

Die Bedeutung der Kraftkonstanten für den Chemiker

Von Prof. Dr. J. GOUBEAU

Laboratorium für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart

Die Kraftkonstanten werden aus den vollständigen und zugeordneten Schwingungsspektren auf Grund einfacher Modellvorstellungen (harmonische Federkräfte) berechnet. Sie ermöglichen eine Aussage über die Einzelbindung im Molekül, ähnlich wie der Bindungsabstand, zu dem sie in einer einfachen Beziehung stehen. An Hand ausgewählter Beispiele werden allgemeine Gesetzmäßigkeiten der Kraftkonstanten dargestellt und damit ihre Bedeutung für den Chemiker bei der Beurteilung von Bindungsfragen demonstriert.

1. Die Kraftkonstanten

Die Banden-, Infrarot- und Raman-Spektren lehrten, daß alle Atomverbände (Moleküle, Kristalle) zu Schwingungen befähigt sind, bei denen die Einzelatome bzw. auch Atomgruppen sich um ihre Gleichgewichtslage bewegen. Um diese Schwingungen zu verstehen, wurden Modellvorstellungen entwickelt. Dabei erwies es sich als zweckmäßig, zwischen Atomen, die nach chemischen Befunden durch Valenzen gebunden sind, Federkräfte anzunehmen. Diese bedingen bei jeder Entfernung eines Atoms aus seiner Gleichgewichtslage das Auftreten von rücktreibenden Kräften, die mit steigender Amplitude zunehmen. Außerdem müssen Kräfte für die Aufrechterhaltung der Winkel zwischen den Valenzkräften angenommen werden. Macht man für die rücktreibende Kraft K einen harmonischen Ansatz (was in der Nähe des Minimums der Potentialkurve zweier Atome angenähert zulässig ist), so ist K der Elongation proportional:

$$K = -k (r - r_{\min}).$$

Der Proportionalitätsfaktor k ist die Kraftkonstante; sie wird in $\text{mdyn}/\text{\AA}$ gemessen¹⁾. Es handelt sich demnach um Aussagen über die Kräfte, die einer Molekelverzerrung entgegenwirken, gleichzeitig aber auch um Aussagen über die Kräfte, welche die Atome zusammenhalten. Den Modellvorstellungen entsprechend verwendet man außer den Valenzkraftkonstanten noch die Deformations- (Winkel-) Kraftkonstanten, die in $\text{mdyn}\cdot\text{\AA}/\text{rad}$ gemessen werden. Die Valenzkraftkonstanten, mit denen sich der vorliegende Aufsatz bevorzugt befaßt, liegen in der Größenordnung von 2–20 $\text{mdyn}/\text{\AA}$, Deformationskraftkonstanten rund um eine Zehnerpotenz niedriger.

Da das den Betrachtungen zugrunde gelegte Modell denkbar einfach ist, kann nur eine angenäherte Beschreibung der Wirklichkeit erwartet werden. So ist von zweiatomigen Molekeln schon lange bekannt, daß keine harmonischen Schwingungen vorliegen. Die durch Anharmonizität bedingte Korrektur der Kraftkonstanten ist von den Massen der schwingenden Atome abhängig. Bei den Wasser-

stoffverbindungen beträgt sie maximal 10%, bei Atomgewichten über 10 höchstens 3%. Da dieser Fehler gering ist gegenüber anderen im Modell steckenden Vereinfachungen, ist es nicht zweckmäßig, entsprechende Korrekturen anzubringen.

Es muß an dieser Stelle betont werden, daß die Modellvorstellungen in den Ergebnissen mit allen Fehlern und Vernachlässigungen wiederkehren. Gerade aber die Ergebnisse zeigen die Richtigkeit der Modellvorstellungen, da sie viele dem Chemiker seit langem bekannte Tatsachen bestätigen.

Die Kraftkonstante gehört demnach zu den wenigen physikalischen Größen, die eine Aussage über „die einzelne Bindung“ innerhalb eines Atomverbandes machen. Bekanntlich ermöglichen nur noch Abstandsmessungen eine gleiche Aussage. Die meisten anderen physikalischen Methoden liefern dagegen nur eine summarische Aussage. Von dieser gelangt man nur unter bestimmten Annahmen und Voraussetzungen zu Aussagen über die einzelne Bindung. Es sei in diesem Zusammenhang an das „additive Denken“ bei Verbrennungswärmen, Molrefraktion, Parachor, Dipolmoment erinnert, das sich in der organischen Chemie ausgezeichnet bewährt hat, das jedoch auch Gefahren in sich birgt, auf die W. Hückel²⁾ mit Nachdruck hingewiesen hat.

