

Austauschgleichgewichte und die Analyse von Gemischen labiler Verbindungen

VON DR. J. R. VAN WAZER UND DR. K. MOEDRITZER

CENTRAL RESEARCH DEPARTMENT, MONSANTO COMPANY, ST. LOUIS, MISSOURI (USA)

Die Bedeutung chemischer Gleichgewichte für die anorganische Strukturchemie wird nachgewiesen, und es wird gezeigt, wie sich Art und Ausbeute der verschiedenen Moleküle quantitativ erfassen lassen. Da kinetisch kontrollierte Reaktionen in der organischen Chemie eine große Rolle spielen, und da die Chemie der Kohlenstoffverbindungen der am weitesten fortgeschrittene Zweig der allgemeinen und beschreibenden Chemie ist, hat man in der anorganischen Chemie den Wert von Reaktionsmechanismen oft überbetont und dabei übersehen, wie nützlich thermodynamische Untersuchungen zur Behandlung äquilibrierender Systeme sind. Die vorliegende Arbeit zeigt in großen Zügen die allgemeinen Regeln, mit denen sich die in Verbindungsfamilien auftretenden Gleichgewichte beschreiben lassen.

I. Einleitung

Reaktionen, an denen ausschließlich Kohlenstoffverbindungen beteiligt sind, verlaufen meist kinetisch kontrolliert, d. h. die Struktur der Produkte wird durch den Mechanismus der Reaktion bestimmt. Dagegen sind Verbindungen, die andere Elemente als Kohlenstoff im Grundgerüst enthalten, oft verhältnismäßig labil, so daß Menge und Art der Reaktionsprodukte thermodynamisch, d. h. durch die Lage eines Gleichgewichtes, determiniert werden, was zur Folge hat, daß verschiedene Reaktionswege (Mechanismen) zu identischen Produkten und Produktverteilungen führen können. So zerfallen oligomere Verbindungen, deren Grundgerüste nicht aus Kohlenstoffatomen bestehen, verhältnismäßig leicht und gehen Austauschreaktionen ein, bei denen Teile des gleichen Moleküls oder benachbarter Moleküle ihre Plätze tauschen^[1]. Derartige Austauschreaktionen komplizieren die Trennung solcher Verbindungen, machen Strukturbeweise durch Abbau oder Synthese unzuverlässig und führen dazu, daß auch scheinbar reine Verbindungen in Wirklichkeit Gemische von Molekülen sein können, die sich im Austauschgleichgewicht befinden.

In solchen Fällen lassen sich die Reaktionsprodukte nicht mehr mit Hilfe eines Reaktionsmechanismus erklären, sondern man muß die mathematisch komplizierteren Methoden der Thermodynamik und der molekularen Statistik zu Hilfe nehmen (Statistische Mechanik

und stochastische Theorien der Molekülstruktur und -konfiguration).

Natürlich sind Reaktionsmechanismen in der anorganischen Chemie nicht vollkommen unbrauchbar, um die Bildung von Umsetzungsprodukten zu beschreiben. Im Gegenteil: es gibt zahlreiche Reaktionen (z. B. die der ebenen, quadratischen Platinkomplexe), die aufgrund des Energieverlaufs längs der Reaktionskoordinate ideal mit Hilfe heutiger Theorien über den Reaktionsmechanismus interpretiert werden können. Im allgemeinen gilt aber, daß beim Arbeiten mit Verbindungen, die andere Elemente als Kohlenstoff enthalten, stets sorgfältig geprüft werden muß, ob die Bildung der Produkte tatsächlich kinetisch kontrolliert ist^[2].

II. Experimentelle Methoden und Auswertung der Daten

1. Analyse von Molekülgemischen

a) Kernmagnetische Resonanz

Die hochauflösende NMR-Spektroskopie^[3] ist in den letzten zehn Jahren zu einer wichtigen analytischen Methode geworden. Die für quantitative NMR-Messungen geeigneten Kerne sind ¹H, ¹⁹F und ³¹P. Kerne mit

[2] H. Taube, Chem. Rev. 50, 69 (1952).

[3] J. A. Pople, W. G. Schneider u. H. J. Bernstein: High-resolution Nuclear Magnetic Resonance. McGraw-Hill, New York 1959.

[1] J. R. Van Wazer, Amer. Scientist 50, 450 (1962).

Quadrupol-Momenten, beispielsweise ^{11}B , sind für quantitative Mischungsanalysen (bei Verwendung von Feldstärken, wie man sie mit konventionellen, nicht supraleitenden Magneten erhält) infolge übermäßiger Linienverbreiterung weniger geeignet. Auch paramagnetische Verunreinigungen, etwa wenige ppm Eisen in einer Probe, können durch Linienverbreiterung stören, indem sie dazu führen, daß die Feinstruktur eines NMR-Spektrums nicht mehr im erforderlichen Maße aufgelöst wird. Die Beschränkung der hochauflösenden NMR-Spektroskopie auf die Elemente Wasserstoff, Fluor und Phosphor bringt aber kaum einen Nachteil, da deren NMR-Signale oft auch noch empfindlich auf Änderungen der Molekülstruktur reagieren, die um mehrere Atome von der Position des magnetisch aktiven Kernes entfernt im Molekül auftreten. Ein Beispiel dafür zeigt Abbildung 1, aus der man erkennt, daß ein Gemisch von Dimethylpolysulfaten $\text{CH}_3\text{O}[\text{SO}_3]_n\text{CH}_3$ in Abhängigkeit von der Molekülgröße n mehrere ^1H -Signale

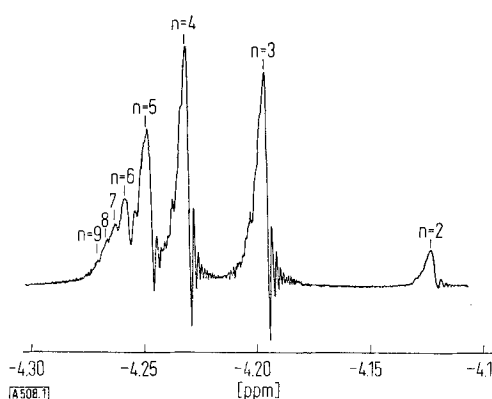


Abb. 1. ^1H -NMR-Spektrum eines äquilibrierten Gemisches von Dimethylpolysulfaten [4] der Zusammensetzung $\text{CH}_3\text{O}[\text{SO}_3]_n\text{CH}_3$. Aufgenommen mit einem Varian-A-60-Spektrometer, das modifiziert wurde, um eine Bandbreite von 25 Hz zu geben. Das bei 72°C äquilibrierte Substanzgemisch hatte ein Molverhältnis $\text{CH}_3:\text{S} = 0,22$, die Resonanzsignale für $n = 8$ und 9 sind noch deutlich zu erkennen und sind reproduzierbar.

Abzisse: Chemische Verschiebung [ppm].

zeigt [4]. Ist n größer als 9, so werden die ^1H -Signale durch die gegenwärtig zur Verfügung stehenden NMR-Geräte nicht mehr aufgelöst. Das bedeutet, daß man Änderungen im Molekül, hier also den Ersatz eines Kohlenstoffatoms durch ein Schwefelatom in einer Position, die 21 Atome vom Wasserstoffatom entfernt ist (1 Kohlenstoffatom, 1 Sauerstoffatom, dann 9 Schwefel- und 9 Sauerstoffatome abwechselnd mit 9 Sauerstoffatomen und schließlich das in Frage stehende Kohlenstoff- oder Schwefelatom), noch daran erkennen kann, daß sich die chemische Verschiebung der ^1H -Signale einer Methylgruppe ändert.

Dieser Einblick in die Tiefe eines Moleküls [5] gibt die Möglichkeit zur Analyse von Molekülgemischen, wenn die daran beteiligten Teilchen in einigen monofunktionellen austauschbaren Substituenten, im Molekülgerüst oder in einigen nicht austauschbaren Gruppen am Mole-

külgerrüst Wasserstoff-, Fluor- oder Phosphoratom in einer solchen Anordnung enthalten, daß ihre NMR-Spektren durch Spin-Spin-Wechselwirkungen nicht übermäßig kompliziert werden. Eine Methylgruppe eignet sich in dieser Hinsicht ganz besonders, denn ihre drei Wasserstoffatome sind in chemisch äquivalenten Stellungen und ihre NMR-Signale zeigen keine Feinstruktur durch Spin-Spin-Kopplung mit anderen Wasserstoffatomen des gleichen Substituenten, wie man sie etwa für Äthyl- oder Phenylgruppen findet. Ebenso eignen sich die Methylen-Wasserstoffatome einer Benzylgruppe für quantitative Mischungsanalysen durch ^1H -NMR-Spektroskopie, denn ihre Kopplung mit den Wasserstoffatomen des Phenylringes ist sehr gering. Wir haben bei der NMR-spektroskopischen Untersuchung von Austauschreaktionen die folgenden monofunktionellen Substituenten als besonders brauchbar gefunden: H , CH_3 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$, ClCH_2 , CH_3O , CH_3S , $(\text{CH}_3)_2\text{N}$, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$, F , F_3C und (mit etwas schlechteren Resultaten, da ein zusätzliches Atom zwischen dem Substituenten und dem Zentralatom steht) die Gruppen $(\text{CH}_3)_3\text{CO}$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}$ und $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}$. Auch einige bifunktionelle Gruppen eignen sich zur NMR-Analyse von Molekülgemischen, z.B. $\text{CH}_3\text{N}^+\text{CH}_2^-$ und $(\text{CH}_3)_2\text{Si}^-\text{CH}_2^+$. Da man für die NMR-Messungen normalerweise einphasige Lösungen oder Flüssigkeiten verwendet, erhält man eine Totalanalyse aller Komponenten des untersuchten Systems [6].

Gleichgewichte zwischen Verbindungen, die keine NMR-aktiven Kerne enthalten, können indirekt NMR-spektroskopisch untersucht werden. Beispielsweise läßt sich der Austausch zwischen Isocyanid-Gruppen und Bromatomen an Germanium, d.h. das Gleichgewicht zwischen Verbindungen der Art $\text{Ge}(\text{NC})_3\text{Br}_{4-i}$, bestimmen, wenn man den Austausch dieser Substituenten an der Dimethyl- und Monomethyl-Germanium-Gruppe (die unter den Bedingungen der Äquilibrierung intakt bleibt) verfolgt und die Ergebnisse auf die methyl-freien Verbindungen extrapoliert. Mit Hilfe derartiger Verfahren lassen sich auch experimentell so schwierige Fragen wie die nach der molekularen Konstitution von Silicat-Gläsern klären.

