

Kraftkonstanten und Bindungsgrade von Stickstoffverbindungen

VON PROF. DR. J. GOUBEAU

LABORATORIUM FÜR ANORGANISCHE CHEMIE DER TECHNISCHEN HOCHSCHULE STUTTGART

Aus den Schwingungsspektren (IR- und Raman-Spektren) wurden für zahlreiche Stickstoffverbindungen die Kraftkonstanten und aus diesen die Bindungsgrade berechnet. Trägt man die maximalen Bindungsgrade stabiler Stickstoffverbindungen über der Summe der Paulingschen Elektronegativitäten der Bindungspartner auf, so ergibt sich für die Elemente der ersten und zweiten Achterperiode ein geschlossener Kurvenzug. Werden die Elementpaarungen der ersten und zweiten Achterperiode in einem Diagramm nach der Summe und Differenz der Elektronegativitäten dargestellt, so ergibt sich für Elemente, die Doppelbindungen eingehen können, ein geschlossenes Feld. Innerhalb dieses Feldes zeigen sich Gesetzmäßigkeiten hinsichtlich Polymerisations- und sonstiger Reaktionsfähigkeit der Mehrfachbindungen. – Auch die Bindungsgrade einiger Stickstoffverbindungen von Übergangselementen werden diskutiert. – In einem Anhang wird ein Überblick über den Stand der Methoden zur Kraftkonstanten-Berechnung gegeben.

A. Einleitung

In einer früheren Zusammenfassung^[1] konnten die Bedingungen für das Auftreten von Mehrfachbindungen (π -Bindungen) in drei Punkten zusammengefaßt werden:

1. Die beiden Atome, zwischen denen die Bindung besteht, müssen einen Elektronenmangel aufweisen.
2. Die Summe der Paulingschen Elektronegativitäten beider Bindungspartner muß mindestens 5 betragen.
3. Die Differenz der Paulingschen Elektronegativitäten beider Bindungspartner soll möglichst gering sein.

In den vergangenen Jahren haben wir uns bemüht, diese Bedingungen an weiteren Beispielen zu prüfen. Besonders notwendig schien uns, Punkt 3. genauer zu fassen. Eine Bestätigung für Punkt 2. erbrachten in jüngster Zeit Untersuchungen an Zinnverbindungen mit Hilfe des Mössbauer-Effekts. Herber und Stöckler^[2] konnten zeigen, daß die Isomerieverziehung proportional zur Summe der Elektronegativitäten aller Bindungspartner des Zinns ist.

Für unsere Untersuchungen wählten wir den Stickstoff, von dem sehr viele Verbindungen bekannt sind. Er bietet mit seiner hohen Elektronegativität 3,0 den Vorteil, daß er mit zahlreichen Elementen die Summe 5 der Elektronegativitäten erreicht. Im Gegensatz zu den Halogenen kann Stickstoff, ähnlich wie Sauerstoff, π -Bindungen ausbilden, ohne daß gleichzeitig hohe formale Ladungen auftreten. Die möglichen Stickstoffbindungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Bevorzugt sind Bindungen mit geringer formaler Ladung der beteiligten Atome (vgl. Tab. 1). Daneben spielen Bindungen mit formal positiver Ladung am Stickstoff eine gewisse Rolle, da infolge seiner hohen Elektronegativität die meisten seiner Bindungen polar sind, mit dem „negativen Ende“ beim Stickstoff. Dadurch wird die formal positive Ladung gewissermaßen kompensiert.

[1] J. Goubeau, Angew. Chem. 69, 77 (1957).

[2] R. H. Herber u. A. Stöckler, Chem. Engng. News 42, Nr. 28, 66 (1964).

Tabelle 1. Bindungsmöglichkeiten des Stickstoffs an einen Partner X.

Ammine	(-) (+) $X \leftrightarrow NH_3$
Amine, Amide	(-) (+) $X-NH_2 \leftrightarrow X \cdots NH_2$
Imine, Imide	(+) (-) (-) (+) $X-N-H \leftrightarrow X=NH \leftrightarrow X \equiv NH$
Nitride	(2+) (2-) (+) (-) $X \cdots N \leftrightarrow X \cdots N \leftrightarrow X \equiv N$

B. Ermittlung des Bindungsgrades

Die experimentelle Grundlage aller folgenden Diskussionen bilden die Schwingungsspektren (IR- und Raman-Spektren). Zur Ermittlung der Bindungsgrade müssen zunächst aus den Spektren die Kraftkonstanten berechnet werden. In diese Berechnungen geht die Geometrie des Moleküls und die Zuordnung der beobachteten Schwingungsfrequenzen zu den Grundschwingungen ein. Von Fadini, Sawodny und Ballein^[3] wurde ein neues Rechenverfahren angewendet. Es erlaubt, im Gegensatz zu den bisher üblichen Verfahren, die Kraftkonstanten und alle Wechselwirkungskonstanten direkt aus den gemessenen Frequenzen ohne Probieren zu berechnen^[4]. Die so berechneten Valenzkraftkonstanten, die hier ausschließlich diskutiert werden, bieten den Vorteil, daß sie nach einem einheitlichen Verfahren erhalten wurden und deshalb verglichen werden können. Abweichungen von mehr als 5% (in ungünstigen Fällen 10%) entsprechen echten Änderungen der Bindungsverhältnisse.

Zu einem allgemeinen Vergleich aller Kraftkonstanten benutzten wir zur Berechnung der Kraftkonstanten der Einfachbindung die von Siebert^[4,5] angegebene Regel, die sich bei solchen Vergleichen recht gut be-

[3] A. Fadini, Z. angew. Math. Mechan. 44, 506 (1964); W. Sawodny, A. Fadini u. R. Ballein, Spectrochim. Acta 21, 995 (1965).

[4] J. Goubeau, Angew. Chem. 73, 305 (1961).

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

währt hat. Nach den bisherigen Erfahrungen entsprechen die Siebertschen Werte der Einfachbindung bei sp^3 -Hybridisierung. Da Unterschiede in der Hybridisierung zu Schwankungen in der Kraftkonstante der Einfachbindung bis zu 50 % führen können, wird im folgenden eine empirische Korrektur angewendet^[1].

Mit diesen theoretischen Kraftkonstanten für die Einfachbindung lässt sich der Bindungsgrad ermitteln. Dabei wird angenommen, daß höhere Kraftkonstanten im wesentlichen durch π -Bindungen bedingt sind. Siebert hat zwei Formeln zur Berechnung des Bindungsgrades angegeben. Bis etwa zum Bindungsgrad 1,5 nimmt er eine Proportionalität zur Kraftkonstanten an; für höhere Bindungsgrade gilt eine bisher gut zutreffende empirische Formel (vgl. Abschn. H. III). Meistens wurde den Rechnungen einfache Proportionalität zugrundegelegt, auch bei höheren Bindungsgraden. Es besteht noch die Möglichkeit, auf Grund theoretischer Überlegungen für die Kraftkonstanten bestimmter Verbindungen die Bindungsgrade etwa der Einfachbindung und der Doppelbindung festzulegen und die übrigen Kraftkonstanten entsprechend einzurichten, wie dies in den Tabellen 3 und 5 (Spalte b_{II}) erfolgte.

C. Bindungsgrade der Bindungen des Stickstoffs mit Elementen der ersten Achterperiode

Die Bindungsverhältnisse der Elementskombinationen Stickstoff–Sauerstoff, Stickstoff–Stickstoff und Stickstoff–Kohlenstoff sind so gut bekannt, daß darauf nicht näher eingegangen werden muß. Es sei lediglich erwähnt, daß auch nach den Kraftkonstanten bei allen drei Elementkombinationen Bindungsgrade von 1 bis 3 auftreten.

Tabelle 3. Kraftkonstanten (f) und Bindungsgrade (b) der NB-Bindung verschiedener Bor-Stickstoff-Verbindungen ($X = \text{H}, \text{CH}_3, \text{F}, \text{Cl}; Y = \text{H}, \text{CH}_3$).

Summenformeln	Lit.	mesomere Grenzformen	f [mdyn/Å]	b_I	b_{II}
X_3BNY_3	[10]	$\text{X}_3\text{B} \leftarrow \text{NY}_3$	2,8	0,7	1,0
$(\text{O}_3\text{B}_3\text{NR}_2)_3$	[11]		4,0	1,0	1,3
$\text{B}(\text{NR}_2)_3$	[12]	$(\text{R}_2\text{N})_2\text{B} \leftarrow \text{NR}_2 \leftarrow (\text{R}_2\text{N})_2 \rightleftharpoons \text{BNR}_2$	6,0	1,5	1,7
$(\text{HBNNH})_3$	[13]		6,3	1,6	1,8
R_2BNCO	[3, 14]	$\text{R}_2\text{B} \leftarrow \text{N}=\text{C}=\text{O} \leftrightarrow \text{R}_2\text{B} \leftarrow \text{N}=\text{C}=\text{O}$	6,6	1,7	1,9
X_2BNY_2	[15]	$\text{X}_2\text{B} \leftarrow \text{NY}_2 \leftrightarrow \text{X}_2\text{B} \leftarrow \text{NY}_2$	7,0	1,8	2,0
$\text{BN}_2^{3\ominus}$	[16]	$[\text{N}=\text{B}=\text{N}]^{3\ominus}$	7,0	1,8	2,0
BN	[17]	$(-) (+)$ $\text{B}-\text{N} \leftrightarrow \text{B}-\text{N} \leftrightarrow \text{B} \equiv \text{N} $	8,3	2,1	2,3

I. Stickstoff-Fluor

Stickstofftrifluorid ist eine typische Verbindung, für welche nach der Summe der Elektronegativitäten Mehrfachbindungen möglich sind, die aber keinen Elektronenmangel (Elektronenlücke) hat (Postulat 1 in Abschn. A), so daß es nicht zu π -Bindungen kommt. Nun sind in den vergangenen Jahren NF_2 ^[6] und NF ^[7]

[6] F. A. Johnson u. C. B. Colquin, Inorg. Chem. 1, 431 (1962); M. D. Harmony u. R. J. Myers, J. chem. Physics 37, 636 (1962).

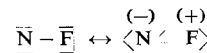
[7] M. E. Jacox u. D. E. Milligan, J. chem. Physics 40, 2457 (1964).

mit ihren Schwingungsspektren bekannt geworden. In beiden Verbindungen erreicht der Stickstoff kein Elektronenoktett (Elektronenmangel); Mehrfachbindungen sind somit möglich – in NF_2 maximal eine Dreielektronenbindung. Diese führt, verteilt auf zwei NF-Bindungen, zum maximalen Bindungsgrad 1,25, während im NF der maximale Bindungsgrad 2,0 denkbar ist.

Tabelle 2. Kraftkonstanten (f) und Bindungsgrade (b) der NF-Bindung in verschiedenen Stickstoff-fluoriden.

	NF_3	NF_2	NF
$f_{\text{exp.}}$ [mdyn/Å]	4,38	4,85	5,90 [7]
$f_{\text{ber.}}$ (für Einfachbindung) [mdyn/Å]	4,26	4,05 [8]	3,87 [8]
b	1,03	1,20	4,05 [8]
			1,45 [8a]

Experimentelle Kraftkonstanten und Bindungsgrade nehmen gleichsinnig zu und bestätigen damit die Bedeutung des Elektronenmangels an einem Partner für das Auftreten von Mehrfachbindungen. Im NF_2 liegt der Bindungsgrad in der Nähe des theoretisch möglichen, im NF liegt er wesentlich darunter. Dies entspricht allen Beobachtungen an Fluorverbindungen: Die im Falle einer vollständigen Doppelbindung auftretende positive Ladung am Fluor wirkt der Bildung einer π -Bindung entgegen:



II. Stickstoff-Bor

Die wesentlichen Ergebnisse für diese Elementpaarung in bezug auf Kraftkonstanten und Bindungsgrade sind in Tabelle 3 zusammengestellt^[9], mit den Bindungsver-

[8] Der Wert für die σ -Einfachbindung ist in solchen Fällen ein Zwischenwert, da sich die Zahl der freien Elektronenpaare beim Übergang von der Einfach- zur Doppelbindung ändert. Für NF erhält man zwei Werte (3,87 und 4,05).