2. Ermittlung der Kraftkonstanten

Die für die Berechnung der Kraftkonstanten notwendige experimentelle Grundlage ist die sichere Kenntnis des gesamten Schwingungsspektrums, d. h. Infrarot- und Raman-Spektrum mit Intensitäten und Depolarisationsfaktoren. Die erste Aufgabe ist die Aufstellung der Symmetriekoordinaten der möglichen Schwingungen des untersuchten Systems. Diese erfolgt unter der Annahme verschiedener Molekülmodelle. Selbstverständlich werden dabei alle bekannten chemischen und physikalischen Eigenschaften berücksichtigt. Meistens erlauben die vorhandene Linienzahl, ihre Intensitäten und Depolarisationsfaktoren eine eindeutige Entscheidung zugunsten eines der Modelle. Die beobachteten Banden und Linien müssen dann den Grundschnwingungen, aufgeteilt nach den verschiedenen Symmetrieklassen des Modells, zugeordnet werden. Dies erfordert viel Erfahrung, besonders bei komplizierten Molekülen, und man muß zahlreiche Moleküle ähnlicher Bauart zum Vergleich heranziehen.

¹⁾ Damit wird für alle Bindungen die rücktreibende Kraft bei der Dehnung um 1 \AA angegeben. Es ist gelegentlich darauf hingewiesen worden, daß es zweckmäßiger wäre, die Kraftkonstante für eine bestimmte prozentuale Dehnung des Bindungsabstandes (z. B. 100 %) anzugeben. Da die dadurch bedingten Veränderungen prozentual gering sind, wurde bisher auf eine solche Angabe verzichtet.

²⁾ W. Hückel, J. prakt. Chem. [1V] 5, 106 [1957].

Im Anschluß an die Aufstellung der Symmetriekoordinaten werden bei dem heute am meisten benutzten Verfahren von Wilson die F- und G-Matrizen der potentiellen und kinetischen Energie aufgestellt. Dafür sind zahlreiche Anleitungen erschienen³⁾. Damit sind die Voraussetzungen für die Berechnung der Kraftkonstanten geschaffen. Eine direkte Berechnung der Kraftkonstanten aus den Frequenzen ist jedoch nur möglich, wenn der Grad der F- und G-Matrix zwei nicht übersteigt, d. h. bei Molekülen mit wenig Atomen und sehr hoher Symmetrie. In allen komplizierten Fällen muß nach einem Probier- und Näherungsverfahren gearbeitet werden. Diese Verfahren erfordern sehr viel Rechenarbeit, benötigen aber seit einigen Jahren durch die Verwendung elektronischer Rechenmaschinen⁴⁾ nur noch verhältnismäßig kurze Zeit.

Aus mathematischen Gründen ist die Zahl der berechenbaren Kraftkonstanten identisch mit der Zahl der in die Rechnung eingesetzten Frequenzen. In der Mehrzahl der Fälle ist jedoch die Zahl der Kraftkonstanten (Valenzkraftkonstanten + Deformationskonstanten + Wechselwirkungskonstanten) größer als die Zahl der Frequenzen. Entweder werden dann gewisse Wechselwirkungskonstanten gleich Null gesetzt oder ihre Werte aus ähnlichen Molekülen übernommen. Da diese gegenüber den Valenzkraftkonstanten meistens um eine Zehnerpotenz niedriger liegen, so sind die dadurch bedingten Änderungen in den Valenzkraftkonstanten verhältnismäßig gering. Bei hochsymmetrischen Molekülen kann jedoch auch die Zahl der Frequenzen zu niedrig sein. Deren Zahl kann dann durch die Schwingungen isotoper Molekel vermehrt werden (z. B. bei BF₃, CF₄ u. ä.).

Neben diesen Methoden sind zahlreiche vereinfachte Rechenverfahren entwickelt worden, teils durch Vereinfachung des Modells, indem z. B. Atomgruppen wie CH₃ zu einer schwingenden Einheit zusammengefaßt werden, teils durch Vereinfachung der Rechenoperationen. Liegen sogenannte charakteristische Schwingungen vor, d. h. solche, bei denen eine Kopplung mit den übrigen Schwingungen des Moleküls praktisch nicht vorhanden ist, so erlaubt sehr häufig schon diese eine Frequenz eine Berechnung der betreffenden Kraftkonstanten mit guter Näherung.

Diese Betrachtung zeigt, daß die Ergebnisse abhängig sind von der Modellvorstellung, die der Rechnung zugrunde gelegt wurden. Da jedoch alle Modelle gleichmäßig auf den Ergebnissen der chemischen Valenzlehre basieren und da nahezu ausschließlich nach der F-, G-Matrizen-Methode von Wilson gerechnet wird, zeigen die Ergebnisse verschiedener Autoren bei denselben Molekülen nur geringe Schwankungen, und die Abweichungen liegen normalerweise unter 10 %. Die Absolutwerte sind schätzungsweise mit einem Fehler von ~ 5 % behaftet. Werden jedoch Kraftkonstanten miteinander verglichen, die nach demselben Rechenverfahren mit Hilfe desselben Modells ermittelt wurden, so dürfen auch noch kleinere Unterschiede als reell betrachtet werden.

3. Ergebnisse

a) Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen

Besonders aufschlußreich sind die Kraftkonstanten von Wasserstoffbindungen. Einmal lassen sie sich einwandfrei berechnen, da es sich um sogenannte charakteristische Frequenzen handelt. Zum anderen ist von Wasserstoffbindungen zu erwarten, daß sie besonders stark auf benachbarte Bindungen ansprechen, da das Proton in das Elektronen-

system des Nachbaratoms einbezogen ist. In Tabelle 1 sind die Kraftkonstanten der halogensubstituierten Methane einander gegenübergestellt.

