, in der die experimentellen Werte der Kraftkonstanten (\odot) der Methyl-Verbindungen den berechneten Werten gegenüber gestellt sind.

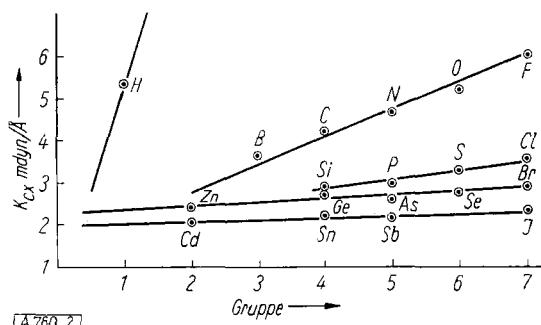


Bild 2

Kraftkonstanten der Methyl-Verbindungen nach Siebert

Diese Zusammenstellung der Kraftkonstanten der Hydride und Methyl-Verbindungen zeigt ein Charakteristikum dieser Größe besonders deutlich: die Unabhängigkeit von der Polarität der Bindung. Diese wechselt beim Übergang von CH_3F zum $(\text{CH}_3)_3\text{B}$ ihr Vorzeichen ($(\text{F}-\overset{\oplus}{\text{C}}, \overset{\oplus}{\text{B}}-\text{C})$), ohne daß sich dies in einem Knickpunkt bemerkbar macht. Dies kann so gedeutet werden, daß die Kraftkonstante in erster Näherung unabhängig vom polaren Anteil der Bindung ist und nur durch den kovalenten Bindungsanteil bedingt ist. Bei sehr starken polaren Bindungsanteilen wie etwa bei den Verbindungen der Alkali-Metalle, ist die Kraftkonstante gegenüber den nach der Siebertschen Formel berechneten Werten stark erniedrigt, soweit wir die Verhältnisse heute kennen.

Bei den Kraftkonstanten der Fluoride³⁾ der ersten Achterperiode mußten wir allerdings, worauf auch schon H. Siebert hingewiesen hatte, feststellen, daß hier die obige Formel, genauso wie alle anderen Formeln für Kraftkonstanten, vollständig versagen. Die Kraftkonstanten lagen um 30–50% unter den berechneten Werten (Bild 3).

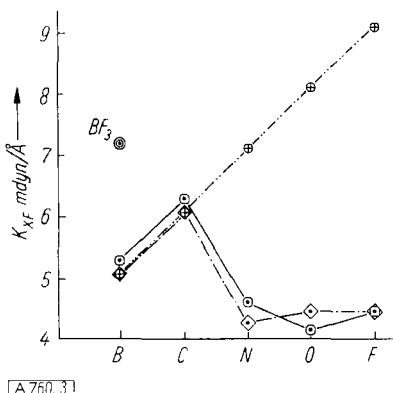


Bild 3

Kraftkonstanten der Fluoride der ersten Achterperiode;
○ experimentell, ⊙ Formel I, ◇ Formel II

Daraus muß eine andere Bindungsart gefolgt werden. Nach der Atombahnmethode liegt hier nur noch eine Überlappung von p-Bahnen vor und nicht von sp^3 -Bahnen, bzw. s-Bahnen, wie in den Methyl- und Wasserstoff-Verbindungen. Dies bedingt eine Schwächung der Bindung. Auch die Molekelpathmethode fordert eine Schwächung der Bindung infolge des Auftretens von antibindenden Elektronen. Die Siebertsche Gleichung gilt demnach nur für sp^3 -Bahnüberlappungen, weshalb sie auch für BF_4^-

³⁾ J. Goubeau, W. Bues u. F. W. Kampmann, ebenda 283, 123 [1956].

und CF_4 sehr gut stimmt, nicht aber für NF_3 , OF_2 und F_2 . Nun läßt sich diese Schwächung durch eine empirische Korrektur ausdrücken, wobei berücksichtigt werden muß, daß die maximale Schwächung der Kraftkonstante beim Fluor eintritt und rund 50% des nach Siebert berechneten Wertes beträgt. Die folgende empirische Formel II

$$k_{xy} = 7,20 \frac{Z_x \cdot Z_y}{n_x^3 \cdot n_y^3} \cdot \frac{6}{n + 6} \quad (\text{II})$$

gibt die Verhältnisse ganz gut wieder, wobei n die Zahl der freien Elektronenpaare an beiden Atomen darstellt. Die Korrektur ist sinngemäß nur dann anzuwenden, wenn freie Elektronenpaare an beiden Atomen vorhanden sind. Die Gegenüberstellung von nichtkorrigierten, korrigierten und experimentellen Kraftkonstanten in Tabelle 2 zeigt die Brauchbarkeit dieser Korrektur.