[8a] Die Bindungsgrade wurden mit einer einfachen Mittelung festgelegt. In diesem Falle liegen die extremen Bindungsgrade bei 1,39 und 1,52.

[9] Vgl. J. Goubeau, Advances Chem. Ser. 42, 87 (1964). In jüngster Zeit haben H. Nöth, G. Schmid und Y. Chung (IUPAC-Kongreß, Wien 1964) in der Anlagerungsverbindung von $\text{B}(\text{NR}_2)_3 \cdot \text{TiCl}_4$ ein weiteres Beispiel gefunden für eine BN-Bindung mit hohem Bindungsgrad. Da jedoch noch keine Kraftkonstantenberechnung vorliegt, konnte es nicht in Tabelle 3 aufgenommen werden.

hältnissen und Mesomeriemöglichkeiten der einzelnen Verbindungen. Die Bindungsgrade b_1 sind auf den Siebertschen Wert für die Einfachbindung ($f = 3,9 \text{ mdyn}/\text{\AA}$) bezogen. Für die Bindungsgrade b_{II} wurde angenommen, daß in Verbindungen vom Typ X_3BNY_3 eine Einfachbindung vorliegt und in $\text{BN}_2^{3\ominus}$ eine Doppelbindung. Für dazwischenliegende Bindungsgrade wird Proportionalität zu den Kraftkonstanten angenommen. Die Unterschiede zwischen b_1 und b_{II} von etwa 0,2 Bindungsgraden sind für die weitere Diskussion von untergeordneter Bedeutung. Für Vergleiche sind die b_1 -Werte geeignet. Damit ergibt sich für die Elementkombination Stickstoff-Bor ein maximaler Bindungsgrad 1,8 für bei Zimmertemperatur beständige Verbindungen.

III. Stickstoff-Beryllium

Auch an Berylliumverbindungen lagern sich Ammoniak und Amine an^[18]. Durch Reaktion von Berylliumalkylen mit Aminen wurden substituierte Berylliumamide dargestellt^[19], die nicht durch HCl-Abspaltung aus Anlagerungsverbindungen vom Typ $\text{BeCl}_2 \cdot 2\text{HN}(\text{CH}_3)_3$ zu erhalten waren^[20]. Diese Berylliumamide sind – im Gegensatz zu den Borverbindungen – nur polymer bekannt.

Für die Berechnung von Kraftkonstanten kommen neben dem Spektrum von Beryllium-di[bis(trimethylsilyl)]-amid^[21] nur die Spektren der Anlagerungsverbindungen von Ammoniak, Dimethyl- und Trimethylamin an Berylliumchlorid und -bromid in Frage^[21]. Im ersten Fall errechnet sich für die BeN-Bindung $f = 2,96 \text{ mdyn}/\text{\AA}$, für die anderen Fälle aus den antisymmetrischen Schwingungen der BeN_2 -Gruppe ($600\text{--}785 \text{ cm}^{-1}$) 1,2 bis $1,4 \text{ mdyn}/\text{\AA}$. Bei einem Wert für die Einfachbindung nach Siebert von $3,1 \text{ mdyn}/\text{\AA}$ ergeben sich Bindungsgrade von 0,95 bzw. 0,39 bis 0,45. Da auch die Berylliumamide polymer sind, dürften auch bei diesen keine wesentlich höheren Kraftkonstanten zu erwarten sein. Zur Zeit gibt es in der Stickstoff-Beryllium-Chemie keinen Anhaltspunkt für einen höheren Bindungsgrad.

- [10] J. R. L. Amster u. R. C. Taylor, Spectrochim. Acta 20, 1487 (1964); J. Goubeau u. W. Sawodny, Z. physik. Chem. N.F. 44, 227 (1965).
- [11] J. Goubeau u. H. Keller, Z. anorg. allg. Chem. 272, 303 (1953).
- [12] H.-J. Becher, Z. anorg. allg. Chem. 287, 283 (1956).
- [13] B. L. Crawford u. J. T. Edsall, J. chem. Physics 7, 223 (1939); H. Watanabe, M. Narisada, T. Nakagawa u. M. Kubo, Spectrochim. Acta 16, 78 (1960).
- [14] J. Goubeau u. H. Gräbner, Chem. Ber. 93, 1379 (1960).
- [15] J. Goubeau u. H.-J. Becher, Z. anorg. allg. Chem. 268, 133 (1952).
- [16] J. Goubeau u. W. Anselment, Z. anorg. allg. Chem. 310, 248 (1961).
- [17] A. E. Douglas u. G. Herzberg, Canad. J. Res., Sect. A 18, 179 (1940).
- [18] U.a. R. Fricke u. F. Röbke, Z. anorg. allg. Chem. 170, 25 (1928).
- [19] Vgl. u.a. G. E. Coates u. F. Glocking, J. chem. Soc. (London) 1954, 22.
- [20] N. Th. Rakintzis, Dissertation, Technische Hochschule Stuttgart, 1957.
- [21] Ch. Forker, Dissertation, Technische Hochschule Stuttgart, 1964; H. Bürger, Ch. Forker u. J. Goubeau, Mh. Chem. 96, 597 (1965).

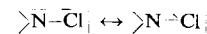
IV. Stickstoff-Lithium

An einfachen Verbindungen stehen LiNH_2 , LiNH und Li_3N zur Verfügung. Von diesen ist jeweils nur eine sehr breite IR-Bande bei 403, 465 bzw. 430 cm^{-1} vermessen worden, die einer antisymmetrischen Schwingung zuzuordnen ist^[22]. Die daraus berechneten Kraftkonstanten 0,44, 0,61 und $0,55 \text{ mdyn}/\text{\AA}$ sind wahrscheinlich zu hoch. Bei einem theoretischen Wert der Einfachbindung von $2,3 \text{ mdyn}/\text{\AA}$ ergibt sich ein mittlerer Bindungsgrad für die LiN-Bindung von 0,23.

D. Bindungsgrade von Bindungen des Stickstoffs mit Elementen der zweiten Achterperiode

I. Stickstoff-Chlor

Bei den Elementen der zweiten Achterperiode müssen d-Elektronen berücksichtigt werden. Dies bedeutet, daß auch bei vorhandenem Elektronenoktett noch Elektronenmangel herrscht und daher etwa im Gegensatz zu NF_3 im NCl_3 Doppelbindungen möglich sind, entsprechend:



In Tabelle 4 ist das experimentelle Material über NCl -Bindungen zusammengestellt. Beim Chlorstickstoff er-

Tabelle 4. Kraftkonstanten und Bindungsgrade von Chlor-Stickstoff-Verbindungen [*].

	$f \text{ [mdyn}/\text{\AA}]$	b	Lit.
H_2NCl	3,1	1,26	[23]
HNCI_2	3,0	1,21	[23]
NCl_3	2,5–3,0	1,04–1,21	[23, 24]
NCl	4,0	1,72	[7]
$\text{NClO}_3^{2\ominus}$	8,9	2,2	[25]

geben sich verschiedene Kraftkonstanten, je nach dem Winkel $\text{Cl}-\text{N}-\text{Cl}$. Der niedrige Wert entspricht einem Tetraederwinkel, der höhere Wert einem Winkel von nicht ganz 120° . Leider ist die Geometrie der Moleköl nicht genau bekannt. Die Bindungsgrade für Chloramin und Dichloramin beweisen die wegen der d-Bahnen theoretisch möglichen π -Bindungen. Diese tragen auch dazu bei, daß Chlor das negative Ende des NCl -Dipols bildet^[26]. Im NCl ist ein hoher Bindungsgrad zu beobachten; er liegt höher als im NF , wahrscheinlich infolge des geringeren Elektronegativitätsunterschieds der Partner. Im $\text{NClO}_3^{2\ominus}$ ergibt sich die höchste Kraftkonstante für NCl -Bindungen, $f = 8,9 \text{ mdyn}/\text{\AA}$, die über der für eine Doppelbindung liegt.

[22] L. Dorn, Dissertation, Technische Hochschule, Stuttgart 1964.

[*] Nach Siebert ergibt sich für eine sp^3 -Einfachbindung $f = 4,0 \text{ mdyn}/\text{\AA}$.

[23] G. M. Moore u. R. Badger, J. Amer. chem. Soc. 74, 6076 (1952).

[24] E. Allenstein, Dissertation, Technische Hochschule Stuttgart, 1953.

[25] E. Kilcioglu, Diplomarbeit, Technische Hochschule Stuttgart, 1965; gemeinsam mit E. Jacob.

[26] E. Allenstein, Z. anorg. allg. Chem. 308, 3 (1961).

II. Stickstoff-Schwefel

Über die Kraftkonstanten von Schwefel-Stickstoff-Bindungen liegen zuverlässige Daten vor. Einige charakteristische Beispiele sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Tabelle 5. Kraftkonstanten und Bindungsgrade der NS-Bindung in Schwefel-Stickstoff-Verbindungen.

	f [mdyn/Å]	b _I	b _{II}	Lit.
(CH ₃) ₂ NSO ₃	3,0	0,8	0,8	[27]
H ₃ NSO ₃	3,1	0,8	0,8	[28]
(CH ₃) ₂ N ₂ CH ₃	3,1	1,2	1,1	[29]
H ₃ CN(SCH ₃) ₂	4,3	1,5	1,3	[29]
(H ₃ CN) ₂ S	8,1	2,5	1,9	[30]
HNSO	8,3	2,6	2,0	[31]
NSF	10,7	3,4	3,0	[32]
NSF ₃	12,5	3,4	3,0	[32]

Mit Hilfe des Siebertschen Einfachbindungsvermögens $f = 3,7 \text{ mdyn}/\text{\AA}$, unter Berücksichtigung der Hybridisierung und einfacher Proportionalität, ergeben sich Bindungsgrade zwischen 0,8 und 3,4. Da sich bei einfacher Proportionalität von Kraftkonstanten und Bindungsgraden Werte über 3 ergäben, die nicht möglich sind, ist es zweckmäßiger, für NSF₃ einen Bindungsgrad von 3,0 und für HNSO einen Bindungsgrad von 2,0 anzunehmen und darauf zu beziehen (b_{II}). Die korrigierte Siebert-Formel zur Berechnung der Bindungsgrade liefert in diesen Fällen 2,70 bzw. 2,20. Die aus den Bindungsgraden geschlossenen Doppel- und Dreifachbindungen werden voll aus dem chemischen Verhalten dieser Stoffe bestätigt.

III. Stickstoff-Phosphor

Aus der Phosphor-Stickstoff-Chemie sind nur wenige charakteristische Beispiele ausgewählt, um zu demonstrieren, in welchem Bereich Kraftkonstanten der PN-Bindungen liegen können. Um Extrema zu berücksichtigen, wurde auch die aus dem Bandenspektrum abgeleitete Kraftkonstante der monomeren PN-Moleköl aufgenommen, die nur bei hohen Temperaturen im gasförmigen Zustand auftritt. Sieht man von diesem Wert ab, dann schwanken für normale, bei Zimmertemperatur beständige Verbindungen die Bindungsgrade von 0,8 bis 2,0. Zu den Kraftkonstanten von [Cl₃PNPCl₃][⊕]^[*] ist zu bemerken, daß hier der P—N—P-Winkel nicht bekannt ist, von dem die Kraftkonstanten sehr stark abhängen:

[27] F. Watari, Z. anorg. allg. Chem. 332, 322 (1964).