	CH ₃ X	CH ₂ X ₂	CHX ₃
F	4,74	4,98	5,03
Cl	5,01	5,04	4,80
Br	5,12	5,04	4,88
J	5,05	4,97	4,95

Tabelle 1. k_{CH} halogensubstituierter Methane in mdyn/Å

Es ergeben sich gegenüber k_{CH} (Methan) = 4,89 mdyn/Å maximale Abweichungen von 4 % (praktisch innerhalb der Fehlergrenze). Merkwürdigerweise ergibt sich daraus eine geringe Beeinflussung von k_{CH} bei der Substitution von Wasserstoff durch Halogen.

In Tabelle 2 sind die Kraftkonstanten von CH-Bindungen bei Substitutionen mit Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff an der CH-Bindung zusammengestellt. Sie enthält die höchste (5,86) und niedrigste (4,22) Kraftkonstante,

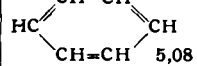
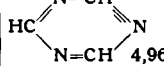
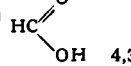
	C—C	C—N	C—O
sp ³	H ₂ C—CH ₃ 4,74	H ₂ C—NH ₂ 4,50	H ₂ C—OH 4,57
sp ²	H ₂ C=CH ₂ 5,02		H ₂ C=O 4,22
	 5,08	 4,96	 4,35
sp	HC≡CH 5,86	HC≡N 5,40	

Tabelle 2. k_{CH} von Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffderivaten in mdyn/Å

die für k_{CH} bisher bekannt ist; diese Werte weichen um + 20 % bzw. -14 % vom Wert des Methans ab. Auch die Substitution von NH₂ bzw. OH im Methan ist nur von geringem Einfluß, wenn auch die Abweichungen etwas höher liegen als bei den Halogenen. Solange wir am Kohlenstoff die sp³-Konfiguration haben, treten nur geringfügige Änderungen auf. Von sehr viel größerer Bedeutung ist der Übergang von der sp³-Konfiguration am Kohlenstoff zu sp² bzw. sp. Hier ergibt sich bei den Kohlenstoff- und Stickstoff-Derivaten eine deutliche Zunahme, während bei Sauerstoff-Derivaten ein Absinken eintritt.

Einfache Beziehungen ergeben sich auch zum reaktiven Verhalten der CH-Bindungen. Bei hohen Werten von k_{CH} ist eine erhöhte Tendenz zur Abspaltung als H⁺ bekannt (HCN, C₂H₂), während bei niedrigen Werten der Wasserstoff eher als H-Atom abgespalten wird (HCOONa). Versucht man jedoch, deutliche Unterschiede im reaktiven Verhalten der Wasserstoffatome mit Kraftkonstanten auszudrücken, so stellt sich heraus, daß großen Unterschieden im Reaktionsvermögen nur minimale Unterschiede der Kraftkonstanten entsprechen, z. B. Essigsäure k_{CH} = 4,76 und Malonsäure k_{CH} = 4,80 mdyn/Å.

Bemerkenswert ist der geringe Einfluß der Substitution auf die CH-Bindung und der sehr viel stärkere Einfluß der Elektronenkonfiguration am Kohlenstoff. Bei Mehrfachbindungen ist der Substituenteneinfluß sehr viel deutlicher.

Für die meisten Wasserstoffbindungen ergeben sich ähnliche Verhältnisse, solange es sich um den gasförmigen Zustand oder um verdünnte Lösungen handelt. Jedoch treten bei NH, OH und FH sehr starke Änderungen in den verschiedenen Aggregatzuständen auf, z. B.

H ₂ O gasförmig:	k_{OH} = 7,5 mdyn/Å
H ₂ O flüssig:	k_{OH} = 6,5 mdyn/Å
H ₂ O fest:	k_{OH} = 5,6 mdyn/Å
Malonsäure fest:	k_{OH} ~ 4 mdyn/Å

³⁾ Vgl. E. B. Wilson Jr., J. C. Decius u. P. C. Cross: Molecular Vibrations, McGraw Hill Publ. Comp., London 1958. A. G. Meister u. F. F. Cleveland, Amer. J. Physics 14, 13 [1954].

⁴⁾ Dafür sind in der Literatur zahlreiche Verfahren beschrieben worden. Am Recheninstitut der T. H. Stuttgart wurde ein solches Rechenverfahren von R. Unbehauen, A. Weiss und A. Fadini ausgearbeitet und programmiert, worüber an anderer Stelle berichtet werden soll.