Die Zeit und die Temperatur, die ein System braucht, um ein Austauschgleichgewicht zu erreichen, wird in Vorversuchen bestimmt. Das Gleichgewicht gilt als erreicht, wenn das NMR-Spektrum der Probe sich auch nach längerer Zeit bei einer gegebenen Temperatur nicht mehr ändert.

Der besondere Vorteil der NMR-Spektroskopie besteht darin, daß sie es gestattet, auch in rasch äquilibrierenden Systemen die Komponenten zu erkennen, deren Trennung auf anderem Wege, z.B. durch Destillation, nicht möglich wäre [7]. Ist jedoch die Austauschgeschwindigkeit zu groß, so fallen die NMR-Signale zu einem einzelnen scharfen Signal zusammen, das kaum Aussagen über die Komponenten des Gemisches gestattet [3]. Zu hohe Austauschgeschwindigkeiten lassen sich aber reduzieren, indem man die Temperatur er-

[4] J. R. Van Wazer, D. Grant u. C. H. Dungan, J. Amer. chem. Soc. 87, 3333 (1965).

[5] J. R. Van Wazer u. D. Grant, J. Amer. chem. Soc. 86, 1450 (1964).

[6] L. C. D. Groenweghe, J. R. Van Wazer u. A. W. Dickinson, Analytic. Chem. 36, 303 (1964).

[7] K. Moedritzer u. J. R. Van Wazer, Inorg. Chm. 3, 139 (1964).

niedrigt oder durch Zugabe eines Lösungsmittels die Entfernung zwischen den austauschenden Molekülen erhöht. NMR-Signale, die um etwa 200 Hz auseinanderliegen, gestatten den Nachweis von austauschenden Mischungskomponenten, deren Lebensdauer nur 10^{-3} sec beträgt. Abbildung 2 zeigt die ^{19}F - und ^1H -NMR-Spektren des Gemisches^[7], das man beim Äquilibrieren von 1,25 Mol AsF_3 mit 1 Mol $\text{As}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ erhält.

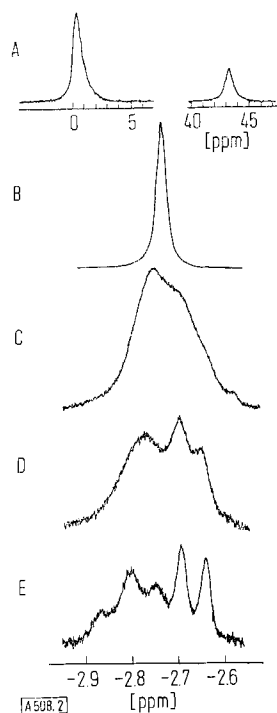


Abb. 2. NMR-Spektrum eines bei 25 °C äquilibrierten Gemisches [7] von $\text{AsF}_3\text{N}(\text{CH}_3)_2$ und $\text{AsF}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$.

A: ^{19}F -NMR-Spektrum der reinen Flüssigkeit.

B: ^1H -NMR-Spektrum der Methylgruppen der reinen Flüssigkeit.

C: wie B, jedoch nach Zusatz von 5 Volumenteilen Tetrachlorkohlenstoff.

D: wie B, jedoch nach Zusatz von 10 Volumenteilen Tetrachlorkohlenstoff.

E: wie B, jedoch nach Zusatz von 18 Volumenteilen Tetrachlorkohlenstoff.

Das bei niedrigerer Feldstärke liegende Signal im ^{19}F -NMR-Spektrum und das bei niedrigerer Feldstärke liegende Triplett im ^1H -NMR-Spektrum entsprechen dem Molekül $\text{AsF}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$. Das Singulett bei höherer Feldstärke im ^{19}F -NMR-Spektrum und das bei höherer Feldstärke liegende Dublett im ^1H -NMR-Spektrum entsprechen dem Molekül $\text{AsF}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$. Dublett und Triplett im ^1H -NMR-Spektrum entstehen durch Aufspaltung infolge Spin-Spin-Wechselwirkung der Wasserstoffatome an den Methylgruppen mit den Fluoratomen.

Abszisse: oben: Chemische Verschiebung bezogen auf $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ [ppm].

unten: Chemische Verschiebung bezogen auf Tetramethylsilan [ppm].

Man erkennt die gute Auflösung der weit von einander entfernten Fluor-Signale des lösungsmittelfreien Gemisches. Dagegen gestattet das ^1H -NMR-Spektrum eine quantitative Analyse erst nach Zusatz von 18–20 Teilen eines Lösungsmittels. Aus der Breite der Signale im ^{19}F -NMR-Spektrum und aus der Form der ^1H -Signale läßt sich abschätzen, daß Fluor und die Dimethylamino-Gruppen am Arsen mit einer mittleren Lebensdauer von etwa 4×10^{-3} sec bei Raumtemperatur im unverdünnten Gemisch austauschen.

b) Zuordnung der NMR-Signale

Für die Zuordnung der NMR-Signale eines Gemisches gibt es mehrere Verfahren. Zunächst bestimmt man die chemischen Verschiebungen für die reinen Ausgangsstoffe, die sich dann an Hand dieser Daten auch in einem Gemisch identifizieren lassen. Hat man ein *einfaches System*, in dem nur monofunktionelle Substituenten ausgetauscht werden, so macht man von der Tatsache Gebrauch, daß sich die chemischen Verschiebungen in einer Serie miteinander verwandter Verbindungen beim Ersatz eines Substituenten durch einen anderen mehr oder weniger linear ändern. Bei komplizierteren Systemen, in denen *Verbindungsfamilien* auftreten, z.B. bei den Systemen $\text{AsF}_3/\text{As}_2\text{O}_3$ oder $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2/[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]$, erscheinen die NMR-Signale in Gruppen, was normalerweise bedeutet, daß diese Signale Resten mit gleicher Funktion, aber verschiedener chemischer Umgebung entsprechen. Diese Signalgruppen sind oft weiter von einander entfernt als Signale innerhalb einer Gruppe. Eine Zuordnung läßt sich auch treffen an Hand der Reihenfolge, in der neue NMR-Signale auftreten, wenn man große Mengen einer Verbindung A mit steigenden Mengen einer Verbindung B äquilibriert. Eine andere Möglichkeit besteht darin, die Ausgangsstoffe in verschiedenen Molverhältnissen zu mischen und durch einen Vergleich der NMR-Spektren festzustellen, bei welchem Mischungsverhältnis die Fläche unter einem Signal ihr Maximum erreicht. In anderen Fällen treten zwei oder mehr Signale stets im gleichen Flächenverhältnis auf, einerlei welche Zusammensetzung die analysierte Mischung hat. Solche Signale sind gewöhnlich einfachen Molekülen oder Molekülbruchstücken zuzuordnen. Auch kinetische Daten können für die Zuordnung der Signale von Nutzen sein. Arbeitet man in vollkommen gefüllten, zugeschmolzenen Röhren, in denen keine Phasentrennung eintritt, so muß die Bruttozusammensetzung des Gemisches von Anfang bis Ende konstant bleiben. Gelegentlich verlaufen Austauschreaktionen so, daß NMR-Signale auftreten, ein Maximum erreichen, und dann wieder verschwinden, während bei einer anderen Bruttozusammensetzung des Gemisches das gleiche Signal auch nach Erreichen des Gleichgewichtszustandes vorhanden bleibt.

Die Richtigkeit der Zuordnung von NMR-Signalen überprüft man am besten durch Berechnung der Stoffbilanz. Vorausgesetzt, daß einphasige Flüssigkeiten oder Lösungen untersucht wurden, muß die richtige Zuordnung der NMR-Signale im Gleichgewicht und auf jeder anderen Stufe der Reaktion zur richtigen Stoffbilanz führen. Darüberhinaus ist die Verteilung der Atome und Moleküle im Gleichgewicht durch einen Satz von Gleichgewichtskonstanten festgelegt, wie das die weiter unten stehende Gleichung (a) zeigt. Mit Hilfe dieser Konstanten läßt sich die Zusammensetzung des Gleichgewichtsgemisches als Funktion der Bruttozusammensetzung berechnen.

c) Andere Methoden

Auch mit Hilfe der Raman-Spektroskopie lassen sich Systeme analysieren, in denen rasche Austauschvorgänge stattfinden^[8], doch ist diese Methode in ihrer Anwendbarkeit wesentlich begrenzter als die hochauflösende NMR-Spektroskopie, und quantitative Daten sind aus den Spektren nur mit beträchtlichem Aufwand abzuleiten. Gaschromatographie^[9–11] (Abb. 3) und Massen-

[8] M. L. Delwaulle u. F. Francois, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 219, 64 (1944); 227, 1229 (1948).

[9] K. Moedritzer, G. M. Burch, J. R. Van Wazer u. H. K. Hofmeister, Inorg. Chem. 2, 1152 (1963).

[10] K. Moedritzer u. J. R. Van Wazer, Inorg. Chem. 3, 268 (1964).

[11] J. R. Van Wazer u. K. Moedritzer, J. inorg. nucl. Chem. 26, 737 (1964).

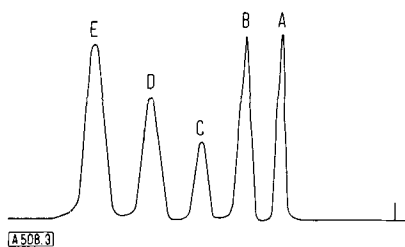


Abb. 3. Gaschromatogramm eines bei 120 °C äquilibrierten Gemisches von Alkylsilicaten im System $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4/\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$.

A = $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$
 B = $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3(\text{OC}_2\text{H}_5)$
 C = $\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$
 D = $\text{Si}(\text{OCH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
 E = $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$

Analyse mit einem Perkin-Elmer-Gasfraktometer, Modell 154 D, mit einem Thermistor-Wärmeleitfähigkeits-Detektor und einer Digital-Integrator-Ausdruckvorrichtung. Säulenlänge: 3 m, Füllung: 10% Tween 80 auf C-22 Backsteinpulver.

spektrometrie^[12,13] sind gleichfalls zur quantitativen Untersuchung von Austauschreaktionen verwendet worden, und auch die Mikrowellen-Spektroskopie scheint einigen Erfolg zu versprechen. Die beiden ersten der zuletzt genannten Methoden können bis zu einem gewissen Grad auch auf labile Systeme angewendet werden, denn die in Wechselwirkung stehenden Moleküle werden bereits in den ersten Stufen der Analyse rasch voneinander getrennt. Brauchbar zur Untersuchung labiler Systeme sollte auch die Adsorptionschromatographie in flüssiger Phase und, bei sehr niedrigen Temperaturen, an Säulen oder dünnen Filmen sein. In jedem Falle aber dürfte die hochauflösende NMR-Spektroskopie die Methode mit dem weitesten Anwendungsbereich sein, denn die relativen Flächen unter den Signalen sind den relativen Mengen der zugehörigen NMR-aktiven Kerne exakt proportional, und in vielen Molekülen kann man Strukturänderungen erkennen, an denen die aktiven Kerne selbst nicht beteiligt sind. Darüberhinaus genügt normalerweise ein Tag, um herauszufinden, ob sich ein gegebenes System NMR-spektroskopisch analysieren läßt, während meist Wochen oder gar Monate notwendig sind, um die Bedingungen für eine chromatographische Analyse zu optimieren.