[28] H. Siebert, Z. anorg. allg. Chem. 292, 167 (1957); J. Nakagawa, S. Mizushima, A. J. Saraceno, T. J. Lave u. J. V. Quagliano, Spectrochim. Acta 12, 239 (1958) (von uns berechnet).
[29] W. Bubeck, Dissertation, Technische Hochschule Stuttgart, 1962.

[30] B. v. Cramon, Staatsexamensarbeit, Technische Hochschule Stuttgart, 1958; F. Räuchle, Diplomarbeit, Technische Hochschule Stuttgart, 1962.

[31] H. Richert u. O. Glemser, Angew. Chem. 72, 585 (1960).

[32] H. Richert u. O. Glemser, Z. anorg. allg. Chem. 307, 328 (1961).

[*] Freundlicherweise von Frau Prof. Dr. M. Becke-Goehring^[34], Heidelberg, zur Verfügung gestellt.

Winkel	120°	140°	160°	180°
f [mdyn/Å]	6,2	6,9	7,8	9,1

Tabelle 6. Kraftkonstanten und Bindungsgrade der NP-Bindung von Phosphor-Stickstoff-Verbindungen [**].

	f [mdyn/Å]	b	Lit.
H ₃ NPO ₃ [⊖]	3,1	0,8	[35]
(CH ₃) ₂ NPCl ₂	3,5	1,3	[36]
(N ⁺ PCl ₂) ₃	4,2	1,2	[37]
H ₂ NPO ₃ [⊖]	4,3	1,2	[35]
H ⁺ N ⁺ P(CH ₃) ₃	6,1	1,7	[38]
[N ⁺ (PCl ₃) ₂] [⊕]	6,9	2,0	
NP	10,6	3,4	[39]

Auf Grund von Berechnungen^[33] scheint uns der Winkel 140° am wahrscheinlichsten; er bedingt die höchste uns bekannte Kraftkonstante ($f = 6,9$). Anzufügen ist, daß PN-Verbindungen, bei denen hohe Bindungsgrade zu erwarten sind, wie RNPCl₃, RNPF₃, NPCl₂ und NPF₂, bei Normaltemperatur nicht mehr als monomer, sondern nur noch als polymer bekannt sind.

IV. Stickstoff-Silicium

Auch bei den Silicium-Stickstoff-Bindungen spielt der Valenzwinkel am Stickstoff eine wesentliche Rolle für die Berechnung der Kraftkonstanten, weshalb die von einzelnen Autoren ermittelten Werte voneinander abweichen.

Tabelle 7. Kraftkonstanten und Bindungsgrade von Silicium-Stickstoff-Bindungen.

	f [mdyn/Å]	b	Lit.
Einfachbindung	3,3		Siebert
HN(Si(CH ₃) ₃) ₂ ; 140°	3,5	1,1	[40]
HN(SiCl ₃) ₂ ; 140°	4,0	1,2	[41]
N(SiH ₃) ₃	4,1	1,2	[42]
N[Si(CH ₃) ₃] ₂ [⊖] ; 160°	4,2	1,3	[43]
NSi	7,3	2,2	[44]

Sieht man von dem nur bei hohen Temperaturen beständigen SiN ab, so ergibt sich für bei Normaltemperatur beständige Silicium-Stickstoff-Verbindungen der

[**] Nach Siebert ergibt sich für eine sp³-Einfachbindung $f = 3,5$.

[33] R. Baumgärtner, W. Sawodny u. J. Goubeau, Z. anorg. allg. Chem. 340, 246 (1965).

[34] M. Becke-Goehring u. W. Lehr, Z. anorg. allg. Chem. 327, 128 (1964).

[35] E. Steger, Z. anorg. allg. Chem. 309, 304 (1961).

[36] N. Lönhoff, Dissertation, Technische Hochschule Stuttgart, 1964.

[37] J. v. Iriborne u. D. G. de Kowalewski, J. chem. Physics 20, 346 (1952).

[38] R. Appel, persönliche Mitteilung (von uns berechnet).

[39] J. Curry, L. Herzberg u. G. Herzberg, Z. Physik 86, 348 (1933).

[40] U.a. H. Kriegsmann, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 61, 1088 (1957).

[41] G. Gudmundsson, Dissertation, Technische Hochschule Stuttgart, 1964.

[42] E. A. V. Ebsworth, J. R. Holl, M. J. Mackilon, D. C. McKean, N. Sheppard u. L. A. Woodward, Spectrochim. Acta 13, 202 (1958); H. Kriegsmann u. W. Förster, Z. anorg. allg. Chem. 298, 212 (1959).

[43] H. Bürger, W. Sawodny u. U. Wannagat, unveröffentlicht.

[44] F. A. Jenkins u. H. de Laszlo, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 122, 103 (1929).

maximale Bindungsgrad 1,3. Den in der Literatur^[45] angegebenen Maximalwert, $f = 4,8$ mdyn/Å, für die Si–N-Kraftkonstante im $S=C=N-SiH_3$ haben wir nicht in Tabelle 7 aufgenommen, da wir bei einer Neuberechnung einen wesentlich niedrigeren Wert fanden. Aber selbst für diesen bisher höchsten Wert würde sich ein Bindungsgrad von nur 1,45 ergeben. Verbindungen vom Typ $>Si=NR$, die beim Schwefel und Phosphor noch monomer existieren, sind beim Silicium nur polymer bekannt. Als Maximalwert für die Bindungsordnung nehmen wir 1,3 an, wobei es nicht ausgeschlossen ist, daß noch Verbindungen mit etwas höherem Bindungsgrad gefunden werden.

V. Stickstoff-Aluminium

Hier wie bei den folgenden Elementkombinationen sind auswertbare Spektren ziemlich selten. Man erhält sie noch am ehesten von Anlagerungsverbindungen des Ammoniaks oder der Amine an Aluminiumverbindungen^[10, 46] sowie von Aluminiumnitrid^[22]. Die berechneten Kraftkonstanten schwanken von 1,9 bis 2,5 mdyn/Å. Daraus ergeben sich Bindungsgrade von 0,6 bis 0,8, für eine Kraftkonstante der Einfachbindung nach Siebert Bindungsgrade von 3,0.

VI. Stickstoff-Magnesium (Natrium)

Es liegen IR-Spektren für Mg_3N_2 , $Mg(NH_2)_2$ und $NaNH_2$ vor^[22]. Die also nur aus antisymmetrischen Schwingungen nach dem Zweimassen-Modell berechneten Kraftkonstanten für MgN , $f = 1,33$ und 2,00, sowie für NaN , $f = 0,53$, sind somit sicher obere Grenzwerte. Die sich ergebenden Bindungsgrade, für MgN $b = 0,47$ und 0,70 und für NaN $b = 0,21$, sind mit dem starken polaren Anteil dieser Bindungen vereinbar.

In Abbildung 1 sind die für die Stickstoffverbindungen der ersten und zweiten Achterperiode ermittelten Bindungsgrade über den Summen der Elektronegativitäten der Bindungspartner (Element + Stickstoff) aufgetragen. Die Kurven der maximalen Bindungsgrade decken sich für beide Perioden weitgehend. Alle Elementpaarungen

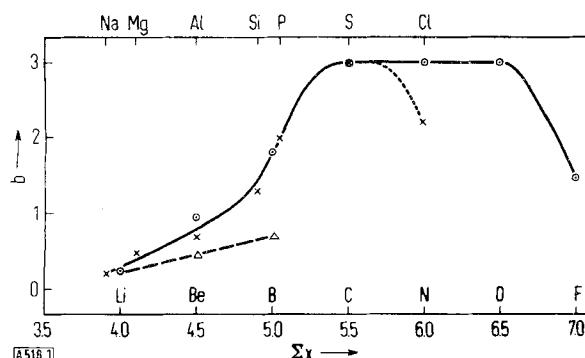


Abb. 1. Maximale Bindungsgrade der Bindungen des Stickstoffs mit den Elementen der ersten (○) und zweiten Achterperiode (×) sowie in Anlagerungsverbindungen (Δ) in Abhängigkeit von der Summe Σx der Paulingschen Elektronegativitäten der Partner. Die ausgezogene Kurve kennzeichnet den maximalen Bindungsgrad.

[45] K. Sathianandan u. J. C. Margrave, J. molecular Spectroscopy 10, 442 (1963).

[46] H. Roszinski, R. Dautel u. W. Zeil, Z. physik. Chem. N.F. 36, 26 (1961).

mit einer Summe der Elektronegativitäten über 5,0 können Doppelbindungen ausbilden, mit Ausnahme des Fluors. Der Abfall über Bor, Beryllium, Lithium, oder über Silicium, Aluminium, Magnesium, Natrium ist durch das Unterschreiten von $\Sigma x = 5$ bedingt und erfolgt rasch bis zum Wert $b = 1$ bei ca. $\Sigma x = 4,5$, um mit weiter fallendem Σx unter 1 zu sinken. Diese Werte von $b < 1$ sind auf die zunehmende Polarität der Bindungen mit fallendem Σx zurückzuführen^[3]. Der Bindungsgrad 0,72 der Bor- bzw. 0,42 der Beryllium-Anlagerungsverbindungen mit „Einfachbindungen“ ordnet sich gut in diese Reihe ein. Die Übereinstimmung beider Perioden darf als eine Bestätigung der zweiten Bedingung (siehe Abschn. A) angesehen werden.

E. Bindungsgrade von Bindungen des Stickstoffs mit Elementen höherer Perioden einschließlich Übergangselementen

Für NBr ^[7] ergibt sich ein Bindungsgrad 1,7; NBr verhält sich also analog dem NCl . Die Verbindung $RN=Se=O$ konnte monomer nicht gefaßt werden, und auch ihr Dimeres, wahrscheinlich ein Vierring, erwies sich nur unter $-10^\circ C$ als stabil^[47]; bei höherer Temperatur polymerisiert es weiter. Demnach ist die Stabilität einer $RN=Se$ -Bindung geringer als die einer analogen $RN=S$ -Bindung. Eine Überschlagsrechnung gab für den angenommenen Vierring für die NSe -Bindung $f = 3,4$ und $b = 1,3$.

Nach den wenigen experimentellen Ergebnissen bereiten die Übergangselemente Schwierigkeiten, einerseits wegen der Berechnung des Bindungsgrades der Einfachbindung, da bei der Bindung Elektronen verschiedener Schalen beansprucht werden, zum anderen sind die Elektronegativitäten nur ungenau bekannt.

In Tabelle 8 sind Kraftkonstanten und Bindungsgrade für Stickstoffverbindungen von Übergangselementen zusammengestellt. Für keines der Elemente liegen aus-

Tabelle 8. Elektronegativitäten (x), Valenzschwingsungs-Wellenzahlen ($\tilde{\nu}$ [cm $^{-1}$]), Kraftkonstanten (f) und Bindungsgrade (b) für die Bindung des Stickstoffs mit Übergangselementen.