Diese für Wasserstoffbindungen abnormen Abweichungen sind auf Wasserstoffbrückenbindungen zurückzuführen. Sie können, wie dem obigen Beispiel zu entnehmen ist, bis zu 50 % betragen und treten auch bei BH, AlH und BeH auf. Umgekehrt können so starke Abweichungen der Kraftkonstanten als Hinweis für Wasserstoffbrücken angesehen werden.

b) Stickstoff-Sauerstoff-Bindungen

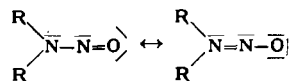
Als Beispiel sind in Tabelle 3 Kraftkonstanten verschiedener NO-Bindungen zusammengestellt.

freie Elektronenpaare an beiden bindenden Atomen				keine freien Elektronenpaare an beiden bindenden Atomen			
Substanz	theor. Bindungsgrad	k _{NO}	r _{NO}	Substanz	theor. Bindungsgrad	k _{NO}	r _{NO}
H ₂ N- $\overline{\text{O}}$ H	1,0	4,0		H ₂ N ⁺ -OH	1,0	4,9	1,36
				NO ₂ ⁺	1,3	7,9	1,21
R ₂ N- $\overline{\text{N}}$ O		6,8	1,30	O=N-N ⁺ O	1,5	9,4	1,19
				O=N-N ⁺ O	1,5	9,7	1,22
<O=N- $\overline{\text{O}}$ > ⁺	1,5	8,0	1,23				
NO ₂		10,3	1,20				
H- $\overline{\text{N}}$ =O	2,0	10,4					
R- $\overline{\text{N}}$ =O	2,0	11,4	1,22				
RO- $\overline{\text{N}}$ =O	2,0	11,8	1,22				
Cl- $\overline{\text{N}}$ =O		14,1	1,14				
F- $\overline{\text{N}}$ =O		14,7	1,14				
NO		15,6	1,15				
N≡O ⁺	3,0	23,9	1,11	O=N ⁺ =O	2,0	17,0	

Tabelle 3

Kraftkonstanten von Stickstoff-Sauerstoff-Bindungen in mdyn/Å

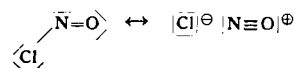
Der Vergleich der Werte von k_{NO} mit denen von k_{CH} ergibt als auffallendsten Befund sehr viel größere Unterschiede. Gegenüber dem niedrigsten Wert wird bei k_{NO} eine Steigerung bis zu 500 % beobachtet, bei k_{CH} von 40 % und bei k_{OH} von 90 %, wenn die stärksten Änderungen durch Wasserstoffbrücken berücksichtigt werden. Diese starken Änderungen stehen in Übereinstimmung mit den derzeitigen Vorstellungen über die Bindungsverhältnisse bei Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen, wie die Gegenüberstellung zu den aus den primitiven Elektronenformeln abzuleitenden Bindungsgrade zeigt. Weiterhin ergibt sich ein systematischer Unterschied, wenn an beiden Atomen freie Elektronen vorhanden sind. Diese Unterschiede sind durch die Verschiedenheit der Elektronenbahnen zu erklären, indem bei fehlenden Elektronenpaaren am Stickstoff vollständige Hybridisierung nach sp³, sp² bzw. sp vorliegt. Dies erlaubt in nicht von vornherein überschaubaren Molekeln umgekehrt aus den Kraftkonstanten Rückschlüsse auf die Bindungsordnung zu ziehen, so z. B. für die Nitrosamine, für NO₂ und NO. Für die Nitrosamine läßt sich ableiten, daß die beiden Grenzformeln



ungefähr gleich an der Mesomerie beteiligt sind. NO₂ liegt zwischen Nitrit und monomeren Nitrosoverbindungen und NO genau zwischen einer Doppel- und Dreifachbindung. Aus diesen Ergebnissen wurde der Schluß gezogen, daß die Kraftkonstanten mit der Zahl der an der Bindung beteiligten Elektronen zunehmen. Sie ermöglichen also eine Bestimmung der Bindungsordnung.

Interessant sind auch die hohen Werte für die Nitrosylhalogenide, die unter der Annahme, daß für eine reine Doppelbindung k_{NO} = 11,6 mdyn/Å ist, einer Bindungsord-

nung von 2,3 bzw. 2,4 entsprechen. Dies läßt sich durch Resonanz der beiden Strukturen



erklären, wobei beim Fluor seiner größeren Elektronegativität wegen das Gewicht der ionogenen Form zunimmt.

Entsprechend der Zunahme der NO-Kraftkonstante wird eine Abnahme von k_{NH} beobachtet: in NOF 2,3 gegenüber 4,6 mdyn/Å im NF₃, in NOCl k_{NCl} = 2,0 gegenüber 3,0 mdyn/Å im NH₂Cl. Diese beiden Beispiele mögen genügen, um zu zeigen, daß polare Bindungsanteile die Kraftkonstanten erniedrigen.

Mit Hilfe der Kraftkonstanten anderer Atomkombinationen haben wir das Auftreten von Mehrfachbindungen innerhalb des periodischen Systems untersucht⁵⁾. Zu den damals angeführten Beispielen gesellte sich in den vergangenen Jahren die Variabilität der Kraftkonstanten verschiedener S-N-Bindungen. In den Verbindungen CH₃S-N(CH₃)₂⁶⁾, S(NR)₂⁷⁾ und F₃SN⁸⁾ verhalten sich die Kraftkonstanten wie 1,0:1,8:2,7. Dies ist die stärkste beobachtete Variabilität einer Bindung, an der ein Atom der zweiten Achterperiode beteiligt ist. Auch dieses Beispiel entspricht den aufgefundenen Bedingungen.