Substanz	n	Formel I	Formel II	exper.	I %	II %
$\text{C}-\overset{\ominus}{\text{F}}_4$	0	6,1	6,1	6,3	+ 3	+ 3
$\text{N}-\overset{\ominus}{\text{F}}_3$	4	7,1	4,3	4,6	-35	+ 8
$\text{O}-\overset{\ominus}{\text{F}}_2$	5	8,1	4,4	4,1	-49	- 7
$\text{F}-\overset{\ominus}{\text{F}}$	6	9,1	4,6	4,4	-52	- 3
$\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$	2	5,5	4,1	3,7	-33	-11
$\text{HO}-\overset{\ominus}{\text{O}}$	4	7,2	4,3	4,0	-44	- 8
$\text{HO}-\overset{\ominus}{\text{O}}$	5	7,2	3,9	3,7	-49	- 6

Tabelle 2
Vergleich der Kraftkonstante nach Formel I und II mit den experimentellen Werten

Im folgenden wird diese Formel als Grundlage zur Bestimmung der Kraftkonstanten der Einfachbindungen benutzt. Treten Kraftkonstanten auf, die über den Werten dieser Formel liegen, so werden Mehrfachbindungen angenommen. Da Kraftkonstanten auf ungefähr $\pm 5\%$ genau bestimmt werden können, so muß ein ähnlicher Fehler auch bei den Bindungsordnungen oder Bindungsgraden angenommen werden, die durch Zahlen von 1,0 bis 3,0 ausgedrückt werden. Zu ihrer Berechnung sind von H. Siebert²⁾ Formeln angegeben worden. Da jedoch, wie später kurz dargelegt wird, die Verhältnisse noch nicht vollständig geklärt sind, so kann meistens mit einer einfachen Proportionalität zwischen Kraftkonstante und Bindungsordnung gearbeitet werden. Dies genügt für die Schlüssefolgerungen dieses Aufsatzes vollständig. Dabei darf auf Grund der bekannten Verhältnisse bei C, N, O angenommen werden, daß die Bindungsordnung durch die Zahl der an der Bindung beteiligten Elektronen in grober Näherung gegeben ist: Einfachbindung 2 Elektronen, Doppelbindung 4 Elektronen, Dreifachbindung 6 Elektronen.

Die Mehrfachbindung in der ersten Achterperiode

In Tabelle 3 sind die Ergebnisse aller Untersuchungen über Bindungsordnungen der Elemente zusammengefaßt. Für jede Elementpaarung ist der Wert der nach der Formel II berechneten Kraftkonstante der Einfachbindung (E) dem höchsten je experimentell gefundenen Wert (M) gegenübergestellt, und daraus nach dem angegebenen Prinzip die Bindungsordnung berechnet. Dieses Zahlenmaterial, das zum Teil eigenen, zum Teil fremden⁴⁾ Untersuchungen entstammt, kann noch gewissen Änderungen unterworfen sein; besonders gilt dies für das Element Bor, da hier evtl. noch Verbindungen mit höheren Bindungsordnungen aufgefunden werden können.

⁴⁾ Ein großer Teil ist den Arbeiten von H. Siebert entnommen: Z. anorg. allg. Chem. 268, 13, 177 [1952]; 271, 65 [1952]; 273, 24, 34 [1953]; 275, 210, 225 [1954].

	C E M	N E M	O E M	F E M
Kraftkonstanten B Bindungsordnung Σe	3,4 1,1 4,5	3,9 1,8 5,0	4,5 1,3 5,5	5,1 1,4 6,0
	3,6 15,7	7,0 17,9	5,8 18,8	7,2 6,3
	4,1 3,0 5,0	4,7 3,0 5,5	5,4 2,7 6,0	6,1 1,0 6,5
Kraftkonstanten N Bindungsordnung Σe		5,5 3,2 6,0	6,3 3,0 6,5	22,4 11,4 4,5
			7,2 1,5 7,0	11,4 0,9 7,5
				4,4 1,0 4,1
Kraftkonstanten O Bindungsordnung Σe				4,6 1,0 4,4
				8,0

Tabelle 3

Kraftkonstanten der Einfachbindungen (E) und höchste beobachtete Kraftkonstante (M), Bindungsordnung und Summe der Elektronegativitäten (Σe)

Die Zusammenstellung zeigt klar, daß nur bei den Elementen Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff Bindungsordnungen bis drei auftreten. Alle unsere Untersuchungen an Bor-Verbindungen haben lediglich den sicheren Nachweis erbracht, daß zwischen Bor und Stickstoff wohl Doppelbindungen möglich sind, aber keine Dreifachbindungen. Bei den Sauerstoff- und Fluor-Verbindungen konnten nur Bindungsordnungen von maximal 1,3 bzw. 1,4 beobachtet werden. Auch Untersuchungen an Bor-Kohlenstoff-Verbindungen⁵⁾ erbrachten keinen Nachweis einer höheren Bindungsordnung.