2. Theoretische Behandlung der Austauschgleichgewichte

a) Austauschgleichgewichte zwischen einfachen Verbindungen

Unter allen einphasigen Gleichgewichtsreaktionen ist der Austausch von zwei oder mehr Substituenten an einem Zentralatom oder einer nicht austauschbaren Gruppe die einfachste, denn dieser Vorgang besteht lediglich in der Umordnung kovalenter Bindungen, während die Gesamtzahl der σ -Bindungen jeder Art konstant bleibt. In vielen Fällen haben solche Austauschreaktionen Enthalpiewerte der Größenordnung 0, und ihr Verlauf wird dann vollkommen durch Entropie-Änderungen

[12] P. D. Zemaný u. F. P. Price, J. Amer. chem. Soc. 70, 4222 (1948).

[13] J. K. Ruff u. G. Paulett, Inorg. Chem. 3, 998 (1964).

bestimmt^[14,15]. Dieses Verhalten ist davon abhängig, daß sich die Bindungsenergien nach *Pauling* additiv verhalten^[16]. Die Gleichgewichtskonstanten solcher entropie-kontrollierten Austauschreaktionen lassen sich berechnen, wenn man eine statistische Verteilung der Substituenten annimmt. Gibt es am Zentralatom oder an der zentralen Gruppe Q für den Austausch ν Stellen, und sind zwei Arten monofunktioneller Substituenten T und Z am Austausch beteiligt, so sind $\nu + 1$ Verbindungen der Art $\text{QZ}_i\text{T}_{\nu-i}$ möglich, wobei $i = 1, 2, 3, \dots (\nu + 1)$. Das System wird durch $\nu - 1$ unabhängige Gleichgewichtskonstanten beschrieben, welche die Form haben:

$$K_i = [\text{QZ}_{i+1}\text{T}_{\nu-i-1}] [\text{QZ}_{i-1}\text{T}_{\nu-i+1}] / [\text{QZ}_i\text{T}_{\nu-i}]^2 \quad (\text{a})$$

wobei $i = 1, 2, \dots (\nu - 1)$. Als Beispiel sei das System $\text{OPCl}_3/\text{OPBr}_3$ betrachtet, bei dem $\text{Q} = (\text{OP})$, $\nu = 3$, $\text{Z} = \text{Br}$, $\text{T} = \text{Cl}$, und für das es $\nu - 1 = 2$ unabhängige Gleichgewichtskonstanten gibt:

$$K_1 = [\text{OPCl}_3] [\text{OPClBr}_2] / [\text{OPCl}_2\text{Br}]^2 \quad (\text{b})$$

$$K_2 = [\text{OPCl}_2\text{Br}] [\text{OPBr}_3] / [\text{OPClBr}_2]^2 \quad (\text{c})$$

Durch quantitative ^{31}P -NMR-Spektroskopie^[15] sind diese Konstanten zu $K_1 = 0,41$ und $K_2 = 0,34$ bestimmt worden. Beide Werte sind von denen, die man für eine statistische Verteilung berechnet ($K_1 = K_2 = 0,33$), nicht allzu sehr verschieden. Gleiches gilt, wenn das gleiche Substituentenpaar (Br und Cl) an anderen Zentralatomen oder Gruppen, z.B. Kohlenstoff ($\text{CCl}_4/\text{CBr}_4$)^[17] oder Zinn ($\text{SnCl}_4/\text{SnBr}_4$)^[18], austauscht. Dagegen ist der Austausch von Chloratomen mit Dimethylamino-gruppen an irgendeinem Zentralatom oder irgendeiner Gruppe^[7,10,11] weitgehend nicht-statistisch und hat eine beträchtliche Reaktionsenthalpie. So betragen etwa die Bildungsenthalpien für $\text{PCl}_2[\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ und $\text{PCl}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ aus PCl_3 und $\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ 4,8 bzw. 4,0 kcal/Mol, so daß die entsprechend Gleichung (b) und (c) berechneten Gleichgewichtskonstanten etwa den Wert 10^{-8} haben^[19]. Auch beim Austausch von Substituenten an Übergangsmetallen^[20] können beträchtliche Reaktionsenthalpien durch Assoziation auftreten (die Beteiligung von d-Orbitalen an der σ -Bindungsstruktur bedeutet praktisch eine Erhöhung von ν), da sich ein nicht-ideales Verhalten der Lösung in den Werten der Gleichgewichtskonstanten bemerkbar macht.

Einfache Verbindungen, die aus austauschbaren monofunktionellen Substituenten an einem Zentralatom oder einer zentralen Gruppe bestehen, werden als *neso*-Ver-

[14] G. Calingaert u. H. A. Beatty, J. Amer. chem. Soc. 61, 2748 (1939).

[15] L. C. D. Groenweghe u. J. H. Payne, J. Amer. chem. Soc. 81, 6357 (1959).

[16] H. A. Skinner, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 73, 991 (1954).

[17] G. S. Forbes u. H. H. Anderson, J. Amer. chem. Soc. 66, 931 (1944).

[18] J. J. Burke u. P. C. Lauterbur, J. Amer. chem. Soc. 83, 326 (1961).

[19] J. R. Van Wazer u. L. Maier, J. Amer. chem. Soc. 86, 811 (1964).

[20] H. I. Weingarten u. J. R. Van Wazer, J. Amer. chem. Soc. 87, 724 (1965).

bindungen bezeichnet^[*], und ihre Austauschgleichgewichte sind aus zwei Gründen bemerkenswert:

a) Bilden die Moleküle Lösungen, die sich ungefähr ideal verhalten, so kann man aus der Abweichung von der statistischen Verteilung der Substituenten im Austauschgleichgewicht auf Wechselwirkungen zwischen den Substituenten am selben Zentralatom oder an derselben zentralen Gruppe schließen.

b) Da die Thermodynamik der Austauschvorgänge gewöhnlich durch strukturelle Veränderungen, die weiter als ein Atom von der Stelle des Austauschs entfernt in einer austauschbaren Gruppe auftreten, nur wenig beeinflusst wird, lassen sich die Befunde an einfachen Molekülen auf den Austausch zwischen komplizierteren Molekülen extrapolieren (siehe nächsten Abschnitt).

b) Austauschreaktionen zwischen komplizierteren Molekülen

Für anorganische Moleküle, deren Grundgerüst aus zwei abwechselnd aufeinanderfolgenden Atomarten besteht („Heteropolymere“^[22] einschließlich verzweigter und vernetzter Moleküle), und für Verbindungen, deren Grundgerüst durch Aneinanderreihung gleicher Atome entstanden gedacht werden kann („Kettenbildung“ oder „Homopolymere“^[22]), lassen sich Austauschvor-

gänge durch eine Reihe von Schritten wiedergeben, bei denen entweder zwei Moleküle in je zwei Teile oder ein Molekül in drei Teile gespalten und die entstehenden Bruchstücke ausgetauscht werden. Ein chemisch sinnvoller Austausch bestünde dann formell im Ersatz eines monofunktionellen Substituenten durch einen größeren Molekülteil, im Austausch zwischen zwei Teilen verschiedener Größe oder verschiedener Atomanordnung oder in Ringöffnungen, bei denen sich die Schnittstellen eines kettenförmigen Moleküls mit den Schnittstellen der cyclischen Struktur verbinden. Obwohl man für Austauschvorgänge zwischen Molekülen verschiedener Art und Größe [gerade und verzweigte Ketten sowie Ringstrukturen (einfache cyclische Strukturen, kettentragende Ringe, durch Ketten verbundene Ringe, anellierte Ringe)] Gleichgewichtskonstanten definieren kann, ist es besser, das Problem so weit zu vereinfachen, daß man aus der Fülle der sich ergebenden Konstanten nur die wichtigsten zu betrachten braucht. Eine solche Vereinfachung ist kürzlich mit Hilfe der stochastischen Graphentheorie vorgenommen worden^[23].

Dabei zeigte es sich, daß man die große Zahl von Gleichgewichtskonstanten für alle Reaktionen zwischen allen Molekülen durch eine bedeutend geringere Zahl von Gleichgewichtskonstanten ersetzen kann, die nur molekulare Bruchstücke berücksichtigen (die von beträchtlicher Größe sein und die auch überlappen

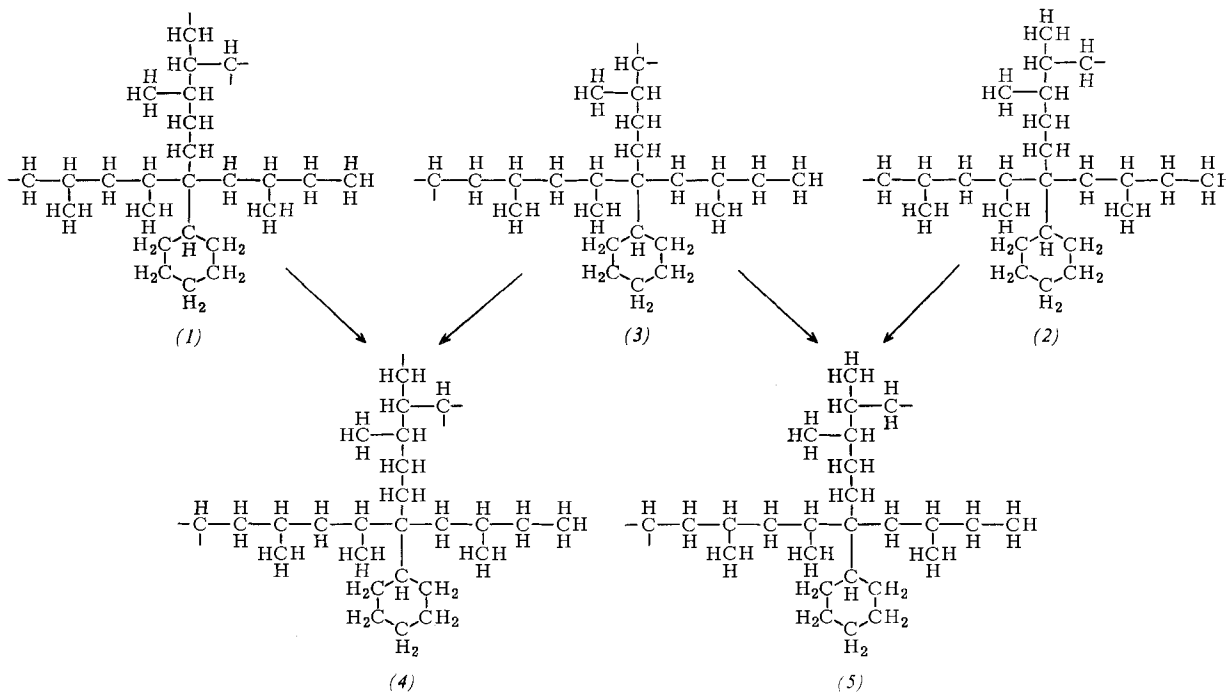


Abb. 4. Beispiel für die Anwendung der mathematischen Theorie der Graphen [23] auf Paraffinkohlenwasserstoffe. Ist $[(1)]/[(2)]$ nicht gleich $[(4)]/[(5)]$, so muß ρ mindestens elf sein. Wenn außerdem die Überlagerung aller größeren Graphen, die sich nur in den Grenzbereichen unterscheiden, zu Gleichheit führt, dann ist $\rho = 11$.