4. Beziehungen zu anderen physikalischen Größen

Sehr früh wurden Beziehungen zu anderen physikalischen Größen beobachtet, die ebenfalls zur Charakterisierung von Einzelbindungen geeignet sind. Dies trifft in erster Linie für den Bindungsabstand zu. Die Zusammenhänge lassen sich qualitativ aus den in Tabelle 3 angegebenen Beispielen ablesen. Bei gleichen Atompaaren nimmt die Kraftkonstante mit fallendem Abstand zu. Dies ist selbstverständlich, da mit der Verkürzung des Bindungsabstandes und mit der Erhöhung der Trennungsenergie die Mulden der Potentialkurven tiefer und deren Flanken steiler werden. Es wurde auch versucht, diese Beziehung quantitativ auszudrücken wie es z. B. die Badger-Regel⁹⁾ versucht:

$$r = \sqrt[3]{C_{ij}/k + D_{ij}}$$

In dieser empirischen Formel, sind r der Bindungsabstand k die Kraftkonstante und C_{ij}, D_{ij} Konstanten, deren Wert mit der Stellung der Atome in verschiedenen Perioden des Systems variiert. Diese Zusammenhänge wurden in zahlreichen Arbeiten theoretisch und experimentell untersucht. Daraus läßt sich ablesen (vgl. Tabelle 3) daß besonders bei hohen Bindungsordnungen verhältnismäßig geringen Unterschieden in den Abständen große Unterschiede in den Kraftkonstanten entsprechen. So entspricht bei -N=O und [N≡O]⁺ ein Abstandsunterschied von 0,11 Å (1,22-1,11) einem Unterschied der Kraftkonstanten von 12,3 mdyn/Å (11,6-23,9 mdyn/Å). Dies ermöglicht eine genauere Bestimmung des Bindungszustandes durch die Kraftkonstanten bei höheren Bindungsordnungen und von Bindungsunterschieden, welche z. B. durch Mesomerie bedingt sind. In diesem Zusammenhang sei an die zahlreichen Untersuchungen von Oxosäuren und ihren Derivaten erinnert¹⁰⁾. Aber auch bei

⁵⁾ J. Goubeau, Angew. Chem. 69, 78 [1957].

⁶⁾ W. Bubeck, Diplomarbeit, T. H. Stuttgart 1960.

⁷⁾ B. Lüder, Staatsexamensarbeit, T. H. Stuttgart 1959. R. Franik, Staatsexamensarbeit, T. H. Stuttgart 1960.

⁸⁾ H. Richter u. O. Glemser, Angew. Chem. 72, 585 [1960].

⁹⁾ R. M. Badger, J. chem. Physics 2, 128 [1934]; 3, 710 [1935].

¹⁰⁾ Vgl. u. a. H. Siebert, Z. anorg. allg. Chem. 303, 162; 305, 267 [1960]. A. Simon u. Mitarbb., Z. anorg. allg. Chem. 305, 78, 88, 98 [1960] und Vortr. GDCh-Hauptversammlung, Stuttgart 1960, Angew. Chem. 72, 565 [1960]. W. Bues, Z. anorg. allg. Chem. 288, 288, 291 [1956].

zahlreichen anderen Körperklassen führten die Kraftkonstanten zu Aussagen, die weiterführten als Abstandsmessungen, z. B. bei den Amidoderivaten der Phosphorsäuren¹¹⁾.

Einfache Vorstellungen über den Dissoziationsvorgang einer Bindung ergeben, daß die Kraftkonstante mit der Dissoziationsenergie in Beziehung stehen muß. Nach klassischer Anschauung führt die Steigerung der Schwingungsamplitude schließlich zum Zerreißen der Bindung. Die dabei zu leistende Arbeit $D = \frac{1}{2} a_z^2 \cdot k$ ist außer von der Kraftkonstanten k von der Zerreißamplitude a_z abhängig. Da in zahlreichen Fällen a_z sehr ähnlich ist, so ergibt sich für gewisse Verbindungsreihen die einfache Beziehung

$$D_1 : D_2 = k_1 : k_2,$$

die sich in zahlreichen Fällen sehr gut bewährt hat.