Aus diesen Ergebnissen können drei Voraussetzungen für das Auftreten von Mehrfachbindungen abgeleitet werden:

1. Bei den beiden gebundenen Atomen muß ein Elektronenmangel vorliegen. In der ersten Achterperiode bedeutet dies, daß beide Atome weniger als 14 Elektronen haben müssen, 12 für eine Doppelbindung, 10 für eine Dreifachbindung.

2. Da die Mehrfachbindung eine Elektronenmanglerscheinung ist, so ist es verständlich, daß die Elektronegativität der beiden Bindungspartner eine große Rolle spielt. Das Ausbleiben einer Mehrfachbindung bei Bor-Kohlenstoff- und Bor-Bor-Bindungen läßt den Schluß zu, daß die Summe der Elektronegativitäten der beiden Partner mindestens 5 betragen muß (vgl. Tabelle 3).

3. Die Reihe B—N, B—O, B—F zeigt, daß eine zunehmende Polarität der Ausbildung von Mehrfachbindungen entgegenwirkt, so daß möglichst geringe Polarität der Bindung erforderlich ist.

Diese 3 Faktoren sind in der genannten Reihenfolge als Voraussetzungen für die Ausbildung von Mehrfachbindungen anzusehen.

Da in den Fluor-Verbindungen F_2 , OF_2 , NF_3 und CF_4 kein Elektronenmangel vorliegt, so können sich hier keine Mehrfachbindungen ausbilden. Ein solcher Elektronenmangel tritt bei den Fluor-Verbindungen zum ersten Mal im BF_3 auf und die erhaltene Kraftkonstante liegt eindeutig über dem Wert der Einfachbindung und entspricht dem infolge von Mesomerie zu erwartenden Wert von 1,33. Aus demselben Grunde ist auch bei der Paarung OO mit ihren 12 Elektronen keine höhere Bindungsordnung als 2 zu erwarten. Zum beobachteten Wert 1,5 wird im folgenden noch Stellung genommen.

Die zweite Bedingung, daß die Summe der Elektronegativitäten mindestens 5 betragen muß, kann aus dem

⁵⁾ Vgl. R. Epple, Dissert. T. H. Stuttgart 1956; Chem. Ber. im Druck.

Verschwinden der Mehrfachbindung bei den Bor-Kohlenstoff- und Bor-Bor-Verbindungen abgeleitet werden. Diese Bedingung darf sicher nicht im Sinne einer scharfen Grenze gedeutet werden. Sie äußert sich auch in den Stabilitäten der Mehrfachbindungen. Diejenigen Mehrfachbindungen, bei denen die Summe der Elektronegativitäten 5 beträgt (CC und BN) neigen sehr stark zur Polymerisation, während diejenigen mit dem Wert 6 und höher (NN, CO, BF, NO und OO) diese Tendenz nicht aufweisen. Die CN-Gruppe mit dem Wert 5,5 liegt in ihrem Verhalten dazwischen.

Was schließlich die letzte Bedingung, eine möglichst geringe Polarität der Bindung anlangt, so kann sie aus der Reihe BN, BO und BF herausgelesen werden. Trotz Zunahme der Elektronegativitätswerte (5,0–6,0) konnte kein Nachweis für eine Bindungsordnung höher als 1,4 in der Borsäure erbracht werden, obwohl zahlreiche Versuche in dieser Richtung unternommen wurden⁶⁾. Der außerordentlich hohe Wert von k_{BO} im Bandenspektrum des BO läßt allerdings erwarten, daß vielleicht bei höheren Temperaturen noch höhere Bindungsordnungen für BO gefunden werden.

In diesem Zusammenhang kann noch darauf hingewiesen werden, daß auch im Fall von Mehrfachbindungen freie Elektronenpaare an beiden bindenden Atomen zu einer Erniedrigung der Kraftkonstante führen. Einige Beispiele sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

	theor. Bindungsgrad	I	II	$\sigma II + \pi I$	exper.
<chem>H3C-N(=O)[O-]</chem>	1,5	9,5	9,5	9,7	9,7
<chem>[N+]([O-])=O</chem>	1,5	9,5	6,0	7,1	8,0
<chem>[O-]([O-])=N=O</chem>	1,33	8,4	8,4	8,4	7,9
<chem>[O-]=[O-]</chem> ⁷⁾	2,0	14,4	8,6	11,5	11,4
<chem>[O-]([O-])=O</chem>	1,5	11,5	7,3	8,1	5,8

Tabelle 4
Kraftkonstanten einiger Verbindungen mit freien Elektronenpaaren bei Doppelbindungen, berechnet nach Formel I und II bzw. nach einem gemischten Verfahren

Diese Werte zeigen, daß mit zunehmender Elektronegativität der Atome die Minderung der Kraftkonstanten stärker wird als bei den Einfachbindungen. In diesem Falle ist jedoch weder Formel I noch Formel II anzuwenden. Aus den nicht sehr zahlreichen Beispielen kann eher gefolgert werden, daß sich die Schwächung auf den σ -Bindungsanteil und weniger auf den π -Bindungsanteil erstreckt (Werte σII und πI). Dies ergibt sich schon daraus, daß die prozentuale Abnahme gegenüber den Einfachbindungen wesentlich geringer ist.