[*] Diese Bezeichnung stammt aus der Silicatchemie [21] und bedeutet eine kleine Insel-Struktur ($\nu\eta\sigma\sigma\varsigma$ = Insel). In der Chemie der Gleichgewichtsgemische bezeichnet die Vorsilbe *neso* das kleinste Mitglied einer Verbindungsfamilie. Beispielsweise ist Methan die *neso*-Verbindung der Paraffin-Kohlenwasserstoffe und Orthophosphorsäure die *neso*-Verbindung der Polyphosphorsäuren.

[21] G. W. Morey in R. E. Kirk u. D. Othmer: Encyclopedia of Chemical Technology. Interscience, New York 1954, Bd. XII, S. 268–303.

[22] D. N. Hunter: Inorganic Polymers. Wiley, New York 1963.

können). Wie beim Austausch einfacher monofunktioneller Substituenten in *neso*-Verbindungen (z. B. beim Austausch von Chlor gegen Brom in Mischungen von CCl_4 und CBr_4) kann man die für ringfreie Molekülbruchstücke experimentell ermittelten Gleichgewichtsdaten mit Werten vergleichen, die unter der Annahme einer

[23] D. W. Matula, L. C. D. Groenweghe u. J. R. Van Wazer, J. chem. Physics 41, 3105 (1964).

statistischen Verteilung der Substituenten berechnet worden sind. Um die Abweichungen von einer statistischen Verteilung beschreiben zu können, hat sich eine Größe ρ (reorganizational heat order)^[23] als nützlich erwiesen. Diese Größe ist ein Maß für die Zahl der Atome (oder der sich wiederholenden Atomgruppen) im längsten Molekülbruchstück, das nicht durch statistische Überlagerung der nächst kleineren Blöcke entsteht (vgl. Abbildung 4). Ist die Verteilung der Atome oder der kleinsten austauschbaren Einheiten im ringfreien Teil eines Systems statistisch, so hat ρ den Wert 0. In diesem Fall tauschen monofunktionelle Substituenten statistisch mit Kettenteilen aus, sodaß bei „Heteropolymeren“ kein Energieunterschied zwischen dem Austausch monofunktionaler Substituenten und dem brückenbildender Atome besteht und daß bei „Homopolymeren“ Kettenatome von Substituenten beim Austausch thermodynamisch nicht zu unterscheiden sind. Die theoretische Behandlung des Falles $\rho = 1$, d. h. wenn die Anlagerungswahrscheinlichkeit eines Atoms oder austauschbaren Restes nur durch seine nächsten gebundenen Nachbarn bestimmt wird, ist weithin anwendbar.

c) Allgemeine Behandlung austauschender Moleküle^[23]

Wir betrachten jetzt ein System, das aus Atomen oder Gruppen Q besteht, die ν Stellen für die Bindung austauschbarer Substituenten besitzen. An diesen Stellen sollen sich entweder bifunktionelle (Z) oder monofunktionelle (T) Substituenten befinden. Dieses Modell entspricht einem „Heteropolymer“^[22] und läßt sich auch auf „Homopolymere“ anwenden, wenn man Z als eine Bindung zwischen zwei Atomen Q betrachtet. Beim Austausch der Substituenten Z und T an Q erhält man $\nu + 1$ Baueinheiten (hier durch nicht-stöchiometrische Formeln dargestellt), zu denen das *neso*-Molekül QT_ν , die Endgruppe $QZT_{\nu-1}$, die Mittelgruppe $QZ_2T_{\nu-2}$, die dreifach verzweigte Gruppe $QZ_3T_{\nu-3}$, sowie die am stärksten verzweigte Gruppe QZ_ν gehören. Beispiele für

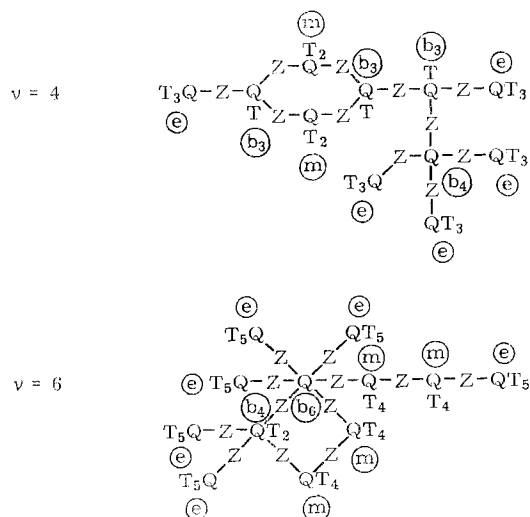


Abb. 5. Moleküle in Systemen QT_ν/Q_2Z_ν für $\nu = 4$ und 6 [23].
e = Endgruppe, m = Mittelgruppe, bj = Gruppe mit j-facher Verzweigung.

Moleküle und ihre Baueinheiten mit $\nu = 4$ und $\nu = 6$ sind in Abbildung 5 gezeigt.

Für $\rho \leq 1$ lassen sich die Gleichgewichte zwischen allen Molekülen und Molekülteilen, die keine Ringe enthalten, durch mindestens $\nu - 1$ unabhängige Gleichgewichtskonstanten beschreiben. Mit Hilfe des durch Gleichung (a) definierten Satzes von Gleichgewichtskonstanten, in denen jetzt jedoch Baueinheiten enthalten sind, läßt sich die Abweichung von der statistischen Verteilung für den ringfreien Teil eines Systems mit $\rho = 1$ vollständig darstellen. Für $\rho = 0$ haben alle Gleichgewichtskonstanten K_i vorgegebene Werte^[14], die Enthalpien für den Austausch zwischen ringfreien Molekülen oder ringfreien Molekülbruchstücken betragen sämtlich 0, und das System ist daher vollkommen entropie-kontrolliert.

Wie bei den Reaktionen von *neso*-Molekülen lassen sich die Werte der Gleichgewichtskonstanten K_i auch hier aus der statistischen Verteilung der Substituenten Z und T an den Gruppen Q berechnen. Für $\rho = 1$ haben die nach Gleichung (a) ermittelten Gleichgewichtskonstanten nicht-statistische Werte, aber die entstehenden Baueinheiten $QZ_iT_{\nu-i}$ sind in den ringfreien Molekülstrukturen statistisch verteilt, so daß das ringfreie System durch die $(\nu - 1)$ Konstanten nach Gleichung (a) vollkommen bestimmt ist. Hat ρ höhere Werte, so ist es notwendig, mit einer größeren Zahl von Gleichgewichtskonstanten zu arbeiten, die größere Molekülbruchstücke berücksichtigen als sie in den Baueinheiten der Zusammensetzung $QZ_iT_{\nu-i}$ auftreten. In solchen Fällen ist durch die Überlappung der Baueinheiten eine additive Stöchiometrie ausgeschlossen. Für $\rho = 1$ erhält man jedoch eine additive Stöchiometrie, wenn man die Zahl der brückenbildenden Substituenten Z halbiert, sodaß die vorher durch $QZ_iT_{\nu-i}$ symbolisierten Baueinheiten stöchiometrisch als $QZ_{i/2}T_{\nu-i}$ zu formulieren sind und die gebildete Verbindungsfamilie durch das System QT_ν/Q_2Z_ν wiedergegeben werden kann.

d) Unendlich große Moleküle und der Gelpunkt^[24]

Im System QT_ν/Q_2Z_ν , in dem die Moleküle aus ν -funktionellen Gruppen Q bestehen, die durch Brücken Z verknüpft sind und monofunktionelle Substituenten T tragen, entstehen unendlich große, d. h. von Gefäßwand zu Gefäßwand reichende Moleküle, wenn nicht genügend Endgruppen vorhanden sind, um die durch die Anwesenheit von tri- oder mehrfunktionellen Baueinheiten entstehenden baumartig verzweigten Kettenmoleküle an den Enden abzusättigen. Sind keine cyclischen Moleküle vorhanden, welche die verzweigten Baueinheiten in den Ringen enthalten, so sind aufgrund statistischer Überlegungen für $\rho \leq 1$ mindestens drei Endgruppen pro dreifach verzweigter Baueinheit, acht pro vierfach verzweigter Baueinheit, fünfzehn pro fünffach verzweigter Baueinheit und 24 pro sechsfach verzweigter Baueinheit notwendig, um das System von unendlich großen Molekülen freizuhalten. Cyclisierungen vermindern die Zahl der benötigten Endgruppen, da es bei der Vereinigung zweier Kettenbruchstücke zu einem Ring nicht mehr notwendig ist, diese Bruchstücke durch Endgruppen abzusättigen, um die Größe der Moleküle begrenzt zu halten. Tauschen die Molekülbruchstücke rasch aus, so zeigen unendlich große Moleküle ein Fließverhalten durch ständiges Öffnen und Schließen von Bindungen. Dagegen steigt bei langsamem Austausch die Viskosität eines Systems abrupt an, sobald

[24] P. J. Flory: Principles of Polymer Chemistry. Cornell University Press, Ithaca 1953, S. 47.

die kritische Zusammensetzung, bei der unendlich große Moleküle zu entstehen beginnen, von der niedermolekularen Seite her erreicht wird. Polymerchemiker haben diese kritische Zusammensetzung als „Gelpunkt“ bezeichnet.

e) Ring-Ketten-Gleichgewichte^[23]

Bis heute ist es nicht möglich gewesen, Ring-Ketten-Gleichgewichte theoretisch in zufriedenstellender Weise zu behandeln. In den meisten Fällen enthalten aber Systeme, die im Gleichgewicht aus kleinen cyclischen Molekülen bestehen, nur eine oder zwei Ringgrößen. Sind anellierte Ringe nicht vorhanden, so benötigt man zur Beschreibung von Ring-Ketten-Gleichgewichten nur wenige Konstanten. Von diesen stellt eine die Beziehung her zwischen den Mengen der verschiedenen Ringgrößen und der Zusammensetzung des Gemisches der Kettenmoleküle, zu denen alle verzweigten oder unverzweigten nicht-cyclischen Moleküle oder Molekülbruchstücke gehören.