	Lit.	x		$\tilde{\nu}$ [cm $^{-1}$]	f nach Siebert	$f_{exp.}$	b
$(ClTiN)_n$	[48]	1,6	406		3,2	1,1	0,3
Cl_3TiN_3	[48]		565			2,0–3,1	0,6–1,0
Cl_4VN_3	[49]	1,8	555		3,7	2,0–3,1	0,5–0,8
Cl_2OVN_3	[48]		560			2,0–3,1	0,5–0,8
VN	[22]		615			2,5	0,7
Cl_3VNCI	[49]			1110		8,0	2,2
$Cl_2W(NH)_2$	[50]	1,9	475		3,6	1,8	0,5
$F_2W(NH)_2$	[50]		470			2,1	0,6
			530				
$[Cl_2W(NH)_3]Na_2$	[50]		715		4,8		1,3
			815				
Cl_3WN	[49]			1073		8,8	2,4
Cl_4MoN_3	[49]	2,0	552		3,8	2,2–3,7	0,6–1,0
Cl_3MoN	[49]			1045		7,9	2,2
ClO_2CrN_3	[48]	2,1	495		4,1	1,6–2,5	0,4–0,6
CrN	[22]		565			2,1	0,5
$Cl_3ReNR\cdot PR_2R'$	[51]	2,1	780		3,8	4,9	1,3
$O_3ReN^{2\ominus}$	[52]			1025		8,0	2,1
O_3OsN^{\ominus}	[53]	2,2		1023		8,0	2,1
$Cl_5OsN^{2\ominus}$	[53]			1084		9,0	2,4

[47] J. Goubeau u. U. Weser, Z. anorg. allg. Chem. 319, 276 (1963).

führliche Untersuchungen vor. Für die Azide müssen Kraftkonstantenbereiche angegeben werden, da die Azidgruppe vereinfacht als Massenpunkt angenommen wurde. Der niedrige Wert gilt für die Masse 14, der höhere für die Masse \approx 30. Mit den wahrscheinlicheren höheren Kraftkonstanten ergeben sich Bindungsgrade zwischen 0,6 und 1,0, die den Erwartungen entsprechen. Trägt man die Maximalwerte der Bindungsgrade von Ti, V, Mo, W, Re und Os, für die Rechnungen an verschiedenen Bindungstypen vorliegen, wie üblich über der Summe der Elektronegativität auf (Abb. 2), so ordnen sich Titan, Rhenium und Osmium gut in den allgemeinen Kurvenzug ein. Dagegen liegen Molybdän und vor allem Wolfram und Vanadin in ihren Chlornitriden mit Bindungsgraden 2 und höher über dem allgemeinen Kurvenzug. Das Vanadin zeigt auch in den Sauerstoffverbindungen eine ähnliche Ausnahmestellung.

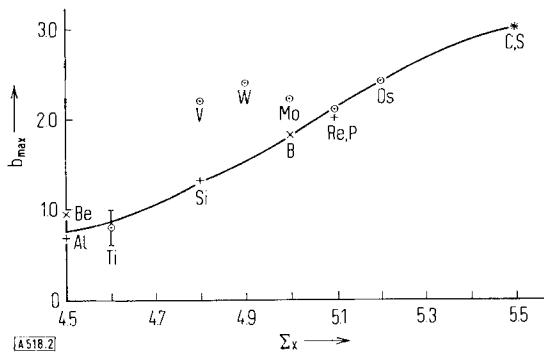


Abb. 2. Vergleich der maximalen Bindungsgrade (b_{\max}) der Bindungen des Stickstoffs mit Haupt- und Nebengruppenelementen in Abhängigkeit von der Summe der Paulingschen Elektronegativitäten.

Es ist noch nicht zu entscheiden, ob sich die Übergangsmetallverbindungen anders verhalten, oder ob die Werte der Kraftkonstanten für die Einfachbindung oder die angenommenen Werte für die Elektronegativitäten^[*] zu korrigieren sind. Eine genaue Kenntnis der Hybridisierung kann vielleicht weiterhelfen.

F. Vergleich mit Elementkombinationen ohne Stickstoff

Für diesen Vergleich empfiehlt sich eine Darstellung nach Abbildung 3 (Summe gegen Differenz der Elektronegativitäten), der Übersichtlichkeit wegen zunächst nur für alle Elementkombinationen der ersten Achter-

[48] K. Dehnische, Habilitationsarbeit, Technische Hochschule Stuttgart, 1964.

[49] J. Strähle, Dissertation, Technische Hochschule Stuttgart, 1964.

[50] M. Schober, Dissertation, Technische Hochschule Stuttgart, 1964.

[51] J. Chatt u. G. A. Rowe, J. chem. Soc. (London) 1962, 4019.

[52] G. Wilkinson, Inorganic Syntheses VI, 169.

[53] J. Lewis u. G. Wilkinson, J. inorg. nuclear Chem. 6, 12 (1958); L. A. Woodward u. J. A. Creighton, Trans. Faraday Soc. 56, 1266 (1960); U. Hübner, Staatsexamensarbeit, Technische Hochschule Stuttgart, 1962.

[*] Die Elektronegativitätswerte dieser Elemente differieren in der Literatur um 0,1 bis 0,2 eV. Wir haben einen Mittelwert genommen. Bei Annahme der höchsten Literaturwerte würden die Punkte für V, W und Mo näher an die Kurve der Hauptgruppenelemente heranrücken.

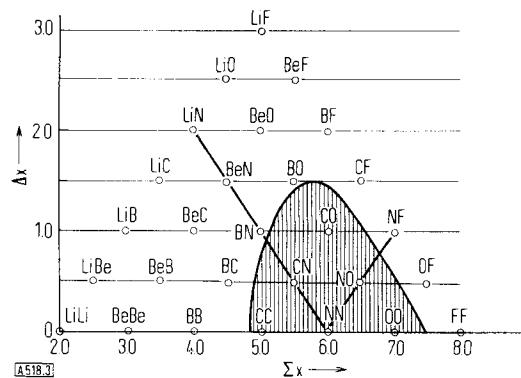


Abb. 3. Zur Kombination von Elementen der ersten Achterperiode. Aufgetragen ist die Summe gegen die Differenz der Elektronegativitäten der Partner. (Im schraffierten Gebiet treten bei Normaltemperatur stabile Verbindungen mit Bindungsgraden von 2 und höher auf).

periode. An den Ecken des Dreiecks sind die drei Bindungsarten in reiner Form vertreten.

Das Gebiet, in dem Doppelbindungen ($b \geq 2,0$) bei Normaltemperatur in stabilen Verbindungen auftreten, ist schrafft. Die Grenze nach rechts oben ist gegeben durch den geforderten Elektronenmangel (siehe Abschn. A), die Grenze nach links oben durch den Elektronegativitätsunterschied, also die Polarität der Bindungen, die Grenze nach links durch die Summe der Elektronegativitäten.

In Abbildung 4 sind nach dem System der Abbildung 3 sämtliche Elementkombinationen der ersten und zweiten Achterperiode eingetragen, unter Beschränkung auf das interessante Gebiet von $\Sigma x = 4,5$ bis 7,0 und $\Delta x = 0$ bis 2,0. Die meisten Elementpaarungen, die innerhalb der für die erste Achterperiode gezogenen Grenze (schraffiertes Gebiet) liegen, können ebenfalls den Bindungsgrad 2 erreichen. Ausnahmen machen die Kombinationen von Phosphor, Schwefel und Kohlenstoff mit Chlor; hier ist wegen der polaren Bindungen (Halogeneffekt) keine Doppelbindung möglich. Eine weitere Ausnahme ist die Kombination Schwefel-Schwefel; sie ist jedoch eindeutig ein Grenzfall, denn bei 800 °C liegen S₂-Moleküle mit Doppelbindung

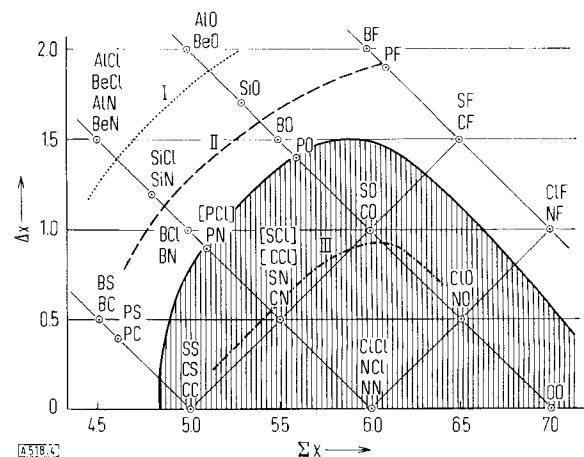


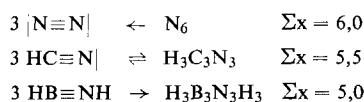
Abb. 4. Zur Kombination von Elementen der ersten und zweiten Achterperiode. Im schraffierten Bereich finden sich die Elementpaare, die bei Normaltemperatur stabile Verbindungen mit dem Bindungsgrad 2 oder höher liefern können.

Die Kurven I, II und III bedeuten: Bindungsgrad ≈ 1 , bzw. $\approx 1,5$, bzw. ≈ 3 .

vor [54]. Dieses Beispiel zeigt, daß die Benutzung der Elektronegativitätswerte nach *Pauling* – wie erwartet – nur zu einer groben Näherung dienen kann.

G. Folgerungen

Die bisherigen Betrachtungen – vielleicht ein Spiel mit Zahlen – beinhalten doch eine für den Chemiker interessante Aussage über die Stabilität oder Reaktionsfähigkeit von Mehrfachbindungen. Dies läßt sich am Verhalten der folgenden drei Elementkombinationen nochmals demonstrieren (vgl. Abb. 1)



Beim Stickstoff mit einer Summe der Elektronegativitäten $\Sigma x = 6,0$ ist die Dreifachbindung so stabil, daß ein Polymeres unbekannt ist. Beim HCN mit $\Sigma x = 5,5$ kennt man die monomere, aber ebenso polymere Formen. Beim HBNH beträgt die Summe der Elektronegativitäten $\Sigma x = 5,0$; hier ist nur noch die polymere Verbindung bekannt. Übertragen auf Abbildung 4 bedeutet dies, daß rechts unten Elementkombinationen mit sehr stabilen, wenig polymerisationsfähigen Mehrfachbindungen stehen. Nach links oben, gegen die eingezeichnete Doppelbindungsgrenze zu, nimmt die Stabilität der Mehrfachbindungen ab und die Polymerisationstendenz zu. Das ist das Gebiet der Kohlenstoff-, Phosphor- und Borverbindungen, die in der Chemie der Polymeren vorherrschen. Eine ähnliche Folge bilden die Elementpaarungen NO, CO, BO, sowie ClO, SO, PO.

Noch in anderer Weise zeigt sich die Zunahme der Polymerisationstendenz mit abnehmender Summe der Elektronegativitäten der Partner. Das NO^\ominus mit 10 Valenzelektronen neigt nicht zur Polymerisation. Im NO mit 11 Elektronen – die Elektronegativität Σx der Gruppe NO ist sicher erniedrigt gegenüber NO^\ominus – tritt Dimerisierung bei tiefer Temperatur im flüssigen Zustand ein. Das NO^\ominus mit 12 Elektronen, das sich bei der Reaktion von NO mit Alkalimetallen in flüssigem Ammoniak bildet, ist nur dimer bekannt [55]. Dies zeigt, daß der Platz eines Elementpaars im System (Abbildung 4) nicht fest ist, sondern sich je nach Bindungsart und weiteren Bindungspartnern verschiebt. Die Polymerisationsfähigkeit ist auch für C=S bekannt und konnte durch die fluorid-katalysierte Polymerisation von F_2CS weiter bestätigt werden [56].