⁶⁾ H. Hummel, D. Ulmschneider, Dissert. T. H. Stuttgart 1955 und 1956.

⁷⁾ Die Annahme einer reinen Doppelbindung beim Sauerstoff kann die Tatsachen nicht genau beschreiben, da die π -Elektronen entkoppelt sind.

Mehrfachbindungen in der zweiten Achterperiode⁸⁾

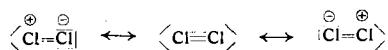
Die Gültigkeit der Siebertschen Formel für die Hydride und Methyl-Verbindungen der höheren Perioden kann nur in dem Sinne gedeutet werden, daß auch dort ähnliche Bindungsverhältnisse vorliegen. Demnach besteht kein triftiger Einwand dagegen, mit Hilfe der Formel II die Einfachbindung auch in der zweiten Achterperiode zu charakterisieren. Auf einen wesentlichen Unterschied muß jedoch hingewiesen werden. Im Gegensatz zur ersten Achterperiode sind in der zweiten Achterperiode α -Bahnen vorhanden. Dies hat zur Folge, daß ein Elektronenmangel (Bedingung 1 für eine Mehrfachbindung) nicht nur dann zu erwarten ist, wenn die Elektronenzahl der beiden bindenden Atome unter 14 sinkt. Das Auftreten von Elektronendodezets bei den Verbindungen AlF_6^{3-} , SiF_6^{2-} , PF_6^- und SF_6 läßt erwarten, daß diese Elemente einschließlich des Chlors, bei dem dieser Effekt wegen der höchsten Elektronegativität am stärksten ausgeprägt ist, erst mit 12 Elektronen gesättigt sind, d. h. bei weniger Elektronen von einem Elektronenmangel gesprochen werden muß.

In Tabelle 5 ist nun Formel II analog wie bei den Fluoriden der ersten Achterperiode auf die Chloride der zweiten Achterperiode angewandt, also auf Paarungen von zwei Elementen der 2. Achterperiode. Zum Vergleich sind auch die nach Formel I berechneten Werte angegeben.

	Al_2Cl_6	SiCl_4	PCl_3	SCl_3	Cl_2
k_{XCl} Formel I	2,18	2,35	2,52	2,68	2,85
k_{XCl} Formel II	2,18	2,35	1,68	1,46	1,43
k_{XCl} exper.	2,4	2,75	~2,1	2,58 ⁹⁾	3,23
$\Delta \text{II/exper.}$	+10 %	+17 %	+25 %	+77 %	+125 %
Σ Elektronegativitäten	4,5	4,8	5,1	5,5	6,0
$\Delta e_x - e_{\text{Cl}}$	1,5	1,2	0,9	0,5	0

Tabelle 5
Kraftkonstanten der Chloride der zweiten Achterperiode

Bei all diesen Chloriden mit Ausnahme des Al_2Cl_6 weichen die beobachteten Werte von den berechneten Werten prozentual stärker ab als die entsprechenden Werte der Fluoride in der ersten Achterperiode (vgl. Tabelle 2). Die Abweichungen liegen alle nach oben und nehmen mit steigender Elektronegativität der Bindungspartner gleichmäßig zu. Diese Abweichungen können im Sinne eines „Mehr“ an Bindung gedeutet werden. Für das SiCl_4 hat bereits L. Pauling aus den verkürzten Abständen auf einen Mehrfachbindungsanteil geschlossen und R. Mulliken¹⁰⁾ hat auch beim Cl_2 aus theoretischen Überlegungen eine Mehrfachbindung angenommen. Nach Tabelle 5 würde sich für Cl_2 eine Bindungsordnung von ~2,3 ergeben und es müßte die Chlor-Molekel in der einfachen Strichschreibweise durch folgende Formeln ausgedrückt werden,



um diesem Befund Rechnung zu tragen. So erklärt sich sehr einfach die gegenüber F_2 sehr viel höhere Dissoziationsenergie der Chlor-Molekel. Das Auftreten von Mehrfachbindung geht auch hier auf einen Elektronenmangel zurück und ist so zu deuten, daß mindestens 10 Elektronen pro bindendes Atom angestrebt werden.

In den Tabellen 6 und 7 sind die Kraftkonstanten der Chloride der Elemente der ersten Achterperiode und der

Fluoride der zweiten Achterperiode in ähnlicher Weise den nach Formel II berechneten Kraftkonstanten gegenübergestellt, als mögliche Paarungen von Elementen der beiden ersten Perioden.