Gelegentlich lassen sich cyclische Moleküle an Hand bestimmter NMR-Signale erkennen. Oft ist der direkte Nachweis jedoch nicht möglich, und die Menge der cyclischen Moleküle muß durch Differenzbildung ermittelt oder abgeschätzt werden. Es wurde oben dargelegt, daß Cyclisierungen die Zahl der verfügbaren Endgruppen erhöhen oder, anders ausgedrückt, daß Mittelgruppen durch einen Ringschluß den Kettenmolekülen entzogen werden. Enthält ein System also einfache Ringe, so muß die Zahl der kurzkettigen Moleküle größer sein, als man sie für ein ringfreies System berechnet. Bei $\rho \leq 1$ ist es daher möglich, die Menge an einfachen Ringen dadurch abzuschätzen, daß man die beobachtete Menge eines kurzkettigen Moleküls, z. B. einer Zweierkette, mit der Menge vergleicht, die man für ein ringfreies System statistisch berechnet.

Gemäß Gleichung (a) gebildete Gleichgewichtskonstanten gelten nur für ringfreie Moleküle. Treten in einem System einfache cyclische Moleküle auf, so werden diese Gleichgewichtskonstanten kontinuierlich größer, wenn die Zahl der brückenbildenden Baueinheiten relativ zur Zahl der monofunktionellen Substituenten größer wird. Korrigiert man diese Zunahme der Gleichgewichtskonstanten, indem man die Zahl der brückenbildenden Gruppen rechnerisch vermindert, bis die Gleichgewichtskonstanten konstant bleiben, so läßt sich aus dieser Korrektur die Menge der Ringe ermitteln, wenn diese nicht direkt bestimmt werden kann. Die nach einer dieser Methoden der indirekten Abschätzung des Anteils an cyclischen Molekülen ermittelten Ring-Ketten-Gleichgewichtskonstanten müssen für verschiedene Mischungen innerhalb der Fehlergrenzen konstant bleiben. Damit hat man einen Anhaltspunkt dafür, ob man sich bei diesen Abschätzungen auf dem richtigen Weg befindet.

f) Ringe und unendlich große Moleküle^[23]

Die Menge ringförmiger Moleküle in einem System läßt sich indirekt auch ermitteln, wenn man den experimentell bestimmten Gelpunkt mit dem Wert vergleicht, den man unter der Annahme berechnet, daß keine Ringe vorhanden sind. Enthalten Ringstrukturen, die Bestandteile endlicher Moleküle sind, verzweigte Baueinheiten, so wird der Gelpunkt bei einer Gleichgewichtszusammensetzung auftreten, die mehr verzweigten Gruppen entspricht als man sie mit der Annahme, es seien keine Ringe vorhanden, berechnet. Es gibt noch keine detaillierte Theorie für die quantitative Berechnung der Menge ringförmiger Moleküle aus derartigen Daten. Wir versuchen jedoch, eine solche Theorie zu entwickeln, wobei wir von der Annahme ausgehen, daß Paare von Bindungsstellen an gegebenen Atomen in Ringen und Ketten mit gleicher Wahrscheinlichkeit auftreten. Danach ist es für eine vierfache Verzweigung sechsmal wahrscheinlicher und für

eine dreifache Verzweigung dreimal wahrscheinlicher, daß sie in einem Ring auftritt, als für eine Mittelgruppe bei gleicher Konzentration. Diese Betrachtungen können mit den Ring-Ketten-Gleichgewichtskonstanten für die verschiedenen Ringgrößen (erhalten unter der Annahme einfacher Ringe, die nur aus Mittelgruppen bestehen) in Zusammenhang gebracht werden. Dadurch erhält man eine Beziehung, aus der sich (bei Berücksichtigung von Volumenänderungen während der Reaktion) die Menge aller ringförmigen Moleküle ermitteln läßt, einerlei ob diese Verzweigungsgruppen enthalten oder nicht.

3. Kinetische Messungen und ihre Deutung

Auch rasche Änderungen in der Menge einer gegebenen Molekülstruktur lassen sich NMR-spektroskopisch messen, wenn man bei konstanter Temperatur immer wieder den Bereich aufnimmt, in dem sich das Signal der Struktur befindet, und die zeitliche Veränderung der Größe des Signals verfolgt. Auf diese Weise lassen sich Punkte, die auf der Zeitachse einer Geschwindigkeitskurve 1–2 Minuten auseinanderliegen, ohne weiteres erhalten. Für Vorgänge, die auch bei erhöhten Temperaturen langsam verlaufen, genügt es im allgemeinen, eine Probe rasch abzukühlen, ihr Spektrum bei Raumtemperatur zu messen, und sie erneut in den Ofen zu bringen. Gelegentlich erhält man auch gute Resultate, wenn man von mehreren gleichartigen Ansätzen jeweils einen abkühlt und zur Messung verwendet, um so die einzelnen Punkte der Geschwindigkeitskurve zu registrieren.

Halbwertszeiten von Austauschprozessen in der Größenordnung von 10^{-4} bis etwa 10^{-1} sec lassen sich NMR-spektroskopisch aus der Linienverbreiterung oder Linienaufspaltung ermitteln^[3] (siehe Abb. 7). Kann die Gruppe mit dem magnetisch aktiven Kern an mehreren chemisch nicht gleichwertigen Positionen stehen, so liefert dieses Verfahren einen Durchschnittswert für die Halbwertszeiten aller derartigen Austauschprozesse. Auskunft über die Ordnung einer Reaktion erhält man durch Messung der Linienverbreiterung bei Änderung der Lösungsmittelkonzentration.

Eine schwierige Frage bei der Behandlung der Kinetik von Gleichgewichtsvorgängen ist die Zahl der unabhängigen Vorgänge. Beispielsweise benötigt man zur Beschreibung eines all-*neso*-Systems, in dem zwei Substituenten an einer zentralen Gruppe mit ν austauschfähigen Stellen über Vier-Zentren-Übergangszustände ausgetauscht werden, $\nu(\nu-1)$ Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung. In einigen Fällen, in denen die Beschreibung der $\nu + 1$ *neso*-Verbindungen keine Schwierigkeiten machte, gelang es nur mit Mühe, die Ordnungen der einzelnen Reaktionen zu ermitteln, von einem Beweis für den Reaktionsmechanismus ganz zu schweigen.

III. Beispiele chemischer Systeme

Wir haben einphasige, flüssige chemische Systeme untersucht, um Antworten auf die folgenden vier Fragen zu finden:

a) Wie weit wird das sich einstellende Gleichgewicht von einer statistischen Verteilung der Substituenten abweichen, wenn zwei Substituenten an einem Zentralatom austauschen? Zur Beantwortung dieser Frage

haben wir meist mit *neso*-Verbindungen gearbeitet. Über Ergebnisse mit all-*neso*-Systemen wird hier nicht berichtet.

b) Welche Größe ρ (reorganizational heat order) muß man anwenden, um eine adäquate quantitative Behandlung von Gleichgewichten zu erreichen, an denen Familien von Molekülen beteiligt sind, und auf welche Weise erhält man Daten über diese Gleichgewichte am schnellsten und bequemsten?

c) Wie stark sind bei einer Zusammensetzung, bei der die Bildung verhältnismäßig langer Ketten zu erwarten ist, die Ketten dadurch verkürzt, daß sich gleichzeitig Ringe bilden, d.h. wie groß sind die Ring-Ketten-Gleichgewichtskonstanten und kann man sie voraussagen?

d) Wie schnell stellen sich solche Gleichgewichte ein, und lassen sich diese Geschwindigkeiten mit Hilfe einer Theorie über den Reaktionsmechanismus oder anders voraussagen?

Im folgenden werden wir uns vor allem mit Untersuchungen beschäftigen, die zur Beantwortung der Fragen b) und c) unternommen wurden.

Jede Familie von Verbindungen, deren Moleküle Teile untereinander austauschen, läßt sich als System aus *neso*-Molekülen QT_n und vollkommen verzweigten Verbindungen Q_2Z_n beschreiben. Beispielsweise kann zur Beschreibung der Familie der aliphatischen Kohlenwasserstoffe die Annahme dienen, daß an einem gegebenen Kohlenstoffatom Wasserstoffatome durch benachbarte Kohlenstoffatome ersetzt werden, so daß das System von der *neso*-Verbindung CH_4 bis zum vollständig verzweigten Diamant reicht. Mit anderen Worten: Die Familie der Paraffinkohlenwasserstoffe wird durch das System $CH_4/[C]$ (Diamant) beschrieben^[1,23]. Ähnlich kann man die Polyborsäure-methylester^[25], in denen an einem Boratom Methoxygruppen gegen Brücken-Sauerstoffatome bis zu einem Gleichgewicht ausgetauscht werden, durch das System $(CH_3O)_3B/B_2O_3$ wiedergeben, und die Familie der Natrium-polyphosphate^[26] kann durch das System Na_3PO_4/P_2O_5 repräsentiert werden. Noch allgemeinere Formulierungen für die beiden zuletzt genannten Familien sind $(CH_3)_2O/B_2O_3$ und Na_2O/P_2O_5 . In gleicher Weise verfährt man dort, wo Gruppen nicht ohne weiteres austauschen, wie beispielsweise bei den zwei Wasserstoffatomen, die sich in den Polyoxymethylenen an jedem Kohlenstoffatom befinden oder bei der an jedem Siliciumatom befindlichen Alkylgruppe in den Polymonoalkylsiloxanen. So lassen sich die Polyformaldehydketten, die beim Austausch von Hydroxygruppen gegen brückenbildende Sauerstoffatome entstehen^[27], durch das System $CH_2(OH)_2/[CH_2O]$ beschreiben, oder noch allgemeiner durch das System $H_2O/[CH_2O]$. Ähnlich wählen wir für die Polymonoalkylsiloxane^[28] die Beschreibung $CH_3SiX_3/[CH_3SiO_{3/2}]$.

[25] H. K. Hofmeister u. J. R. Van Wazer, J. inorg. nucl. Chem. 26, 1201 (1964).

[26] J. R. Van Wazer: Phosphorus and its Compounds. Interscience, New York 1958, Bd. I, S. 754–765.