Interessante Fälle sind noch jenseits der Grenzlinie für Doppelbindungen – die bei Kombinationen von Elementen mit geringen Elektronegativitätsunterschieden noch nicht genau festliegt – zu erwarten. Hier sind aus Abbildung 4 besonders die Paare P/C und P/S zu nennen, für deren Reaktivität man sich schon interessiert hat, deren spektroskopisches Verhalten aber noch wenig untersucht ist.

[54] R. Maeder, Helv. physica Acta 21, 411 (1948).

[55] J. Goubeau u. K. Laitenberger, Z. anorg. allg. Chem. 320, 78 (1963); K. Laitenberger, Dissertation, Technische Hochschule Stuttgart, 1964.

[56] C. Walter, US-Pat. 3032537 (1962).

H. Anhang

Über die Berechnung von Kraftkonstanten und Bindungsgraden

(von Dr. W. Sawodny)

I. Zur Ableitung der Schwingungsgleichung [57–59]

Für die theoretische Behandlung der Molekülschwingungen kann man annehmen, daß die Atome durch Massenpunkte und die zwischen ihnen wirksamen Kräfte durch gewichtslose Federn beschrieben werden können, wodurch das Problem auf ein mechanisches System gekoppelter Oszillatoren zurückgeführt wird. Es wird weiterhin vorausgesetzt, daß bei sehr geringer Auslenkung der Massenpunkte aus der Ruhelage die Schwingungen harmonisch erfolgen, d.h. daß in diesem Bereich die Potentialkurve durch eine Parabel angenähert werden kann. Die kinetische Energie T und die potentielle Energie V des schwingenden Systems kann durch die Gleichungen

$$2T = \sum_{ij} b_{ij} \dot{q}_i \dot{q}_j = \dot{\mathbf{q}}' \cdot \mathbf{B} \cdot \dot{\mathbf{q}} \quad (b_{ij} = b_{ji}) \quad (1a)$$

und

$$2V = \sum_{ij} f_{ij} q_i q_j = \mathbf{q}' \cdot \mathbf{F} \cdot \mathbf{q} \quad (f_{ij} = f_{ji}) \quad (1b)$$

beschrieben werden, wobei \mathbf{q} die Auslenkung der Massenpunkte aus der Ruhelage ist. Die Koeffizienten f_{ij} der potentiellen Energie werden als Kraftkonstanten bezeichnet und stellen ein Maß für die Festigkeit der Federn, also für die Größe der zwischen den Atomen wirksamen Kräfte dar. Für hinreichend kleine Auslenkungen und Geschwindigkeiten kann man die Koeffizienten b_{ij} und f_{ij} als unabhängig von q_i ansetzen.

Durch Einsetzen der Ausdrücke (1a) und (1b) in den Energiesatz

$$T + V = \text{const.} \quad (2)$$

erhält man

$$\frac{1}{2} (\dot{\mathbf{q}}' \mathbf{B} \dot{\mathbf{q}} + \mathbf{q}' \mathbf{F} \mathbf{q}) = \text{const.}, \quad (3)$$

woraus sich durch Differenzieren nach der Zeit die Bewegungsgleichungen

$$\ddot{\mathbf{B}}\dot{\mathbf{q}} + \mathbf{F}\mathbf{q} = 0 \quad (4)$$

ergeben.

Eine mögliche Lösung ist

$$\mathbf{q} = \mathbf{a} \sin \omega t; \quad \ddot{\mathbf{q}} = -\omega^2 \mathbf{a} \sin \omega t = -\omega^2 \mathbf{q}. \quad (5)$$

Durch Einsetzen von Gl. (5) in Gl. (4) folgt ein System linearer algebraischer Gleichungen

$$(\mathbf{F} - \lambda \mathbf{B})\mathbf{q} = 0; \quad \lambda = \omega^2. \quad (6)$$

Dieses hat nur bei bestimmten Werten von λ nicht verschwindende Lösungen für \mathbf{q} . Die „Eigenwerte“ λ hängen über $\lambda = 4\pi^2 c^2 v^2$ mit den Wellenzahlen der Grundschwingungen des Moleküls zusammen und erfüllen die Säkulargleichung

$$\det(\mathbf{F} - \lambda \mathbf{B}) = 0. \quad (7a)$$

Zur mathematischen Behandlung ist es günstig, $\mathbf{G} = \mathbf{B}^{-1}$ einzuführen, wodurch man

$$\det(\mathbf{G} \cdot \mathbf{F} - \mathbf{E}\lambda) = 0 \quad (\mathbf{E} = \text{Einheitsmatrix}) \quad (7b)$$

erhält.

[57] R. Zurmühl: Matrizen. Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1961.

[58] E. B. Wilson jr., J. C. Decius u. P. C. Cross: Molecular Vibrations. McGraw-Hill, New York 1955.

[59] J. M. Mills in M. Davies: Infrared Spectroscopy and Molecular Structure. Elsevier, London 1963.

Die Determinante enthält neben den aus den Schwingungsspektren zu entnehmenden Eigenwerten λ , d.h. Grundschwingungen, in der Matrix G die Massen, Winkel und Abstände der das Molekül bildenden Atome, während die Matrix F aus den gesuchten Kraftkonstanten besteht^[*].

Die Ableitung der Säkulargleichung (7b) ist unabhängig von der Wahl der Koordinaten für die Auslenkung der Massenpunkte aus der Ruhelage, so lange diese die Bedingungen (1a) und (1b) erfüllen. Dagegen werden die Werte der Koeffizienten b_{ij} und f_{ij} durch die gewählten Koordinaten bestimmt. Man verwendet im allgemeinen keine kartesischen Koordinaten, sondern Lineartransformationen von ihnen.

Am gebräuchlichsten sind die inneren Valenzkoordinaten. Sie umfassen nur noch die inneren Schwingungen, aber nicht mehr die Translationen und Rotationen des Gesamt moleküls, die ja die Frequenz 0 besitzen, und beschreiben die Bewegungen der Atome so, daß sich entweder die Bindungs länge oder der Winkel zwischen den Bindungen ändert. Auf diese Weise erhalten die Kraftkonstanten einen durchschau baren physikalischen Sinn: Die Diagonalelemente der F -Matrix sind die Valenz- und Deformationskonstanten, die Nichtdiagonalglieder die Wechselwirkungskonstanten zwischen diesen. Man nennt dies das Modell des allgemeinen Valenzkraftfeld-Modells (General Valence Force Field = GVFF).

Der Rechenaufwand bei der Behandlung der Schwingungs probleme nimmt mit steigender Ordnung der Determinante (7b) stark zu. Eine Möglichkeit zur Reduzierung wird durch die Molekülsymmetrie gegeben. Die Grundschwingungen eines Moleküls verteilen sich innerhalb einer Symmetrieklasse auf verschiedene Schwingungsrassen. Man kann Linearkombinationen der inneren Koordinaten finden, die den Symmetrieeigenschaften der Grundschwingungen entsprechen, die sogenannten „Symmetriekoordinaten“. Die Säkular determinante des Gesamt moleküls zerfällt dann in mehrere kleinere Determinanten, deren Ordnung durch die Anzahl der Grundschwingungen pro Schwingungsrasse bestimmt wird und die getrennt gelöst werden können.

Vor allem bei vielatomigen und niedrigsymmetrischen Molekülen ist es aber trotzdem nicht möglich, die Rechnungen mit einfachen Mitteln (Tischrechenmaschine) zu bewältigen. Man bedient sich deshalb heute fast ausschließlich elektronischer Rechenanlagen, um das Schwingungsproblem zu behandeln^[60].

II. Zur Lösung der Säkulargleichung

Die Gleichung (7b) ist in der Matrizenmathematik als charakteristische Gleichung der Eigenwertaufgabe bekannt und kann mit Hilfe verschiedener Methoden nach den Eigenwerten λ aufgelöst werden^[57]. Diese Art der Rechnung setzt die Kenntnis der Kraftkonstanten voraus und kann dazu dienen, durch Übernahme von Konstanten aus ähnlich gebauten Verbindungen für ein bestimmtes Molekül die Zuordnung der Grundschwingungen festzulegen^[61]. Im allge-

[*] Ist nur eine Normalschwingung vorhanden, so reduziert sich die Determinante auf eine einzige Gleichung

$$g f - \lambda = 0,$$

die z. B. für ein zweiatomiges Molekül nach Umformung als

$$4\pi^2 v^2 = f \cdot \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)$$

geschrieben werden kann.

[60] D. E. Mann, T. Shimanouchi, J. H. Meal u. L. Fano, J. chem. Physics 27, 43 (1957); J. Overend u. J. R. Scherer, ibid. 32, 1289 (1960); T. Shimanouchi u. I. Suzuki, ibid. 42, 296 (1965); J. Aldous u. I. M. Mills, Spectrochim. Acta 18, 1073 (1962); D. A. Long, R. B. Gravenor u. M. Woodger, ibid. 19, 937 (1963); E. W. Schmid, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 64, 533 (1960); D. Papousek u. J. Pliva, Collect. czechoslov. Chem. Commun. 28, 755 (1963).

[61] Siehe z. B. H.-J. Becher, W. Sawodny, H. Nöth u. W. Meister, Z. anorg. allg. Chem. 314, 226 (1962); H.-J. Becher, ibid. 271, 243 (1953).

meinen tritt aber die umgekehrte Problemstellung auf: Bei gegebener Schwingungszuordnung werden die Koeffizienten der F -Matrix gesucht. Führt man die Ableitung der Gleichung (7b) den Vorschriften des vorhergehenden Abschnitts gemäß durch, so steht man vor der grundsätzlichen Schwierigkeit, daß für jede Schwingungsrasse bei n gegebenen Eigenwerten und symmetrischer F -Matrix $n(n+1)/2$ Kraftkonstanten des GVFF zu berechnen sind, so daß für $n > 1$ das Gleichungssystem nicht genügend bestimmt ist.

Man kann nun versuchen, weitere Bestimmungsgleichungen durch zusätzliche experimentelle Daten zu erhalten, oder die Zahl der zu ermittelnden Kraftkonstanten durch Annahme vereinfachter Kraftfelder auf n herabzusetzen. Daneben gibt es auch Möglichkeiten, mathematische Näherungsverfahren anzuwenden.

1. Zusätzliche Daten

Eine zusätzliche Information liefern die Grundschwingungen isotopen-substituierter Moleküle. Man sieht das Kraftfeld als unabhängig von den Massen an, d.h. die F -Matrix wird durch Isotopen-Substitution des Moleküls nicht geändert. Dagegen ergeben sich eine neue G -Matrix und andere Grundschwingungen. Dadurch erhält man also weitere Bestimmungsgleichungen für die Kraftkonstanten. Allerdings muß die Massenänderung groß genug sein, da sich sonst die zusätzlichen Gleichungen so wenig von den ursprünglichen unterscheiden, daß die Unbestimmtheit der F -Matrix erhalten bleibt^[62]; außerdem fallen bei Abnahme der Frequenzverschiebungen auch die eventuellen Meßfehler immer stärker ins Gewicht. Deshalb ist für die Berechnung von Kraftkonstanten der Ersatz von Wasserstoff durch Deuterium am günstigsten, jedoch spielt hier wegen der kleinen Masse die Anharmonizität eine nicht zu vernachlässigende Rolle, die zusätzliche Unsicherheiten mit sich bringt. Daneben existieren eine Reihe von Isotopenregeln, z.B. die Produktregel von Teller und Redlich^[63], die von den Kraftkonstanten unabhängige Beziehungen darstellen und somit die Zahl der zur Bestimmung der F -Matrix zur Verfügung stehenden unabhängigen Gleichungen einschränken.