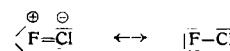
	BCl_3	CCl_4	NCl_3	OCl_2	FCl
k_{XCl} Form. II ..	2,8	3,4	2,4	2,5	2,6
k_{XCl} exper.	3,2	3,6	2,7	3,2	4,3
Δ in % exper. ...	+13	+6	+11	+23	+60
Σe	5,0	5,5	6,0	6,5	7,0
Δe	1,0	0,5	0,0	0,5	1,0

Tabelle 6
Kraftkonstanten der Chloride der ersten Achterperiode

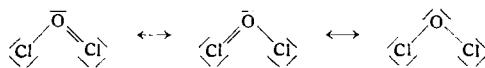
	SiF_4	PF_3	SF_2	ClF
k_{XF} Form. II	4,2	2,7	2,7	2,6
k_{XF} exper.	5,9	4,6	—	4,3
Δ in %	+40	+70	—	+60
Σe	5,8	6,1	6,5	7,0
Δe	2,2	1,9	1,5	1,0

Tabelle 7
Kraftkonstanten der Fluoride der zweiten Achterperiode

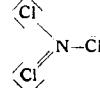
Bei den Chloriden der ersten Achterperiode ist wie bei den Fluoriden erst beim Bor eine höhere Bindungsordnung im Sinne eines Elektronenmangels am Zentralatom möglich. Im Gegensatz zum Fluorid ist nur noch eine schwache Erhöhung der Kraftkonstante beim BCl_3 um 13% zu erkennen, die nur wenig außerhalb des Fehlerbereichs liegt. Dieses Verhalten ordnet sich zwangsläufig ein, da mit der Summe der Elektronegativitäten von 5 gerade die Grenze zur Ausbildung von Mehrfachbindung erreicht ist, außerdem ist noch eine stärkere Polarität der Bindung vorhanden. Im Gegensatz jedoch zu den Fluoriden tritt gegen das FCl hin steigend ein zusätzlicher Bindungsanteil auf. Da beim Fluor nicht mehr wie 4 Atombahnen zu besetzen sind, so kann diese zusätzliche Bindung nur durch folgende einfache Elektronenformel ausgedrückt werden.



Eine solche Form kann die durch den Unterschied der Elektronegativitäten bedingte Polarität der $\overset{\ominus}{\text{F}}-\overset{\oplus}{\text{Cl}}$ Einfachbindung etwas kompensieren. Ähnlich sind auch die Bindungserhöhungen am OCl_2 bzw. NCl_3 zu deuten, nur muß dort der Effekt schwächer sein, da sich die Mehrfachbindung auf zwei bzw. drei Bindungen verteilt. Folgende Grenzformeln geben den Zustand der Cl_2O -Molekel wieder:



Eine solche Annahme erfordert einen σ^2 -Anteil der σ -Bindungen am O-Atom, eine Winkel erhöhung über den Tetraederwinkel hinaus ($\text{OF}_2 = 100^\circ \pm 5^\circ$, $\text{OCl}_2 = 115^\circ \pm 4^\circ$). Beim NCl_3 würde sich bei ausschließlicher Gegenwart der Form



planarer Bau ergeben¹¹⁾, was jedoch nicht wahrscheinlich ist.

Andere Verhältnisse liegen bei den Fluoriden der zweiten Achterperiode vor. Die Bedingung über die Höhe der Summe der Elektronegativitäten ist in allen Fällen erfüllt. Nimmt man bei den Elementen Si bis Cl einen Elektronenmangel an, wenn sie weniger als 12 Elektronen haben, so ist auch Bedingung 1 erfüllt. Trotz starker Polarität der

⁸⁾ Vgl. J. Goubeau, Tagungsbericht der Chem. Ges. DDR 1955, Akademie Verlag, Berlin 1956, S. 32.
⁹⁾ H. Stammreich, R. Forneris u. Kozo Sone, J. chem. Physics 23, 972 [1955].
¹⁰⁾ R. S. Mulliken, J. Amer. chem. Soc. 77, 884 [1955].

¹¹⁾ Untersuchungen über die genaue Struktur von N-Cl-Verbindungen sind im Gange.

Einzelbindungen sind noch erhöhte Bindungsordnungen vorhanden, weil die beiden ersten Bedingungen reichlich erfüllt sind. Für SiF_4 sind bereits aus den Abständen höhere Bindungsordnungen gefordert worden, so daß auch hier Abstände und Kraftkonstanten zu den gleichen Ergebnissen führen.

Wegen der Verhältnisse bei den Sauerstoff-Verbindungen der zweiten Achterperiode kann auf die Arbeiten von *H. Siebert*¹²⁾ und *A. Simon*¹³⁾ verwiesen werden.