[27] K. Moedritzer u. J. R. Van Wazer, J. phys. Chem., im Druck; siehe auch P. Skell u. H. Suhr, Chem. Ber. 94, 3316 (1961).

[28] K. Moedritzer u. J. R. Van Wazer, unveröffentlicht.

1. Arsen(III)-Verbindungen

Die durch das System AsX_3/As_2O_3 beschriebenen Verbindungsfamilien sind kürzlich NMR-spektroskopisch^[29–31] sowie ebullioskopisch und kryoskopisch^[32] untersucht worden. Die NMR-Messungen ergaben interpretierbare Ergebnisse für Zusammensetzungen, deren Molverhältnis X:As zwischen 3 und 1 lag. Dagegen waren die ebullioskopischen und kryoskopischen Messungen auf Zusammensetzungen mit einem Molverhältnis X:As zwischen 3 und ca. 2,5 beschränkt.

a) Polyarsen(III)-oxidfluoride^[29]

Mit $X=F$ ergab die ^{19}F -NMR-Spektroskopie von neun verschiedenen Gemischzusammensetzungen neunzig Daten, d.h. zehn Resonanzsignale pro Zusammensetzung, deren relative Flächen ausgewertet wurden. Diese Resonanzsignale entsprechen verschiedenen Anordnungen der folgenden vier Baueinheiten:

AsF_3 <i>neso</i> , <i>n</i>	$F_2AsO_{1/2}$ - Endgruppe, <i>e</i>
$FAs(O_{1/2})_2$ Mittelgruppe, <i>m</i>	$As(O_{1/2})_3$ Verzweigungsgruppe, <i>b</i>

Ein Resonanzsignal wird vom AsF_3 hervorgerufen, drei Resonanzsignale sind Endgruppen zuzuschreiben, und zwar 1. einer Endgruppe in Bindung an eine andere, d.h. dem Molekül $F_2AsOAsF_2$, 2. einer Endgruppe in Bindung an eine Mittelgruppe und 3. einer Endgruppe in Bindung an eine Verzweigungsgruppe in einem größeren Molekül. Diese Anordnungen lassen sich durch die Buchstabenkombinationen *ee*, *em* und *eb* kennzeichnen, wobei die im NMR-Spektrum direkt beobachtete Gruppe *e* durch Fettdruck hervorgehoben ist. Die noch verbleibenden sechs Resonanzsignale sind Mittelgruppen zuzuschreiben, um die die Gruppen *e*, *m* und *b* in verschiedener Weise angeordnet sind. Bezeichnet man die direkt beobachtete Mittelgruppe wieder durch Fettdruck, so entsprechen diese sechs Resonanzsignale den Gruppierungen *eme*, *emm*, *emb*, *mmm*, *mmmb*, *bmb*. Ein typisches Spektrum, das alle zehn Resonanzsignale zeigt, ist in Abb. 6 wiedergegeben.

Es sei hier kurz auf das Verfahren eingegangen, mit dessen Hilfe die in Abb. 6 angegebenen Zuordnungen getroffen wurden. Gibt man zu AsF_3 nur eine kleine Menge As_2O_3 und äquilibriert das Gemisch, so werden die neuen Moleküle vollständig oder fast vollständig aus zwei aneinander gebundenen Endgruppen bestehen ($F_2AsOAsF_2$), so daß man das erste Signal, das neu im NMR-Spektrum auftritt, der Verbindung *ee* zuordnen kann. Das Molverhältnis F:As liegt hier noch nahe bei 3. Setzt man dieses Molverhältnis durch Zugabe von

[29] J. R. Van Wazer, K. Moedritzer u. D. W. Matula, J. Amer. chem. Soc. 86, 807 (1964).

[30] M. D. Rausch, J. R. Van Wazer u. K. Moedritzer, J. Amer. chem. Soc. 86, 814 (1964).

[31] J. R. Van Wazer, K. Moedritzer u. M. D. Rausch, J. chem. Physics 42, 3302 (1965).

[32] E. Thilo u. P. Flögel, Z. anorg. allgem. Chem. 329, 244 (1964).

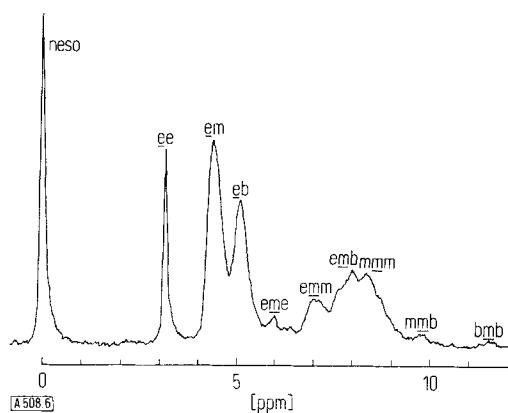


Abb. 6. ¹⁹F-NMR-Spektrum eines bei 120 °C äquilibrierten Molekülgemisches im System [29] AsF₃/As₂O₃ mit einem durchschnittlichen Molverhältnis F:As = 1,25. Die Buchstaben e, m und b bedeuten End-, Mittel- und Verzweigungsgruppen. Diejenige Gruppe, die das Resonanzsignal ergibt, ist jeweils unterstrichen. Analyse mit einem Varian-HR-60-Spektrometer bei 56,444 MHz mit rotierender Probe in 5-mm-Präzisionsröhrchen. Bezugssubstanz für die chemische Verschiebung ist AsF₃, die Feldstärke nimmt von links nach rechts zu.

weiterem As₂O₃ weiter herab, so müssen die nächsten Signale, die im NMR-Spektrum erscheinen, Molekülen der Zusammensetzung eme zugeschrieben werden. Hier sind zwei Signale zu erwarten, eines für Endgruppen, in Bindung an eine zentrale Mittelgruppe, em, und ein anderes (mit einem Viertel der Fläche) für eine Mittelgruppe zwischen zwei Endgruppen, eme. Auf diese Weise findet man die Lage der Resonanzsignale für End- und Mittelgruppen relativ zur Lage des Resonanzsignals für die *neso*-Verbindung AsF₃, das sich an seiner chemischen Verschiebung leicht erkennen läßt. Eine weitere Erhöhung der dem Gemisch zugesetzten Menge As₂O₃ wird zur Bildung von Molekülen mit längeren Ketten führen, zum Beispiel emme, emmm, usw., und zu Teilchen, die Verzweigungsgruppen enthalten. Letztere geben sich im ¹⁹F-NMR-Spektrum nicht direkt zu erkennen, aber ihre relative Konzentration läßt sich aus den NMR-Daten und der Zusammensetzung des Gemisches berechnen. Obwohl die Zahl der Verzweigungsgruppen als Differenz ermittelt wird, gestattet sie doch zusammen mit dem Molverhältnis F:As die Richtigkeit der Signalezuordnung zu prüfen, denn mit abnehmendem Molverhältnis muß die Zahl der Verzweigungsgruppen kontinuierlich zunehmen. Das Auftreten der Verzweigungsgruppen führt zu einem weiteren Resonanzsignal für solche Endgruppen, die unmittelbar an eine Verzweigungsgruppe gebunden sind, eb. In längeren Ketten gibt es außerdem NMR-spektroskopisch verschiedene Mittelgruppen, beispielsweise emm und mmm, sowie Mittelgruppen in Bindung an Verzweigungsgruppen, emb, mmb und bmb.

Das Auftreten von drei Resonanzsignalen für die Endgruppen und von sechs Signalen für die Mittelgruppen zeigt, daß die chemische Verschiebung des Signals einer Baueinheit im ¹⁹F-NMR-Spektrum nur von der Natur der unmittelbar benachbarten Baueinheit abhängt. Der Einfluß übernächster Baueinheiten läßt sich beim Auflösungsvermögen der gegenwärtig erhältlichen NMR-Spektrometer kaum erkennen.

Die Flächen der Signale für die Gesamtheit der Endgruppen haben in der Gegend des Molverhältnisses

F:As = 2 ein Maximum, während die Flächen der Signale für die Gesamtheit der Mittelgruppen von F:As = 3 bis F:As = 1 zunehmen.

Während das NMR-Signal für die *neso*-Verbindung AsF₃ deutlich zu erkennen ist, liegen die Signale für die End- und Mittelgruppen nahe beieinander. Dennoch erscheint – in Anbetracht der Schärfe der Signale und der Größe der sie trennenden Zwischenräume – die in Abb. 6 gegebene Zuordnung plausibel. Sie wurde in der Originalveröffentlichung [29] durch Stoffbilanzrechnungen unter Einbeziehung der Gleichgewichtskonstanten (K₁ und K₂, siehe unten) bestätigt, sowie dadurch, daß für 90 NMR-Signale die gemessenen Flächen mit denen übereinstimmten, die man unter der Annahme einer statistischen Verteilung der Baueinheiten auf die einzelnen Moleküle berechnete.

Abbildung 6 zeigt, daß die Resonanzsignale für die *neso*-Verbindung und für das Molekül ee scharf sind, so wie man es für Moleküle, die nicht mit ausreichender Geschwindigkeit austauschen und daher keine Linienverbreiterung geben, zu erwarten hat. Aus dem gleichen Grund sollte auch das eme-Signal scharf sein, es ist aber in dem in Abb. 6 wiedergegebenen Spektrum so klein, daß seine Schärfe im Untergrund verlorenggeht. Die em- und eb-Signale sind breit, da es hier weiter entfernt in den Molekülen verschiedene Anordnungen geben kann, die zu selbständigen Signalen führen würden, wenn die Auflösung besser wäre (beispielsweise kann sich die Anordnung em in Molekülen wie eme, emme, embe₂ usw. befinden). Da fast im ganzen Bereich zwischen der reinen *neso*-Verbindung und dem Gelpunkt die Endgruppen überwiegen, bilden deren Signale in den meisten NMR-Spektren dieser Art die Hauptbanden. Außer in den Anordnungen eme und emm ist die strukturelle Variation in der Nachbarschaft von Mittelgruppen noch größer als in der von Endgruppen, und die größte Zahl von Möglichkeiten hat man in der Nachbarschaft der Gruppierung bmb, deren Bande daher normalerweise die breiteste oder diffuseste ist. Die unregelmäßige Gestalt des emb-Signals in Abb. 6 kommt vermutlich dadurch zustande, daß einige im Molekül entferntere Gruppierungen ein stärkeres Gewicht erlangen als andere.