5. Allgemeine Gesetzmäßigkeiten

In den vorhergehenden Kapiteln wurden bereits einige allgemeine Gesetzmäßigkeiten der Kraftkonstanten bestimmter Atompaare behandelt, z. B. ihre Abhängigkeit von der Wasserstoffbrücken-Bindung oder von der Bindungsordnung bzw. von der Zahl der an der Bindung beteiligten π -Elektronen oder von polaren Bindungsanteilen. Darüber hinaus ergaben sich auch empirische Beziehungen zwischen den Kraftkonstanten verschiedener Atompaare. So stellte *K. W. F. Kohlrausch*¹²⁾ fest, daß die Kraftkonstanten der Wasserstoffbindungen innerhalb einer Periode gleichmäßig mit der Gruppennummer zunehmen, eine Beziehung, die *H. Siebert*¹³⁾ auch bei den Methylverbindungen bestätigte. *Siebert* konnte diese Gesetzmäßigkeiten durch einfache Gleichungen wiedergeben, in denen als atomabhängige Größen nur die Ordnungszahlen (Z) und die Hauptquantenzahlen der Valenzelektronen der beteiligten Atome eingehen und eine allgemeine Beziehung für die Kraftkonstanten der „idealen Einfachbindung“ zwischen zwei beliebigen Atomen A und B aufstellen:

$$k_{AB} = 7,20 \frac{Z_A \cdot Z_B}{n_A^3 \cdot n_B^3}$$

Diese Kraftkonstanten der „Einfachbindung“ bewährten sich bei Diskussionen über Bindungsordnungen ähnlich gut wie die *Paulingschen* Ionen-Radien. Lediglich beim Vorliegen von p - p -Bindungen erwies sich noch ein Korrekturglied als notwendig⁵⁾. Selbstverständlich kann eine solche einfache Beziehung unmöglich die Mannigfaltigkeiten und Feinheiten der chemischen Bindung wiedergeben, wie sie etwa in der Variation der CH -Einfachbindung in Tabelle 1 und 2 auftreten. Die in der Gleichung enthaltenen Grundannahmen, die bereits *Kohlrausch* beobachtet hatte, daß innerhalb einer Periode die Kraftkonstanten gleicher Bindungsarten mit steigender Ordnungszahl (Z) zunehmen und mit höherer Periodenzahl (n) abnehmen, hat sich in zahlreichen Beispielen bestätigt.

Erwähnt sei, daß *G. R. Somayajulu*¹⁴⁾ ebenfalls eine allgemeine Beziehung für Kraftkonstanten aufgestellt hat:

$$k_{AB} = (k_{AA} \cdot k_{BB})^{1/2} + \Delta$$

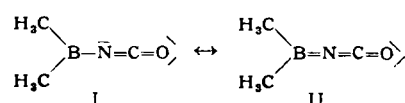
wobei Δ der Differenz der Elektronegativitäten der beiden Atome entspricht. Da in dieser Arbeit zahlreiche nur theoretisch berechnete Kraftkonstanten benutzt werden, deren Werte fraglich sind, sind die Schlussfolgerungen nicht voll überzeugend.

Die Kraftkonstante liefert wie der Abstand nicht nur qualitative Unterschiede zwischen den einzelnen Bindungen eines Atompaars, sondern auch quantitative Unter-

schiede, die erlauben, eine Reihentolge aufzustellen (vgl. Tabelle 3). Weiterhin haben die bisherigen Ergebnisse gezeigt, daß anorganische und organische Verbindungen sich gleichartig verhalten. Z. B. sind die Bindungsverhältnisse von CO - und SO -Bindungen weitgehend vergleichbar: Beide können höhere Bindungsordnungen ausbilden, die durch größere Kraftkonstanten und kürzere Abstände — beides experimentelle Befunde — charakterisiert sind und die beide mesomeriefähig sind. Diese Ähnlichkeit beider Bindungen ist auch bei der Gleichheit der Elektronegativitäten beider Elemente sehr naheliegend.

6. Beispiele

Kürzlich gelang die Darstellung von Dimethylbor-isocyanat¹⁵⁾, das im festen und flüssigen Zustand bereits bei -50° polymerisiert, so daß eine röntgenographische Kristallstrukturbestimmung experimentell kaum möglich ist. Andererseits ist jedoch bei dieser Substanz die Frage sehr interessant, wie weit neben der normalen Form I die Form



II an der Mesomerie beteiligt ist. Es gelang, das gesamte Schwingungsspektrum aufzunehmen und auszudeuten, so daß die Kraftkonstanten berechnet werden konnten. (Da es sich um eine fünfgliedrige Matrix handelt, mußte eine elektronische Rechenmaschine zu Hilfe genommen werden.) Weitgehende Übereinstimmung mit den gemessenen Frequenzen wurde mit folgendem k -Werten erzielt:

$$k_{BC} = 3,8, k_{BN} = 5,8, k_{NC} = 14,5, k_{CO} = 15,0, \\ k_{CBC} = 0,44, k_{BC/BN} = 0,50, k_{BN/NC} = 1,50 \text{ und } k_{NC/CO} = 1,50$$

Die mit anderen Molekülen vergleichbaren Werte, wie $k_{BC} = 3,6$ in $B(CH_3)_3$ bzw. $k_{NC} = 12,2$ und $k_{CO} = 14,9$ in $HNCO$ ergeben eine gute Übereinstimmung, so daß auch der Wert für k_{BN} als sicher gelten darf. Gerade dieser Wert wurde bei den Rechnungen weitgehend variiert. Dabei ergab sich jedoch, daß mit Werten, die wesentlich unter 6 mdyn/\AA lagen, keine Übereinstimmung mehr mit den experimentellen Werten zu erzielen war. Da die Werte für eine $B-N$ -Einfachbindung bei $4,0 \text{ mdyn/\AA}$ liegen, wie sie auch bei Borazanverbindungen beobachtet wurde, so muß aus $k_{BN} = 5,8 \text{ mdyn/\AA}$ geschlossen werden, daß der Resonanzformel II erhebliches Gewicht zukommt. Dies deckt sich mit den Ergebnissen an anderen Bor-Stickstoff-Verbindungen. Dimethylbor-isocyanat ist demnach eine Verbindung mit drei kumulierten Doppelbindungen, die das auffällig starke Polymerisationsvermögen der Substanz erklären.