Alle Kombinationen der Elemente der 2. Achterperiode bzw. der 1. und 2. Achterperiode sind in den Tabellen 8 und 9 in der üblichen Weise dargestellt. Leider fehlen noch experimentelle Unterlagen, so daß die Angaben lückenhaft sind. So lassen z. B. die zahlreichen Untersuchungen von *M. Goehring*¹⁴⁾ in der Schwefel-Stickstoff-Chemie keinen Zweifel aufkommen am Vorhandensein höherer Bindungsgrade, aber es fehlen noch die Kraftkonstanten. Weiterhin ist mit Sicherheit bekannt, daß bei den Elementpaarungen PN , SiO und AlF bei höheren Temperaturen Moleküle mit Mehrfachbindungen auftreten. Da aber die Zahlenwerte in den übrigen Tabellen sich auf Zimmertemperatur beziehen, so sind auch diese Kraftkonstanten nicht in die Tabelle 9 aufgenommen. Gerade im Bereich der Elektronegativitätssumme 4,5–5,5 darf erwartet werden, daß mit steigender Temperatur die Formen mit Mehrfachbindungen zunehmen, wie es beim S , Se , P , aber auch bei SiCl ($\text{SiCl}_4 \rightleftharpoons \text{SiCl}_2 + \text{Cl}_2$) bekannt ist.

	P	S	Cl
Si Bind.-Ord....	—	—	1,2
Σe	3,9	4,3	4,8
P Bind.-Ord....	1,1 ¹⁴⁾	1,7	1,3
Σe	4,2	4,7	5,2
S Bind.-Ord....		1,7	1,8
Σe		5,0	5,5
Cl Bind.-Ord....			2,3
Σe			6,0

Tabelle 8
Bindungsordnungen der Elemente der 2. Achterperiode

	B	C	N	O	F
Si B. O....	—	1,0	—	—	1,5
Σe	3,8	4,3	4,8	5,3	5,8
P B. O....	—	1,0	—	2,0	1,5
Σe	4,1	4,6	5,1	5,6	6,1
S B. O....	—	2,0	—	2,0	—
Σe	4,5	5,0	5,5	6,0	6,5
Cl B. O....	1,1	1,0	1,1	1,7	1,6
Σe	5,0	5,5	6,0	6,5	7,0
Differenz der Elektronegativitäten.....	1,0	0,5	0	0,5	1,0

Tabelle 9
Bindungsordnungen der Verbindungen der Elemente der ersten und zweiten Achterperiode

Soweit aber die Verhältnisse in der zweiten Achterperiode geklärt sind, bestätigen sie die in der ersten Achterperiode gemachten Beobachtungen. Auch hier treten Mehrfachbindungen nur bei einer Summe der Elektronegativitäten über 4,7 (PS) auf. Ebenso nimmt die Stabilität der Doppelbindung mit steigender Elektronegativitätssumme zu, wie aus der Polymerisationstendenz der SiO - (5,3), PO - (5,6), SO - (6,0) und ClO - (6,5)-Verbindungen klar hervorgeht. Interessant ist die Parallelität zwischen den

¹²⁾ A. Simon u. H. Kriegsmann, Vortrag Stuttgart März 1955.

¹³⁾ M. Goehring, vgl. u. a. Z. Naturforsch., 10b, 241 [1955].

¹⁴⁾ M. Baudier u. L. Schmidt, Vortrag Salzburg; vgl. diese Ztschr. 68, 378 [1956].

Oxyden des Stickstoffs und Chlors, die beide die gleiche hohe Summe der Elektronegativitäten von 6,5 haben. Bei diesem Wert ist die Tendenz zur Ausbildung von Mehrfachbindungen so groß, daß dadurch die abnormen Oxydationszahlen ($\text{N} = +\text{II}$ bzw. $+IV$, $\text{Cl} = +\text{IV}$ bzw. $+VI$) mit ungeraden Elektronenzahlen stabilisiert werden. Daß in der zweiten Achterperiode höchstens Doppelbindungen und keine Dreifachbindungen (mit Ausnahme des Chlors) auftreten, hängt mit der höheren Elektronenzahl bei gleicher Elektronegativität zusammen ($\text{N}-\text{Cl}$, $\text{C}-\text{S}$).

Tabelle 10 zeigt, daß auch in der zweiten Achterperiode bei freien Elektronenpaaren wesentlich erniedrigte Kraftkonstanten auftreten. Dies darf als Beweis für die Gültigkeit der Formel II angesehen werden. Gleichzeitig kann

		p-p-Bindung $ \text{P}=\text{F}_3 $	sp ² -Bindung $ \text{O}=\text{P}=\text{F}_3 $
k _{PF}	Formel I	4,5	4,5
k _{PF}	Formel II	2,7	4,5
k _{PF}	exper.	4,6 ¹⁵⁾	6,2 ¹⁵⁾
Δ		1,9	1,7
		H-S-S-H	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{O}-\text{S}-\text{S} \\ \\ \text{O} \end{array}$
k _{SS}	Formel I	2,53	2,53
k _{SS}	Formel II	1,52	2,53
k _{SS}	exper.	2,57	3,70
Δ		1,05	1,17