Aus den für neun Gemischzusammensetzungen insgesamt erhaltenen neunzig NMR-Banden ließen sich Werte für die folgenden beiden Gleichgewichtskonstanten ermitteln:

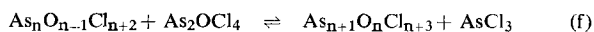
$$K_1 = [\text{neso}] [\text{Mittelgruppen}] / [\text{Endgruppen}]^2 \quad (d)$$

$$K_2 = [\text{Endgruppen}] [\text{Verzweigungsgruppen}] / [\text{Mittelgruppen}]^2 \quad (e)$$

Diese Konstanten sind denen in den Gleichungen (b) und (c) sehr ähnlich und haben die Werte K₁ = 0,33 (Standardabweichung 0,06) und K₂ = 0,31 (Standardabweichung 0,02). Ursprünglich wurde behauptet [29], daß das System oberhalb des Gelpunktes keine nennenswerten Mengen an Ringstrukturen enthält. Später zeigten jedoch quantitative Berechnungen unter Verwendung der genannten Gleichgewichtskonstanten, daß die relative Menge der Moleküle ee kein sehr empfindliches Maß für die Zahl der vorhandenen Ringstrukturen ist.

b) Kryoskopische und ebullioskopische Messungen

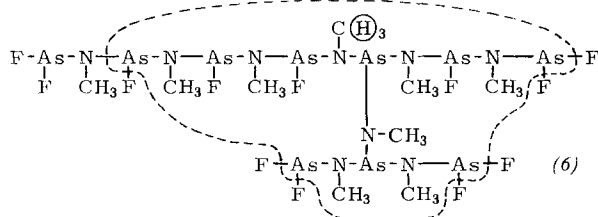
Thilo und Flögel^[32] haben kürzlich kryoskopische und ebullioskopische Messungen diskutiert. Die von ihnen gegebene theoretische Behandlung des Problems stimmt mit derjenigen für $\rho = 1$ in unseren Veröffentlichungen überein. So läßt sich zeigen, daß die Gleichgewichtskonstanten $1/(K_n)$ für Gleichung (f) [entspricht Gleichung (5) in der Arbeit von Thilo und Flögel] nur dann konstant und für alle Werte von n gleich sind, wenn man für ρ den Wert 1 annimmt und wenn man das Auftreten von Verzweigungsgruppen vernachlässigt. Eine einfache mathematische Umwandlung zeigt außerdem, daß (in Anwesenheit von Verzweigungsgruppen) K_1 in der Form von Gleichung (a) gleich dem Vierfachen der von



Thilo und Flögel angegebenen K_s - oder K -Werte ist. Kryoskopische und ebullioskopische Messungen bieten also eine einfache Möglichkeit, um eine (K_1) der $\nu-1$ Gleichgewichtskonstanten K_1 zu bestimmen, die das Gleichgewicht in den kettenförmigen Molekülteilen des Systems beschreiben, sofern $\rho = 1$. Bei den Zusammensetzungen des Systems, die sich für kryoskopische und ebullioskopische Messungen eignen, ist die Menge der Verzweigungen und der ringförmigen Moleküle notwendigerweise gering, selbst dann, wenn die Ring-Ketten-Gleichgewichte die cyclischen Moleküle begünstigen. Die von Thilo und Flögel vorgenommene Vernachlässigung von Kettenverzweigungen ist also bei den von ihnen untersuchten Zusammensetzungen des Systems eine vernünftige Näherung.

c) Poly-[fluoroarsen(III)-methylimide]^[30]

Diese Verbindungsfamilie, die dem System $\text{AsF}_3/\text{As}_2(\text{NCH}_3)_3$ entspricht, ist besonders interessant, weil die chemische Verschiebung des Protonensignals der Methylinimobücke von der Anordnung der Fluoratom und der Methylinimobücken an den benachbarten Arsenatomen abhängt. Das führt zu einem sehr komplizierten Spektrum, in dem sich achtzehn Resonanzsignale unterscheiden lassen. Die chemische Verschiebung des Signals der in Formel (6) im Kreis stehenden Wasserstoffatome gibt daher Auskunft über die Anordnung aller Atome, die sich innerhalb des von der gestrichelten Linie umschlossenen Gebietes befinden.



d) Austauschgeschwindigkeiten^[29-31]

Aus Verbreiterung und Zusammenfallen der NMR-Signale mit zunehmender Temperatur (siehe Abb. 7) lassen sich die Halbwertszeiten für den Austausch von Fluoratom, Methoxygruppen oder Methylinimobücken zwischen chemisch verschiedenen Stellen ermitteln, ebenso wie die Aktivierungsenergien für diese Prozesse. Man findet dann, daß die Halbwertszeiten für Austauschvorgänge in Molekülen, die aus Arsenatomen

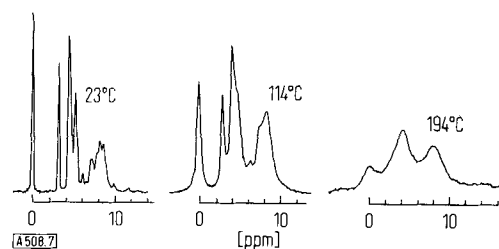
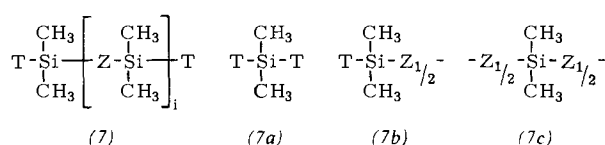


Abb. 7. ^{19}F -NMR-Spektrum eines $\text{AsF}_3/\text{As}_2\text{O}_3$ -Gemisches [29] mit einem durchschnittlichen Molverhältnis $\text{F}:\text{As} = 1,25$ bei verschiedenen Temperaturen. Aufnahmebedingungen wie in Abb. 6.

und Sauerstoff- oder Methylinimino-Brücken bestehen, kurz sind und bei Raumtemperatur nur Bruchteile einer Sekunde betragen. Auch die Aktivierungsenergien sind gering, sie liegen in der Größenordnung von nur einigen kcal. Jenseits des Gelpunktes beobachtet man im System $\text{AsF}_3/\text{As}_2\text{O}_3$ ein langsames Fließen, dessen Aktivierungsenergie etwa mit der Aktivierungsenergie für den Austausch von Fluoratom übereinstimmt. Das brachte uns zu der naheliegenden Folgerung, daß Systeme, in denen Molekülteile rasch ausgetauscht werden, durch diesen Austausch fließen können, selbst dann, wenn die Moleküle unendlich groß sind.

2. Silicium-Chemie

Bei Molekülen der Struktur (7), in denen T ein austauschbarer Substituent (z.B. Halogen, Methoxy, Dimethylamino) und Z eine Brückengruppe (Sauerstoff^[33], Schwefel^[34], Methylinimino^[35]) ist, stellt sich ein Gleichgewicht zwischen *neso*-Molekülen (7a), Endgruppen (7b) und Mittelgruppen (7c) ein, dem eine Gleichgewichtskonstante K_1 entspricht, die durch Gleichung (a) wiedergegeben wird, wenn man $\nu = 2$ und $Q = (\text{CH}_3)_2\text{Si}$



setzt. Außerdem können sich die Mittelgruppen miteinander zu Ringen vereinigen. Dieses System läßt sich leicht anhand des NMR-Signals der Dimethylsilicium-Gruppe analysieren.

a) Gleichgewicht mit cyclischen Strukturen

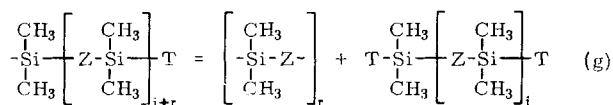
Ring-Ketten-Gleichgewichte sind in diesem System besonders interessant. Das durch Gleichung (g) wiedergegebene Gleichgewicht liegt immer stärker zugunsten der ringförmigen Verbindungen, wenn man für Z nacheinander Sauerstoff, Methylinimino und Schwefel setzt. In dieser Gleichung ist r die Zahl der Siliciumatome in ring-

[33] K. Moedritzer u. J. R. Van Wazer, J. Amer. chem. Soc. 86, 802 (1964).

[34] K. Moedritzer, J. R. Van Wazer u. C. H. Dungan, J. chem. Physics 42, 2478 (1965).

[35] J. R. Van Wazer u. K. Moedritzer, J. chem. Physics 41, 3122 (1964).

förmigen Molekülen, und für die kettenförmigen Moleküle gilt $\rho \leq 1$.



Bei 120 °C, mit T = Cl und mit trimeren Ringen, d.h. $r = 3$, ist die Gleichgewichtskonstante für Gleichung (g) ca. 0,5 Mol/l für Z = O, 40 Mol/l für Z = NCH₃ und ca. 2000 Mol/l für Z = S. Wie zu erwarten, ist die Enthalpieänderung bei der Einstellung des Gleichgewichtes zwischen kleinen ringförmigen Molekülen verhältnismäßig groß. So findet man bei Z = S eine Enthalpiedifferenz von -3,3 kcal pro Si-Atom für die Umwandlung von drei dimeren in zwei trimere Ringe. Wesentlich mehr quantitative Daten dieser Art sind notwendig, bevor sich voraussagen läßt, ob in einem System ringförmige oder kettenförmige Moleküle überwiegen werden.

b) α,ω -Dichloropolydimethyl-N-methylsilazane [35]

In Gleichgewichtsgemischen ketten- und ringförmiger Moleküle der Art (7) mit T = Cl und Z = NCH₃ läßt sich die Verteilung der Moleküle aus den NMR-Signalen der Methylgruppen am Silicium und der Methylgruppen an den brückenbildenden Stickstoffatomen ableiten. Ein typisches Spektrum zeigt Abb. 8, aus der man sieht,

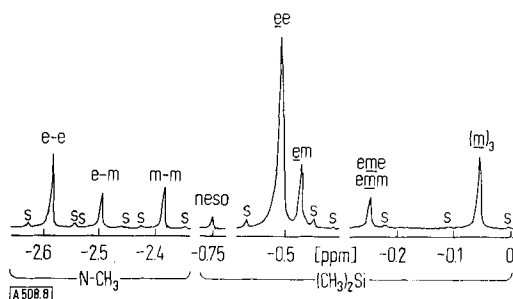


Abb. 8. ¹H-NMR-Spektrum eines bei 120 °C äquilibrierten Molekülgemisches [35] im System (CH₃)₂SiCl₂/[(CH₃)₂Si(NCH₃)] mit einem durchschnittlichen Molverhältnis Cl:(CH₃)₂Si = 0,78. Analyse mit einem Varian-A-60-Spektrometer bei 60 MHz mit rotierender Probe in Präzisionsröhrchen und einer Bandbreite von 50 Hz bei voller Skala. Das Symbol s bezeichnet ²⁹Si-Satelliten, für die das Spektrum korrigiert werden muß, wenn sie durch benachbarte Banden überdeckt werden.