Weiter seien die Ergebnisse von zwei Borfluorid-Anlagerungsprodukten angeführt. Bei derartigen Verbindungen sind die Veränderungen von Interesse, die bei den Bindungen des Borfluorids und besonders bei den angelagerten Molekülen eintreten. Außerdem interessiert die Kraftkonstante der neu gebildeten Bindung zwischen Bor und dem Donator. Da im Hinblick auf die katalytische Wirkung von Borfluorid eine große Zahl von solchen Anlagerungsverbindungen systematisch untersucht werden soll, bestimmten wir als erstes die Kraftkonstanten von $BF_3 \cdot NH_3$, nachdem dessen Spektrum und das der entsprechenden Deuterium-Verbindung nochmals aufgenommen wurde¹⁶⁾. Für das Borfluorid-Ammoniakat ergab sich wie beim Übergang $BF_3 \rightarrow$

¹¹⁾ E. Steger, Habilitationsschrift, T. H. Dresden 1960.

¹²⁾ K. W. F. Kohlrausch: Raman-Spektren, Akademische Verlagsgesellschaft Geest und Portig, Leipzig 1943, S. 199.

¹³⁾ H. Siebert, Z. anorg. allg. Chem. 273, 170 [1953].

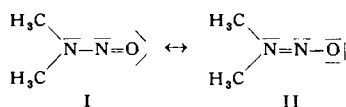
¹⁴⁾ G. R. Somayajulu, J. chem. Physics 28, 814 [1958].

¹⁵⁾ J. Goubeau u. H. Gräßner, Chem. Ber. 93, 1379 [1960].

¹⁶⁾ J. Goubeau u. H. Mitschelen, Z. physik. Chem. N. F. 11, 61 [1958]; I. Bohland, Staatsexamensarbeit, T. H. Stuttgart 1959.

BF_4^\ominus (7,1 \rightarrow 5,1) eine deutliche Erniedrigung der Kraftkonstanten $k_{\text{BF}} = 5,0$. Auch $k_{\text{NH}} = 6,8$ mdyn/Å zeigt gegenüber Ammoniak ($k_{\text{NH}} = 7,1$) eine außerhalb der Fehlergrenze liegende Erniedrigung, die sich auch in der Reaktionsfähigkeit deutlich auswirkt. Für k_{BN} ergab die Berechnung 2,8 mdyn/Å, ein Wert, der unter dem für eine Einfachbindung zu erwartenden Wert von 4,0 mdyn/Å liegt. Dieser gegenüber der Erwartung erniedrigte Wert ist durch die starke Polarität der BN-Bindung zu erklären, die sich in den hohen Dipolmomenten derartiger Anlagerungsprodukte widerspiegelt.

Als weiteres Ergebnis, das allerdings bis jetzt nur mittels einer groben Näherungsrechnung ausgewertet wurde, sollen einige Werte für das Borfluorid-Addukt des Nitrosamins¹⁷⁾ angegeben werden. Für die Nitrosamine selbst wurde früher für $k_{\text{NO}} = 6,8$ mdyn/Å berechnet, ein Wert, der durch Mesomerie der beiden Formen I und II mit ungefähr gleichen Gewichten zu erklären war.



¹⁷⁾ R. Duyster, Dissert., Univ. Göttingen 1952. A. Stamm, Staatsexamensarbeit, T. H. Stuttgart 1960.

Im Anlagerungsprodukt, in dem das Borfluorid an den basischen Stickstoff der $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppe gebunden ist, tritt die starke Bande einer Doppelbindung bei 1550 cm^{-1} auf, was einer Kraftkonstante $k_{\text{NO}} \sim 10$ mdyn/Å entspricht. Dies bedeutet aber, daß im BF_3 -Addukt das Gewicht der Form I stark erhöht ist. Interessant ist auch bei diesem Beispiel die veränderte Reaktionsfähigkeit, die sich bei der thermischen Behandlung des Anlagerungsproduktes in einer Abspaltung von NO kund tut. Die im Addukt erniedrigte Bindungsordnung der N—N-Bindung macht diese Reaktion verständlich. k_{BF} wird ebenso erniedrigt gefunden wie in allen anderen Anlagerungsprodukten.