Tabelle 10
Kraftkonstanten von Verbindungen der 2. Achterperiode

aber aus beiden Beispielen ersehen werden, daß die Erhöhung gegenüber der Einfachbindung infolge der Beteiligung von d-Bahnen bei beiden Bindungstypen ungefähr gleich groß ist. Auch die Kraftkonstanten verschiedener Chlor-Sauerstoff-Verbindungen zeigen den Gang, der auf Grund der Formel II zu erwarten ist (Tabelle 11). Da die Ergebnisse demonstrieren, daß nahezu Doppelbindungen vorliegen, so muß dies bei der Berechnung mit einer geringeren Zahl an freien Elektronenpaaren berücksichtigt werden.

mit Einfachbindg.	$ \text{Cl}-\text{O} ^-$	$ \text{Cl}=\text{O} _s^-$	$\text{HO}-\text{Cl}-\text{O} _s$
mit Doppelbindg.	$ \text{Cl}=\text{O} ^-$	$ \text{Cl}=\text{O} _s^-$	$\text{HO}-\text{Cl}=\text{O} _s$
Formel I	4,53	4,53	4,53
Formel II (Einfachbindung)....	2,26	2,72	4,53
Formel II (Doppelbindung)	2,46	3,02	4,53
beobachtet.....	4,16	5,84	4,04
Δ %	+69	+93	-11
			+73

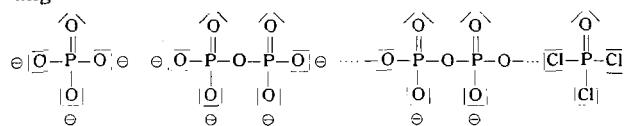
Tabelle 11
Kraftkonstanten einiger Chlor-Sauerstoff-Verbindungen

Mit Ausnahme der $\text{Cl}-\text{OH}$ -Bindung in der Perchlorsäure, die einer normalen Einfachbindung entspricht, zeigen alle anderen $\text{Cl}-\text{O}$ -Bindungen gleichmäßig eine um 70–90% erhöhte Bindungsordnung.

Zum Schluß soll nochmals darauf hingewiesen werden, daß auch bei den Mehrfachbindungen der zweiten Achterperiode Mesomerien möglich sind. Diese Verhältnisse sind besonders gut an PO_2 -, SO_2 - und ClO_2 -Verbindungen untersucht. Allerdings muß dabei beachtet werden, daß es sich hier nicht mehr um π -Elektronen handelt, die p-Bahnen besetzen ($p\pi$), wie in der ersten Achterperiode, sondern um π -Elektronen, die zumindest an einem Atom d-Bahnen ($d\pi$) besetzen. Dies hat zur Folge, daß nicht wie in der ersten Achterperiode die σ -Bindungen eine sp - oder

¹⁵⁾ H. S. Gutowski u. H. D. Lehr, J. chem. Physics, 20, 1652 [1952].

sp_2 -Konfiguration bilden müssen, d. h. in der Ebene angeordnet sind, sondern daß auch bei einer sp_3 -Anordnung (Tetraeder) noch Mesomerie möglich ist. Als Beispiel seien die Frequenzen der zentrale symmetrischen Schwingungen verschiedener Phosphor-Sauerstoff-Verbindungen angeführt.

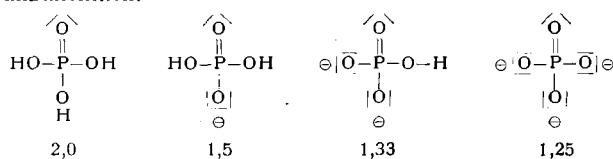


theor. Bindungs-			
ordnung	1,25	1,33	1,5
Frequenz der			2,0
symm. Gruppen-			
schwing. in cm^{-1}	936	1018	1151
			1292

Tabelle 12

Frequenzen der symmetrischen PO-Schwingungen verschiedener Phosphor-Sauerstoff-Verbindungen

Man muß annehmen, daß die Brücken-Sauerstoffatome nicht an diesen Mesomerien beteiligt sind. Die gleichen Verhältnisse sind auch bei den Ionen der Phosphorsäure anzunehmen.



Diese Unterschiede sind für die verschiedenen Dissoziationsgrade der Phosphorsäure in den einzelnen Dissoziationsstufen verantwortlich zu machen. Je niedriger die

Bindungsordnungen der P–O-Bindungen, desto weniger werden die OH-Gruppen in die Resonanz mit einbezogen. Da mit höherer Bindungsordnung der P–OH-Bindung die Protonen gelockert werden, so müssen sie in der Phosphorsäure am lockersten gebunden sein.