Schwingungs-Rotations-Wechselwirkungskonstanten können ebenfalls zur Ermittlung der Kraftkonstanten herangezogen werden. So zeigen sowohl die Zentrifugal-Dehnungskonstanten D_J , D_{KJ} , D_K ^[64] wie auch die Coriolis-Kopplungskonstanten ζ_i ^[65] eine Abhängigkeit von der F -Matrix, die zwar in beiden Fällen komplizierter Natur ist, aber mit Erfolg benutzt werden kann.

Es sei noch erwähnt, daß auch Beziehungen zwischen den mittleren Schwingungsamplituden, die aus Messungen der Elektronenbeugung erhalten werden können, und der F -Matrix^[66], sowie zwischen dieser und den Intensitäten der Raman- und IR-Banden^[67] bestehen. Jedoch sind die Bestimmungsmethoden der Größen bisher meist nicht genau genug, um diese Daten in der Kraftkonstantenberechnung verwenden zu können.

Leider sind solche zusätzliche Daten nur für wenige und meist einfach gebaute Moleküle bekannt. Außerdem kann es vorkommen, daß man trotz der Einbeziehung dieser Größen keine eindeutige Lösung für die Konstanten des GVFF erhält. Man ist dann auf die Anwendung vereinfachter Potentialfelder angewiesen.

[62] Siehe z. B. J. L. Duncan, J. molecular Spectroscopy 13, 338 (1964); L. Beckmann, L. Gutjahr u. R. Mecke, Spectrochim. Acta 21, 141 (1965).

[63] O. Redlich, Z. physik. Chem. B 28, 371 (1935).

[64] D. Kivelson u. E. B. Wilson jr., J. chem. Physics 21, 1229 (1953).

[65] J. H. Meal u. S. R. Polo, J. chem. Physics 24, 1126 (1956).

[66] S. J. Cyvin, Acta chem. scand. 14, 959 (1960).

[67] B. L. Crawford, J. chem. Physics 20, 977 (1952); G. W. Chantry u. L. A. Woodward, Trans. Faraday Soc. 56, 1110 (1960).

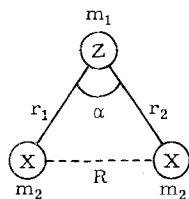
2. Vereinfachte Potentialfunktionen

Um die Zahl der Kraftkonstanten zu reduzieren, können gewisse Annahmen über die Beziehungen der Konstanten untereinander oder über ihre Größe gemacht werden. Eine Möglichkeit besteht darin, einen Teil der Konstanten von anderen Molekülen zu übernehmen. Besonders gute Übertragbarkeit zeigen die mit dem Urey-Bradley-Feld (s. nächste Spalte) erhaltenen Größen^[68]. Das Verfahren ist aber problematisch, wenn man die durch die veränderte Umgebung verursachten Bindungsänderungen untersuchen will.

Die Vereinfachung von Potentialfunktionen wird am besten an einem Beispiel verdeutlicht. Ein symmetrisch gewinkeltes Dreimassen-Modell ZX_2 der Symmetrie C_{2v} besitzt 3 Grundschwingungen, zwei in der Rasse A_1 und eine in der Rasse B_1 . Die potentielle Energie ergibt gemäß Gleichung (1):

$$2V = f_r(\Delta r_1^2 + \Delta r_2^2) + 2 f_{rr} \Delta r_1 \Delta r_2 + f_\alpha \Delta \alpha^2 + 2 f_{r\alpha} (\Delta r_1 \alpha + \Delta r_2 \alpha)$$

Das GVFF enthält also 4 zu bestimmende Konstanten.



Es können zwei grundsätzliche vereinfachende Annahmen getroffen werden. Man kann etwa annehmen, daß alle Wechselwirkungskonstanten vernachlässigbar klein sind, so daß sie Null gesetzt werden können. Die Potentialfunktion enthält dann nur noch zwei Konstanten:

$$2V = f_r(\Delta r_1^2 + \Delta r_2^2) + f_\alpha \Delta \alpha^2.$$

Diesen Ansatz nennt man das einfache Valenzkraftfeld (Simple Valence Force Field = SVFF). Die zweite Möglichkeit besteht in der Annahme, daß die potentielle Energie eine rein quadratische Funktion aller Kernabstände ist, d. h. daß die auf ein Atom wirkende Kraft die Summe der Anziehungs- und Abstoßungskräfte aller anderen Atome ist, die entlang der Kernverbindungslien auftreten und nur vom Abstand abhängen. Dieses Ionen-Modell nennt man das einfache Zentralkraftfeld (Simple Central Force Field = SCFF) und die potentielle Energie hat die Form:

$$2V = f_r(\Delta r_1^2 + \Delta r_2^2) + f_R \Delta R^2.$$

Man hat also sowohl die Deformationskonstante wie auch die Kopplungsglieder durch die Wechselwirkung zwischen den nicht gebundenen Atomen X ausgedrückt. Bei linearen und planaren Molekülen ist dieser Ansatz unzureichend, da für Schwingungen aus der Ebene heraus die Frequenz Null erhalten würde. Bei manchen Molekülmustern, z. B. beim Tetraeder ZX_4 , müssen neben den quadratischen auch lineare Glieder der potentiellen Energie berücksichtigt werden, d. h. die Ruhelage wird durch ein Gleichgewicht zwischen anziehenden und abstoßenden Kräften beschrieben.

Sowohl beim SVFF wie auch beim SCFF ist das System überbestimmt. In unserem Beispiel stehen drei Grundschatungen zur Verfügung, um zwei Kraftkonstanten zu ermitteln. Man kann die dritte Gleichung benutzen, um das Ergebnis zu prüfen. Dabei stellt sich heraus, daß beide Ansätze im allgemeinen zu großen Vereinfachungen enthalten^[69], d. h. es ist nicht möglich, alle Kopplungskonstanten zu vernachlässigen. Meistens ist bei Molekülen, bei denen die Masse des

[68] Siehe z. B. J. Overend u. J. R. Scherer, J. chem. Physics 32, 1296, 1720 (1960); 33, 446 (1960); 34, 547 (1961).

[69] G. Herzberg: Molecular Spectra and Molecular Structure. Vol. II, Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules. Van Nostrand Comp., Toronto 1951.

Zentralatoms gegenüber den Ligandenmassen groß ist (schwache Kopplung), das SVFF die bessere Näherung, während bei Molekülen mit leichtem Zentralatom und schweren Liganden (starke Kopplung) das SCFF bessere Übereinstimmung liefert.

Um die Ergebnisse günstiger zu gestalten, kann man nun so viele zusätzliche Wechselwirkungsglieder einführen, daß die Zahl der zu berechnenden Kraftkonstanten und der zur Verfügung stehenden Grundschatungen gleich groß wird. Mit solchen modifizierten Modellen wurden bisher die meisten Kraftkonstanten berechnet. Eine Möglichkeit besteht darin, daß man so viele Kopplungsglieder des GVFF ins SVFF hineinnimmt, daß die erwähnte Bedingung erfüllt ist (modifiziertes Valenzkraftfeld MVFF). Die Auswahl der so berücksichtigten Wechselwirkungsglieder ist zwar willkürlich, kann aber oft von der Erfahrung her getroffen werden. In vielen Fällen nimmt man alle Wechselwirkungen zwischen gleichartigen inneren Koordinaten auf, weil dies den Vorzug hat, daß bei der Ableitung der Schwingungsgleichung mit Symmetriekoordinaten die F-Matrix Diagonalform behält. Beim gewinkelten ZX_2 -Molekül hat die potentielle Energie dann die Form

$$2V = f_r(\Delta r_1^2 + \Delta r_2^2) + f_{rr} \Delta r_1 \Delta r_2 + f_\alpha \Delta \alpha^2$$

Ein Modell, das aus einer Kombination von SVFF und SCFF hervorgeht, heißt nach den Autoren, die diesen Vorschlag zum erstenmal machten^[70], Urey-Bradley-Feld (UBFF). Es enthält die Valenz- und Deformationskonstanten des SVFF, während alle Kopplungen durch Kräfte zwischen nicht gebundenen Atomen beschrieben werden:

$$2V = f_r(\Delta r_1^2 + \Delta r_2^2) + f_\alpha \Delta \alpha^2 + f_R \Delta R^2.$$

Die mit diesem Ansatz erhaltenen Valenz- und Deformationskonstanten sind meist wesentlich kleiner als die mit Valenzkraftfeldern erhaltenen, dagegen weisen die van-der-Waals-Glieder mitunter ziemlich hohe Werte auf. Die Übertragbarkeit der Kraftkonstanten ist, wie oben bereits erwähnt, oft gut, jedoch gibt es auch Fälle, bei denen das UBFF für sinnvolle Lösungen weiter modifiziert werden muß^[71]. Um besser mit auf anderem Wege erhaltenen Kraftkonstanten vergleichen zu können, benutzt man das UBFF oft zur Berechnung des Potentials mit Symmetriekoordinaten, transformiert dann aber die erhaltenen Konstanten in solche des Valenzkraftfeldes.

Es wurden auch Versuche unternommen, vom bindungstheoretischen Standpunkt aus Aussagen über die Art der Kopplung zu machen und zu vereinfachten Potentialfunktionen zu gelangen. So wurde die Hybridisierungsänderung während der Schwingung von Heath und Linnett^[72] benutzt, um ein Kraftfeld zu entwickeln (Orbital Valence Force Field = OVFF). Bei einer Bewegung der Atome aus der Ruhelage, die einer Winkeländerung entspricht, wird die Überlappung der Elektronenwolken vermindert. Für gewisse Deformationsschwingungen besteht die Möglichkeit, daß die Elektronenbahnen am Zentralatom dieser Bewegung folgen, entweder indem eine partielle Rotation des Systems stattfindet, oder indem eine Rehybridisierung unter Änderung des s- bzw. p-Anteils eintritt. Man erhält so eine neue Definition der Deformationskonstanten. Da die Kopplungskräfte durch Wechselwirkungen der nicht gebundenen Atome beschrieben werden, ähnelt das OVFF dem UBFF. Aus der Rehybridisierung am Zentralatom kann aber auch eine andere Definition der Valenz-Winkel-Wechselwirkung abgeleitet werden. Nimmt nämlich der s-Anteil der Elektronenbahn zu, so wird die betreffende Bindung verkürzt, während durch erhöhte p-Anteile eine Verlängerung bewirkt wird. Diese Beziehungen werden in einem Modell von Mills^[73] (Hybrid

[70] H. C. Urey u. C. H. Bradley, Physic. Rev. 38, 1969 (1931).

[71] T. Schimanouchi, Pure appl. Chem. 7, 131 (1963).

[72] D. F. Heath u. J. W. Linnett, Trans. Faraday Soc. 44, 873 (1948); J. W. Linnett u. P. J. Wheatley, Trans. Faraday Soc. 45, 33 (1949).

[73] I. M. Mills, Spectrochim. Acta 19, 1585 (1963).

Orbital Force Field = HOFF) benutzt und liefern gute Kraftkonstanten-Werte^[74], sind aber vorerst nur auf Moleküle anwendbar, bei denen keine d-Bahnen an der Bindung beteiligt sind. Ein ähnliches Modell, aber in komplizierterer Form, wurde von King für NH₃ entwickelt (Hybrid Bond Force Field HBFF)^[75].