An den Berechnungen der hier zum ersten Male mitgeteilten Kraftkonstanten sind die Herren Dr. H. Weiss und Dipl.-Chem. W. Sawodny vom Laboratorium für anorganische Chemie sowie die Herren Dr. R. Unbehauen und Dipl.-Phys. A. Fadini vom Recheninstitut der T. H. Stuttgart beteiligt. Ihnen und allen anderen an dieser Arbeit beteiligten Mitarbeitern spreche ich meinen Dank aus. Weiterhin danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie für die großzügige Unterstützung der Arbeiten und der Badischen Anilin- u. Sodafabrik AG. für finanzielle Unterstützung und kostenlose Überlassung größerer Mengen Bortrifluorid.

Eingegangen am 19. September 1960 [A 122]

Überkritisches Wasser als elektrolytisches Lösungsmittel

Von Dozent Dr. E. U. FRANCK

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

Hochverdichteter Wasserdampf bei überkritischen Temperaturen kann Feststoffe wie Alkalisalze, Siliciumdioxid und andere Oxyde und Hydroxyde in beträchtlicher Menge auflösen. Flüchtige Stoffe wie CO_2 und Argon sind oberhalb 500°C noch bis zu mehr als 2000 bar vollständig mit Wasser mischbar. Bei Dichten von mehr als 0,2 bis 0,3 g/cm^3 besitzt überkritischer Wasserdampf elektrolytische Eigenschaften. Die Dielektrizitätskonstante wird mit Werten zwischen 5 und 20 hoch genug, um die Ionendissoziation gelöster Stoffe zu ermöglichen. Entsprechend der niedrigen Viskosität des überkritischen Mediums erreichen die Beweglichkeiten der Ionen darin das Zehnfache der Normalwerte. Das Ionenprodukt reinen Wassers wächst mit steigender Temperatur und Dichte und ist z. B. bei 600°C und 2000 bar etwa 10⁶mal größer als bei 0°C. Hydrolysereaktionen werden dadurch stark begünstigt. Die Bedeutung von Lösungen im überkritischen Wasser für natürliche Lagerstättenbildungen und technische Probleme wird gezeigt. Dichte, Viskosität, Dielektrizitätskonstante und Lösungsfähigkeit überkritischen Wassers werden quantitativ diskutiert. Leitfähigkeitsmessungen werden beschrieben und Dissoziationskonstanten von Salzen sowie von KOH, HCl, HF und NH_3 zwischen 400 und 750°C werden angegeben. Methoden zur Berechnung des Ionenprodukts und von Hydrolysegleichgewichten werden gezeigt.

I. Einleitung

Bei überkritischen Temperaturen lassen sich Gase bis zu hohen Dichten komprimieren. Damit wird der mittlere Abstand der Molekeln vergleichbar mit dem Molekeldurchmesser. Jedes Teilchen befindet sich häufig oder ausschließlich im Kraftfeld seiner Nachbarn. Auch auf die etwa in dem Gas befindlichen Molekeln eines fremden Stoffes wirken die zwischenmolekularen Kräfte. Überwiegen dabei die Anziehungskräfte, so können sich Feststoffe oder höher siedende Flüssigkeiten in erheblicher Menge in dem dichten Gas auflösen. Unter Umständen ist eine echte „Solvatation“ möglich, die ausreicht, um die gelösten Molekeln in Ionen dissoziieren zu lassen.

Als Lösungsmittel sind diejenigen verdichteten Gase besonders interessant, deren Molekeln sehr starke Attraktionskräfte ausüben können. Das gilt vor allem für polare Gase. Diese haben jedoch meist hohe kritische Temperaturen, und man braucht daher relativ große Drucke, um

sie hoch zu verdichten. Dazu sind Gefäßmaterialien nötig, die auch bei hohen Temperaturen noch genügend korrosions- und zugfest sind. Erst in den letzten Jahren war daher die Erforschung der Eigenschaften überkritischer fluider Lösungen in größerem Rahmen möglich. Das gilt besonders für Experimente mit überkritischem Wasser.

Trotzdem wurde die Auflösung fester Stoffe in überkritischen Gasen schon früh beobachtet. Bereits zehn Jahre nachdem Andrews¹⁾ am Kohlendioxid zum ersten Mal die Kontinuität des flüssigen und gasförmigen Zustands gezeigt hatte, fanden 1879 Hannay und Hogarth²⁾, daß sich Kobaltchlorid in komprimiertem, überkritischem Äthanol-Dampf löst und dort dasselbe Absorptionsspektrum wie in der flüssigen Lösung besitzt. Mit anderen anorganischen Salzen wurde ähnliches beobachtet. Interessant ist, daß die gleichen Autoren auch über die Löslichkeit von Chlorophyll im verdichteten Methanoldampf berichteten. Außerdem beobachteten sie eine offenbar beträchtliche Löslichkeit von Lithium, Natrium und Kalium in Wasserstoff bei 100°C und 1000 atm. Diese Resultate

¹⁾ T. Andrews, Trans. Roy. Soc. [London] A 159, 547 [1869].

²⁾ I. B. Hannay u. I. Hogarth, Proc. Roy. Soc. [London] 29, 324 [1879]; 30, 178 [1880]; I. B. Hannay, ebenda 30, 478, 484 [1880].