Die an den beiden Achterperioden abgeleiteten Regelmäßigkeiten für das Auftreten von Mehrfachbindungen lassen ohne weiteres verstehen, daß nur noch wenige Elemente (Br_2 , J_2) in den höheren Perioden zur Ausbildung von Mehrfachbindungen neigen. Es muß darauf verwiesen werden, daß die Annahme von Mehrfachbindungen in Carbonylen, wie z. B. im $\text{Ni}(\text{CO})_4$ usw. mit den vorhergehenden Befunden nicht übereinstimmen, da die Summe der Elektronegativitäten nur $4,2$ ($2,5 + 1,7$)¹⁶⁾ beträgt. Dies braucht jedoch nicht als stichhaltiges Argument gegen Doppelbindungen in den Carbonylen oder als Argument gegen die aufgestellten Regeln angesehen werden, da die Werte der Elektronegativitäten bei den Übergangsmetallen sehr unsicher sind. Eher kann aus den vorhergehenden Betrachtungen der Schluß gezogen werden, daß die Elektronegativität des Nickels höher als $1,7$ liegt, was durchaus im Bereich des Möglichen liegt¹⁷⁾.

Für die großzügige Unterstützung der Experimentalarbeiten, die den vorliegenden Betrachtungen zu Grunde liegen, habe ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemie zu danken. Besonderer Dank gebührt auch meinen Mitarbeitern.

Eingegangen am 11. September 1956 [A 760]

¹⁶⁾ M. Haisinsky, J. Chim. physique 46, 298 [1949].

¹⁷⁾ Vgl. u. a. H. O. Pritchard u. H. A. Skinner, Chem. Reviews 55, 745 [1955]; E. G. Rochow u. A. L. Allred, J. Amer. chem. Soc. 77, 4489 [1955]; R. T. Sanderson, J. chem. Physics 23, 2467 [1955].

Struktur und Reaktionsfähigkeit der Acetylen-Bindung

Von Dozent Dr. F. BOHL MANN

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule Braunschweig

An Beispielen wird die typische Reaktionsweise der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung gezeigt. Anschließend werden die sich aus theoretischen Überlegungen ergebenden Gründe für die ausgesprochen nucleophile Reaktionsbereitschaft der Acetylen-Bindung sowie für die im Vergleich zu den Olefinen geringe Tendenz zu elektrophilen Additionen diskutiert.

Einleitung

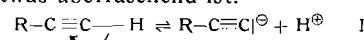
Seit 20 Jahren nimmt die Chemie des Acetylens und der Acetylen-Verbindungen einen wichtigen Platz in der Technik und der präparativen organischen Chemie ein. Neben zahlreichen technischen Möglichkeiten, die sich vor allem aus der sog. „Reppe-Chemie“¹⁾ ergeben haben, hat die Verwendung dieser Verbindungen die Synthese zahlreicher Naturstoffe ermöglicht²⁾.

Die Sonderstellung des Acetylens und seiner Abkömmlinge hat ihre Ursache in der spezifischen Reaktionsfähigkeit dieser Substanzen, die durch den sauren Charakter des Acetylen-Wasserstoffs sowie durch die Möglichkeit der verschiedensten Additionen an die Dreifachbindung selbst ausgezeichnet sind.

Im Gegensatz zum Wasserstoff an der olefinischen Doppelbindung läßt sich das an der Dreifachbindung befindliche Proton durch Metalle leicht ersetzen. Derartige Acetylide, besonders die der Alkalimetalle sowie die Grignard-Derivate, sind für Synthesezwecke sehr wertvoll,

da sie wie andere metallorganische Verbindungen mit polarisierten Doppelbindungen sowie mit Alkylhalogeniden umgesetzt werden können.

Der Grund für die Acidität des Acetylen-Wasserstoffs muß in der Elektronen-Acceptorwirkung der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung zu suchen sein; eine Tatsache, die zunächst wegen der schon vorhandenen Elektronen-Anhäufung zwischen den C-Atomen etwas überraschend ist.



Wie unten gezeigt wird, ist aber gerade das ein wesentliches Charakteristikum der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung.

Bei den Anlagerungsreaktionen an die Dreifachbindung sind vier Gruppen zu unterscheiden: die nucleophilen-, die elektrophilen- und die radikalischen Additionen sowie solche Reaktionen, die unter Beteiligung von Komplexen verlaufen.

Nucleophile Additionen

Während Olefine nur dann mit nucleophilen Agentien reagieren, wenn sie durch eine elektronenanziehende Gruppe polarisiert werden, ist bei der Acetylen-Bindung schon eine derartige Reaktionsbereitschaft vorhanden. Ein typisches Beispiel ist die Alkali-katalysierte Alkohol-

¹⁾ W. Reppe: Neuere Entwicklung auf dem Gebiete des Acetylens und des Kohlenoxyds. Springer-Verlag 1949.

²⁾ Zusammenfassung: R. A. Raphael, „Acetylenic Compounds“ in Organic Synthesis, London 1955.