Beachtung verdient auch ein Versuch, die Wechselwirkungen eines π -Elektronensystems zur Herstellung von Beziehungen zwischen den Kraftkonstanten des GVFF zu benutzen; für Ni(CO)₄ konnte dadurch die Zahl der zu bestimmenden Konstanten von 17 auf 10 reduziert werden (π -Bond Interaction Valence Force Field = π -IVFF)^[76].

3. Mathematische Lösungsverfahren

Es gibt auch Möglichkeiten, die durch die gegenüber den experimentellen Daten zu große Zahl von Kraftkonstanten verursachte Unbestimmtheit der Lösungen der Säkulargleichung (7b) durch mathematische Approximationsmethoden zu bewältigen. Bei dem einen Verfahren wird das Matrixprodukt $\mathbf{A} = \mathbf{G} \cdot \mathbf{F}$ auf die Jacobische Normalform reduziert, d.h. die Determinante $|\mathbf{A}|$ besteht nur noch aus dem Produkt der Diagonalelemente. Der die Grundschwingung v_k enthaltende Eigenwert λ_k wird als charakteristisch für die Koordinate q_k aber als korrigiert für die Wechselwirkung mit dem Rest des Moleküls angesehen. Die Grundschwingungen werden der Größe nach angeordnet und in dieser Reihenfolge sukzessive abgespalten, so daß die Kraftkonstanten $f_{ij}(i > j)$ nur von den Eigenwerten λ_i bis λ_n abhängig sind^[78].

In letzter Zeit wurde ein Verfahren beschrieben, welches das Cayley-Hamiltonsche Theorem benutzt^[3]. Dieses liefert für die $n(n+1)/2$ -Kraftkonstanten ebensoviele Gleichungen, die aber voneinander abhängig sind. Durch systematische Verstimmung der Gleichungen und Benutzung einer Näherungslösung kann aber die Abhängigkeit aufgehoben werden. In der Praxis geht man von völlig ungekoppelten Schwingungen als 1. Näherung aus. Für diesen Fall kann aus der diagonalen \mathbf{G} -Matrix eine — ebenfalls diagonale — \mathbf{F} -Matrix eindeutig bestimmt werden. Von dieser ausgehend kann nun durch schrittweisen Aufbau der diagonalen zur bekannten vollständigen \mathbf{G} -Matrix iterativ eine alle Kopplungsglieder enthaltende \mathbf{F} -Matrix ermittelt werden.

In den Tabellen 9a und 9b werden für einige einfache Moleküle Berechnungen nach verschiedenen Kraftfeldern zusammengestellt. Um die Ergebnisse zu diskutieren, muß noch kurz auf den Begriff der Kopplung eingegangen werden. Wir benutzten dazu wieder das Beispiel des dreiatomigen gewinkelten Moleküls. Ist die Zentralmasse m_z gegenüber den Ligandenmassen m_x groß, so bleibt sie bei den Schwingungen fast in Ruhe.



Die Schwingungen sind dann fast reine Valenz- oder Deformationsschwingungen, da keine Kopplung über die Zentralmasse hinweg stattfindet. Tritt nun der umgekehrte Fall

Tabelle 9a. Nach verschiedenen Potentialansätzen berechnete Kraftkonstanten für tetraedrische Moleküle ZX₄.

Verb.	Methode	f_r	f_{rr}	$f_{r\alpha} - f_{r\alpha}$	$F_{22}(E)$	$F_{44}(F_2)$
CH ₄	OVFF	4,95	—	—	0,441	0,434
	UBFF (V) ^[*]	4,944	0,051	0,036	0,436	0,436
	MVFF	5,37	—	—	0,420	0,420
	Fadini	5,391	0,151	0,008	0,486	0,460
	GVFF (Rot.-Konst.; Isotop.)	5,050	0,036	0,142	0,469	0,430
CF ₄	OVFF	4,35	0,6 (F)	—	—	0,844
	UBFF	3,75 (K)	1,35 (F)	-0,3 (F')	0,15 (H)	0,5 (x)
	UBFF (V)	6,15	1,00	0,50	0,62	1,331
	MVFF (I)	9,15	—	1,13	0,71	0,71
	MVFF (II)	6,72	0,81	—	0,71	—
	Fadini	6,876	0,788	0,567	0,710	1,014
	GVFF (Isotop.)	6,25	0,99	0,90	0,70	1,12
CCl ₄	GVFF (Rot.-Konst.)	6,97	0,75	0,59	0,71	1,01
	UBFF	1,76 (K)	0,656 (F)	-0,097 (F')	0,08 (H)	0,26 (x)
	UBFF (V)	2,98	0,45	0,24	0,33	0,46
	Fadini	3,288	0,370	0,458	0,317	0,417
SiH ₄	GVFF (El.-beugg.)	3,59	0,24	0,36	0,32	0,38
	GVFF (Ra-Int.)	3,157	0,415	0,406	0,34	0,420
	MVFF	2,77	—	—	0,207	0,207
	UBFF	—	—	—	—	—
SiF ₄	UBFF (V)	2,743	0,034	0,021	0,190	0,225
	Fadini	2,764	0,023	0	0,188	0,231
	GVFF (Isotop.)	2,769	0,027	0,016	0,188	0,231
	OVFF	5,9	0,15 (F)	—	0,56	—
SiCl ₄	UBFF	5,4 (K)	0,43 (F)	-0,31 (F')	0,02 (H)	0,3 (x)
	UBFF (V)	5,95	0,39	0,26	0,26	0,50
	MVFF	5,94	0,41	—	0,268	0,468
	Fadini	6,400	0,254	0,168	0,268	0,454
	GVFF (Rot.-Konst.)	6,16	0,33	0,03	0,27	0,47
	GVFF (Isotop.)	6,57	0,21	0,19	0,26	0,44
	MVFF	2,75	0,33	—	0,158	0,258
Fadini	3,077	0,232	0,100	0,157	0,236	—
	GVFF (Ra-Int.)	3,124	0,213	0,110	0,082	0,235

[74] J. Aldous u. I. M. Mills, Spectrochim. Acta 19, 1567 (1963); J. L. Duncan, ibid. 20, 1807 (1964).

[75] W. T. King, J. chem. Physics 36, 165 (1962).

[76] L. H. Jones, J. molecular Spectroscopy 5, 133 (1960).

[77] P. Torkington, J. chem. Physics 17, 1026 (1949).

[77a] T. Shimanouchi, I. Nakagawa, J. Hiraishi u. M. Ishii, J. molecular Spectroscopy 19, 78 (1966).

[78] R. R. Hart, Developments appl. Spectroscopy 4, 171 (1965).

[*] Im UBFF haben die Kraftkonstanten folgende Bedeutung:

K = Bindungskraftkonstante

F = Konstante für die Wechselwirkung nicht gebundener Atome

F' = lineares Glied der Wechselwirkung nicht gebundener Atome

H = Deformationskonstante

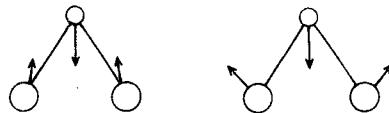
x = innere Spannungskonstante.

UBFF(V) bedeutet aus UBFF umgerechnete Kraftkonstanten des Valenzkraftfeldes.

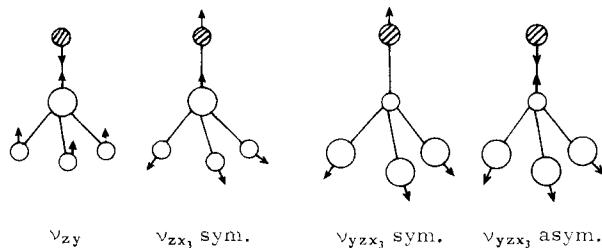
Tabelle 9b. Nach verschiedenen Potentialansätzen berechnete Kraftkonstanten für gewinkelte symmetrische ZX₂-Moleküle.

Verb.	Methode	f _r	f _{rr}	f _{rα}	f _α
H ₂ O	UBFF	8,437	-0,118	-	0,751
	MVFF	8,250 (K)	0,083 (F)	0,407 (F')	0,984 (H)
	Torkington	8,330	-0,225	0,104	0,772
	Fadini	8,422	-0,132	0	0,745
	GVFF (Isotop.)	8,454	-0,100	0,234	0,761
ClO ₂	UBFF	7,150 (K)	-0,441 (F)	0,014 (F')	0,823 (H)
	MVFF (I)	7,16	-	0,18	0,63
	MVFF (II)	6,78	-0,22	-	0,635
	Torkington	7,144	0,724	0,328	0,778
	Fadini	6,815	-0,164	0,022	0,618
SO ₂	GVFF (Rot.-Konst. u. Isotop.)	7,018	-0,170	0,006	0,651
	UBFF	10,09 (K)	0,21 (F)	0,31 (F')	0,993 (H)
O ₃	MVFF	9,86	-0,12	-	0,81
	Torkington	10,172	0,290	0,452	0,796
	Fadini	9,887	-0,108	0,044	0,808
	GVFF (Isotop.)	10,02	0,03	0,20	0,793
	GVFF (Rot.-Konst.)	10,006	0,024	0,189	0,793
NO ₂	MVFF	4,64	0,703	-	1,696
	Torkington	6,338	2,160	0,964	1,131
	Fadini	5,624	1,440	0,297	1,308
F ₂ O	GVFF (Rot.-Konst.)	5,701	1,523	0,332	1,285
	UBFF	8,46 (K)	3,03 (F)	-	0,395 (H)
	MVFF	10,022	1,652	-	1,036
	Torkington	10,818	2,210	0,851	0,870
	Fadini	10,111	1,741	0,068	1,021
F ₂ O	GVFF (Isotop.)	10,406	2,024	0,535	1,097
	MVFF	3,08	-	-0,14	1,13
	Torkington	5,320	-0,252	0,680	0,788
	Fadini	3,964	0,862	0,163	0,715
	GVFF (Rot.-Konst.)	3,950	0,806	0,137	0,724

ein ($m_z < m_x$), so schwingt hauptsächlich die Zentralmasse, wobei wegen ihrer gleichartigen Bewegung Kopplung zwischen den beiden Normalschwingungen auftritt.



Die Schwingungen sind nun zwar keine reinen Valenz- und Deformationsschwingungen mehr, jedoch bleibt immer noch eine gewisse Charakteristik erhalten: die kleinere Frequenz hat mehr Deformations- und die höhere mehr Valenzcharakter. Dagegen kann bei stark gekoppelten Valenzschwingungen vollständige Mischung eintreten. Wenn beispielsweise in einem Tetraedermolekül YZX₃ die Massen im Verhältnis $m_z < m_x \approx m_y$ stehen, dann kann man die symmetrischen Valenzschwingungen nicht mehr als ν_{zy} und ν_{zx_3} sym. beschreiben; statt dessen tritt eine Gleich- und Gegentaktschwingung ν_{yzx_3} auf.



Neben dieser Massenkopplung spielt auch noch die Schwingungsenergie eine Rolle. Ein Beispiel dafür ist das NO₂-Molekül. Hier ist zwar $m_z < m_x$, aber die Energiedifferenz zwischen der Valenzfrequenz der NO-Anderthalbfach-Bindung und der Deformationsfrequenz ist so groß, daß nur eine geringe gegenseitige Beeinflussung möglich ist.

Schwache Kopplung bedeutet nicht, daß die Kopplungskonstante sehr klein sein muß. Sowohl bei H₂O und CH₄ wie auch bei NO₂ werden bei Berechnungen nach dem GVFF durchaus nicht zu vernachlässigende Werte für $f_{r\alpha}$ gefunden.