daß die Methylimino-Signale bei wesentlich niedrigeren Feldstärken liegen als die Dimethylsilicium-Signale. Die Flächenverhältnisse einiger Signale in diesen Spektren sind konstant. Beispielsweise entspricht das e=e-Signal der Methylgruppe an einem brückenbildenden Stickstoffatom, während das ee-Signal von den vier Methylgruppen der zwei Dimethylsilicium-Reste im Molekül stammt, so daß diese Signale stets das Flächenverhältnis 1:4 haben müssen. Ähnlich entspricht das e=m-Signal einer einzelnen Methylgruppe, während das em-Signal durch zwei Methylgruppen am endständigen Siliciumatom hervorgerufen wird. Das m=m-Signal in Abb. 8 stammt von ketten- und ringförmigen Mole-

külen, so daß seine Fläche halb so groß sein muß wie die Summe der Flächen der mit eme, emm und (m)₃ bezeichneten Signale.

c) Kinetische Untersuchungen

Abbildung 9 zeigt für X = Cl und Z = O die Kinetik der Reaktion zwischen ringförmigen Molekülen und der neso-Verbindung [33], die äquivalente Mengen Silicium enthalten. Abbildung 10 stellt die Verhältnisse für ein

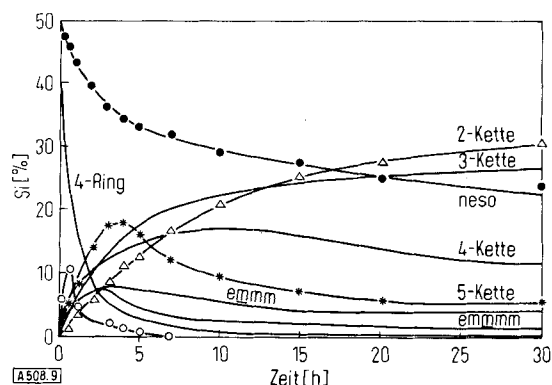


Abb. 9. Zeitliche Veränderung der Verteilung des Siliciums auf einige Molekülarten und Baugruppen während der Äquilibration [33] eines Gemisches aus einem Mol Dichlordimethylsilan mit 0,25 Mol Octamethylcyclotetrasiloxan bei 200 °C mit 0,5 Gew.-% AlCl₃ als Katalysator. Der Übersichtlichkeit halber sind Meßpunkte nur für die neso-Verbindung (●), die aus zwei Baueinheiten bestehenden Ketten (Δ), die aus fünf Baueinheiten bestehenden Ketten (*) und für die großen Moleküle (Ringe oder Ketten) (○) eingetragen.

Ordinate: Siliciumgehalt der einzelnen Molekülarten [%].
Abszisse: Zeit [Stunden].

System dar [35], in dem X = Cl und Z = NCH₃. Abbildung 9 ist wesentlich komplizierter als Abbildung 10. Das ist darauf zurückzuführen, daß die Geschwindigkeit des ersten Schrittes (in dem die neso-Verbindung mit der ringförmigen Verbindung unter Bildung eines kettenförmigen Moleküls reagiert) relativ zu den Geschwindigkeiten der anschließenden Schritte in beiden Fällen sehr verschieden ist. Für Z = NCH₃ ist die erste Reaktion

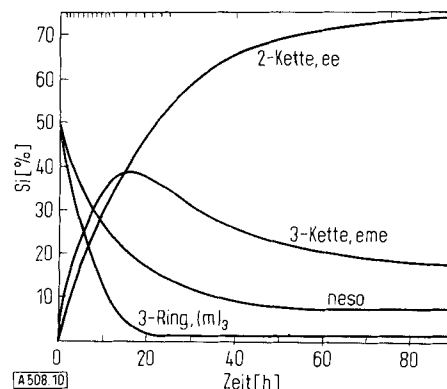


Abb. 10. Zeitliche Änderung der Verteilung der Siliciumatome auf verschiedene Moleküle bei der Äquilibration [35] eines Gemisches aus einem Mol Dichlordimethylsilan und 1/3 Mol Nonamethylcyclotrisilazan bei 120 °C. Die Markierungen an der oberen Abszisse kennzeichnen die Zeitabstände, innerhalb deren die Messungen vorgenommen wurden.

Ordinate: Siliciumgehalt der einzelnen Molekülarten [%].
Abszisse: Zeit [Stunden].

langsamer als die Folgereaktionen (in denen sich die *neso*- und Ketten-Verbindungen ins Gleichgewicht setzen). Dagegen ist bei $Z = O$ die erste Reaktion mindestens so schnell wie es die anschließenden sind.

Bei der Reaktion der Siloxane ($Z = O$)^[33] steht am Anfang die Umwandlung tetramerer Ringe in größere Ringe (octamer, dodecamer, usw.) oder in lange Ketten, die durch spurenhafte vorhandene Endgruppen (vielleicht Verunreinigungen) abgesättigt werden:

j (4-Ring) \rightarrow große Ringe oder lange Ketten

Das in Abb. 9 verhältnismäßig früh auftretende deutliche Maximum für Ketten mit fünf Baueinheiten zeigt, daß auch folgende Reaktion am Anfang stark ausgeprägt ist:

neso-Verbindung + 4-Ring \rightarrow 5-Kette

Die rasche Abnahme der langen Ketten oder großen Ringe, nachdem sie ein Maximum erreicht haben, ist wahrscheinlich auf die Reaktion

neso-Verbindung + große Ringe oder lange Ketten
 \rightarrow kürzere Ketten

zurückzuführen. Die anschließende Abnahme der Zahl der Ketten mit fünf Baueinheiten dürfte das Ergebnis mehrerer Reaktionen sein, z.B.:

5-Kette + *neso*-Verbindung \rightarrow 2 (3-Kette)

oder

5-Kette + 3 *neso*-Verbindung \rightarrow 4 (2-Kette)

Nach etwa fünfzehn Stunden (unter den Bedingungen der in Abb. 9 wiedergegebenen Reaktion) tauschen alle Moleküle Teile untereinander aus, so daß die theoretische Deutung der Kurven im rechten Teil der Abb. 9 zahlreiche Reaktionen zwischen sehr verschiedenen Molekülarten berücksichtigen muß, was auch für die Deutung des sich schließlich einstellenden dynamischen Gleichgewichtes gilt. Weitere Beispiele siehe^[36-40].

IV. Abschließende Bemerkungen

1. Zusammenfassung

Wir haben in dieser Arbeit versucht, die Bedeutung chemischer Gleichgewichte für die anorganische Strukturchemie nachzuweisen und zu zeigen, wie sich Art und Ausbeute der verschiedenen Moleküle quantitativ erfassen lassen. Da kinetisch kontrollierte Reaktionen in der organischen Chemie eine große Rolle spielen, und da die Chemie der Kohlenstoffverbindungen der am weitesten fortgeschrittene Zweig der allgemeinen und beschreibenden Chemie ist, hat man in der anorganischen

[36] D. Grant u. J. R. Van Wazer, J. Amer. chem. Soc. 86, 3012 (1964).

[37] M. D. Rausch u. J. R. Van Wazer, Inorg. Chem. 3, 761 (1964).

[38] H. K. Hofmeister u. J. R. Van Wazer, J. inorg. nucl. Chem. 26, 1209 (1964).

[39] N. E. Aubrey u. J. R. Van Wazer, J. Amer. chem. Soc. 86, 4380 (1964).

[40] K. Moedritzer u. J. R. Van Wazer, Inorg. Chem. 3, 943 (1964).

Chemie den Wert von Reaktionsmechanismen oft überbetont und dabei übersehen, wie nützlich thermodynamische Untersuchungen zur quantitativen Behandlung äquilibrierender Systeme sind. Wir haben hier in großen Zügen die allgemeinen Regeln beschrieben, mit deren Hilfe sich die in Verbindungsfamilien auftretenden Gleichgewichte unter Berücksichtigung kleiner Molekülbruchstücke beschreiben lassen, in der Hoffnung, daß der interessierte Leser Einzelheiten den Originalarbeiten entnehmen wird. Da heute schnell arbeitende Rechenmaschinen allenthalben zur Verfügung stehen, sollten die hier entwickelten Vorstellungen nicht nur für den physikalisch interessierten Anorganiker von Nutzen sein, sondern auch für denjenigen, der sich ausschließlich mit präparativen Arbeiten befaßt.

2. Zukünftige Entwicklungen

a) Theorie

Theorien über atomare Wechselwirkungen werden benötigt, um die Abweichungen von der statistischen Verteilung bei Gleichgewichten zwischen kettenförmigen Molekülen zu interpretieren. Auch die theoretischen Grundlagen der Ring-Ketten-Gleichgewichte und des zeitlichen Verlaufs der Gleichgewichtseinstellung in verschiedenen Systemen bedürfen weiterer Entwicklung. Die Vorstellungen vom Ordnungsgefüge innerhalb der Moleküle sollten sich so weit ausbauen lassen, daß sie eine Deutung derjenigen Eigenschaften gestatten, die man, wie zum Beispiel die Dichte, den Brechungsindex oder die magnetische Suszeptibilität, als atomar additiv bezeichnen könnte. Wir untersuchen außerdem an einigen Beispielen den Einfluß des nicht-idealen Verhaltens einer Lösung auf die Abweichungen der Gleichgewichte von einer statistischen Verteilung.

b) Analyse

Neue und bessere Methoden zur Analyse von Molekülen in Gemischen dürfen sicher in naher Zukunft erwartet werden. Mit Verbesserungen in der Feldkonstanz supraleitender Magnete sollten extrem hochauflösende NMR-Spektrometer verfügbar werden. Diese sollten es ermöglichen, Moleküle mit wesentlich größerer „Tiefenschärfe“ zu sehen. Außerdem sollten sich damit Proben NMR-spektroskopisch analysieren lassen, in denen chemisch interessante Kerne mit dem Spin 1/2 wie ^{13}C , ^{15}N , ^{29}Si , ^{77}Se , ^{111}Cd oder ^{113}Cd , ^{119}Sn , ^{125}Te , ^{195}Pt , ^{199}Hg und ^{207}Pb in natürlicher Häufigkeit enthalten sind. Mit höheren Feldstärken werden sich auch sehr viel schnellere Austauschvorgänge messen lassen, und man wird unverbreiterte Resonanzsignale unter Bedingungen beobachten können, die eine Deutung der Spektren heute noch durch Austausch oder Quadrupol-Verbreiterung schwierig oder gar unmöglich machen. Eine andere Möglichkeit zur Erhöhung der Zahl der NMR-spektroskopisch analysierbaren Elemente besteht in der Anreicherung magnetisch geeigneter Isotope, z.B. ^{29}Si , die nur eine geringe natürliche Häufigkeit haben.

Eingegangen am 9. Februar 1965 [A 508]