Aber man kann die Kopplungskonstante über einen großen Bereich variieren, ohne wesentlich abweichende Werte für die Valenz- und Deformationskraftkonstanten zu erhalten. Je mehr die Kopplung zunimmt, um so empfindlicher reagiert das System auf Änderungen der Wechselwirkungskonstanten. Es ist deshalb nicht verwunderlich, daß bei stärker gekoppelten Schwingungen das MVFF schlechte Ergebnisse liefert. Oft können damit in solchen Fällen überhaupt keine reellen Lösungen mehr erhalten werden, wie z. B. bei F₂O, Cl₂O, CF₄, CCl₄. Es nutzt dann auch nichts, etwa zugunsten der Valenz-Deformations-Kopplung die Konstante f_{rr} wegzulassen, da ihr Wert im allgemeinen ebenfalls nicht zu vernachlässigen ist (z. B. bei CF₄).

Dagegen liefert das UBFF für solche gekoppelten Systeme bessere Näherungen, versagt aber bei schwach gekoppelten Schwingungen. Während die für CF₄ und CCl₄ erhaltenen Konstanten nach Transformation in Valenzkoordinaten gute Übereinstimmung ergeben, muß das UBFF modifiziert werden, um zu vernünftigen Werten beim CH₄ zu kommen. Auch für die Si-Verbindungen müssen zusätzliche Wechselwirkungskonstanten berücksichtigt werden; das gleiche ist für Moleküle mit Resonanz, z. B. NO₂, der Fall^[71]. Solche modifizierte UBFF (MUBFF) liefern zwar gute Ergebnisse, enthalten dann aber meist mehr Konstanten als Schwingungsfrequenzen zur Verfügung stehenden^[77a].

Die Kraftkonstanten, die mit dem OVFF erhalten werden, sind denen des UBFF sehr ähnlich. Einen wesentlichen Fortschritt bringt dagegen das HOFF. Für Tetraedermoleküle ZX₄ liefert es zwar ebenfalls mehr Konstanten als Schwingungsfrequenzen, so daß es gegenüber dem GVFF keine Vereinfachung bringt, für Moleküle des Typs YZX₃ konnte aber gezeigt werden^[74], daß das HOFF sowohl dem MVFF wie auch dem UBFF überlegen ist.

Beim mathematischen Verfahren von Torkington^[77] erhält man im allgemeinen zu große Kopplungskonstanten. Dagegen zeigen die Lösungen nach dem Cayley-Hamiltonschen Theorem^[3] bei stärker gekoppelten Systemen gute Übereinstimmung mit Berechnungen nach dem GVFF (CF₄, SiF₄, SiCl₄). Bei nur schwacher Kopplung wird eine Kopplungskonstante von fast Null erhalten. Dies hat aber, wie oben erläutert wurde, nur geringen Einfluß auf die Valenz- und Deformationskraftkonstante. Das Verfahren versagt bei stark gekoppelten Valenzschwingungen, weil für die Gültigkeit der 1. Näherung (ungekoppelte Schwingungen) eine gewisse Charakteristik der Schwingungen Voraussetzung ist.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß auch bei genauer Kenntnis der Schwingungsfrequenzen und eventueller zusätzlicher Daten sowie der Molekülgeometrie (über ihren Einfluß siehe z. B.^[78]) eindeutige Aussagen über Kopplungskonstanten bisher nur in ganz wenigen Fällen gemacht werden können. So zeigen selbst Berechnungen nach dem GVFF bei Benutzung verschiedener zusätzlicher Daten mitunter erhebliche Abweichungen (SiF₄). Dagegen können die Valenz- und Deformationskraftkonstanten bei überlegter Auswahl der Potentialfunktion auf etwa 10 % genau bestimmt werden. Bei Berechnung nach einem einheitlichen Verfahren ist die Genauigkeit vermutlich noch besser. Deformationskonstanten können aber wegen des Auftretens sogenannter „überzähliger Koordinaten“ mitunter nicht explizit angegeben werden (siehe die Deformationskraftkonstanten des ZX₄-Tetraeders in Tab. 9a). So scheint es sinnvoll, sich vorerst auf die Diskussion von Valenzkraftkonstanten zu beschränken; diese sind ja auch im Hinblick auf die Bindungseigenschaften die wichtigste Größe.

III. Empirische Regeln für Valenzkraftkonstanten

Es wurde versucht, Relationen zwischen Valenzkraftkonstanten und anderen Bindungseigenschaften, wie Kernabstand, Dissoziationsenergie, Elektronenzahl der die Bindung bildenden Atome usw. zu finden. In der Literatur werden

[79] R. M. Badger, J. chem. Physics 2, 128 (1935).

eine Vielzahl solcher empirischer Beziehungen angegeben, die zumeist für zweiatomige Moleküle abgeleitet und geprüft wurden (vgl. Tab. 10). Hier seien nur die wichtigsten erwähnt:

Tabelle 10. Vergleich aus empirischen Regeln berechneter und experimentell bestimmter Valenzkraftkonstanten.

Bindung	Valenzkraftkonstanten nach:				Gruppierung
	Badger	Gordy	Siebert	exp	
CH	4,33	4,45	5,40	5,05	(CH ₄)
NH	6,33	5,81	6,30	6,00	(NH ₄ [⊕])
OH	7,62	6,94	7,20	8,45	(H ₂ O)?
BC	2,04	2,93	3,38	3,64	B(CH ₃) ₃
BN	2,55	3,52	3,94	-2,8	BX ₃ -NR ₃
BO	2,92	4,05	4,50	4,16	BO(H) ₄ [⊖]
BF	3,14	4,49	5,06	4,87	BF ₄ [⊖]
CC	2,93	3,76	4,05	4,45	CH ₃ -CH ₃
CN	3,77	4,54	4,73	4,49	N(CH ₃) ₄ [⊕]
CO	4,31	5,25	5,40	5,22	O(CH ₃) ₂
CF	4,78	5,85	6,08	6,97	CF ₄
CCl	2,78	3,54	3,40	3,59	CCl ₄
SiH	2,68	2,29	3,74	2,77	SiH ₄
PH	3,44	2,74	4,00	PH ₄ [⊕]	
SiF	2,33	3,28	4,20	6,57	SiF ₄
SiCl	1,57	2,13	2,35	3,12	SiCl ₄
PCl	1,99	2,50	2,52	3,52	PCl ₄ [⊖]
AlCl	1,18	1,82	2,18	1,97	AlCl ₄ [⊖]
SiC	1,53	2,20	2,80	2,93	Si(CH ₃) ₄
PC	1,90	2,56	3,00	3,35	P(CH ₃) ₃ [⊕]
GeH	2,82	2,17	3,60	2,81	GeH ₃
GeCl	1,25	2,10	2,27	2,68	GeCl ₄

Die Badger-Regel^[79] gibt eine Relation zwischen Kernabstand r und Kraftkonstante f wieder:

$$f(r - d_{ij})^3 = C_{ij}.$$

d_{ij} und C_{ij} sind Konstanten, die von der Stellung der Bindungspartner im Periodischen System abhängen.

Ähnliche Zusammenhänge gibt die Formel von Clark^[80] wieder, die neben einer von der Stellung der Partner im

$$f \cdot r^6 \cdot \sqrt{z_A + z_B} = k_{ij} - k',$$

Periodischen System abhängenden Konstante k_{ij} die Summe der Valenzelektronen beider Bindungspartner und eine Korrektur k' für Ionen enthält.

Die Abhängigkeit von der Zahl der Valenzelektronen z_i bezieht auch eine Formel von Guggenheim^[81] ein,

$$f = R \cdot \frac{\sqrt{z_A z_B}}{r^t},$$

wobei der Wert der Konstanten R und t von der Polarität der Bindung abhängt.

Es konnte gezeigt werden, daß die die Elektronegativitäten x enthaltende Beziehung von Gordy^[82]

$$f = a \cdot b \sqrt[4]{\left(\frac{x_A \cdot x_B}{r^2}\right)^3} + c$$

[80] C. H. D. Clark, Philos. Mag. 18, 459 (1934); H. S. Allen u. A. K. Longair, Philos. Mag. 19, 1032 (1935).

[81] K. M. Guggenheim, Proc. physic. Soc. (London) 58, 456 (1946); Discuss. Faraday Soc. 9, 221 (1950).

[82] W. Gordy, J. chem. Physics 14, 305 (1946).

eine spezielle Form der Formel von Guggenheim ist^[83], jedoch haben die Konstanten a und c hier allgemein die Werte 1,67 und 0,30 (nur für Bindungen, an denen Atome mit nur einem Valenzelektron beteiligt sind, müssen andere Werte angenommen werden); b ist der Bindungsgrad.

Besonders einfach ist die Beziehung von Siebert^[51]:

$$f_1 = P \cdot \frac{Z_A \cdot Z_B}{n_A^3 \cdot n_B^3}.$$

Die Konstante P hat in jedem Fall den Wert 7,20, Z_i ist die Kernladungszahl und n_i die Hauptquantenzahl der Valenzelektronen des Atoms i . Die damit erhaltenen Größen ergeben Einfachbindungsgrade (f_1), die damit also ohne Kenntnis experimenteller Daten, wie etwa den Bindungslängen, ermittelt werden können. Allerdings gilt die Formel exakt nur für sp^3 -Hybridisierung. Es konnte gezeigt werden, daß bei Auftreten von freien Elektronenpaaren an beiden Bindungspartnern (Vorliegen von p -Überlappungen), die Bindung geschwächt wird. Dies kann durch eine empirische Korrektur der Siebertschen Formel berücksichtigt werden^[11]. Andererseits nimmt mit steigendem s -Anteil der Bindung der Einfachbindungsgrad der Kraftkonstanten zu^[84].

Siebert gibt auch eine Formel zur Bestimmung des Bindungsgrades b aus dem Einfachbindungsgrad f_1 an. Allgemein gilt:

$$b = \frac{r_b f_b}{r_1 f_1};$$

wenn die Abstände r_1 und r_b nicht bekannt sind, kann für Bindungsgrade bis $b = 1,5$ die einfache Beziehung

$$b = \frac{f_b}{f_1}$$

verwendet werden. Für höhere Bindungsgrade muß man dagegen eine empirisch korrigierte Formel

$$b = 0,71 \frac{f_b}{f_1} + 0,29$$

benutzen. f_b stellt jeweils die aus den Schwingungsspektren experimentell ermittelte Kraftkonstante dar.

Zum Schluß sei noch erwähnt, daß auch Versuche unternommen wurden, Beziehungen zwischen quantenmechanischen Größen, etwa der Elektronendichte, und Kraftkonstanten zu finden^[85]. Für kleinere Moleküle (H₂O, NH₃) wurden Kraftkonstanten über die aus einer näherungsweisen Wellenfunktion ermittelten Energien berechnet^[86].

Zahlreichen Mitarbeitern habe ich für ihre Hilfe bei Synthesen und spektroskopischen Untersuchungen zu danken. Besonderen Dank schulde ich Herrn Dr. W. Sawodny für die Berechnung zahlreicher Kraftkonstanten. Schließlich sind wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Ministerium für Wissenschaftliche Forschung und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung zu Dank verpflichtet.

Ein eingegangen am 26. November 1964, ergänzt am 14. März 1966

[A 518]

[83] R. L. Williams, J. physic. Chem. 60, 1016 (1956).

[84] J. Goubeau, unveröffentlicht.

[85] L. Salem, J. chem. Physics 38, 1227 (1963); P. Phillipson, J. chem. Physics 39, 3010 (1963); 44, 633 (1966).

[86] S. Bratoz u. M. Allavena, J. chem. Physics 37, 2138 (1962); J. Chim. physique 60, 1199 (1963).