

Anwendung röntgenographischer Methoden auf Probleme der chemischen Bindung^{1,2)}

Von Dr. R. BRILL

I. G. Farbenindustrie A.-G., Forschungslaboratorium Oppau

Eingeg. 1. März 1938

In neuerer Zeit findet jene röntgenographische Methode, die zur Bestimmung der Atomschwerpunkte von einer Berechnung der Elektronendichte ausgeht, mehr und mehr Anwendung. Da im folgenden von Ergebnissen berichtet werden soll, die zum großen Teil mittels dieser Methode

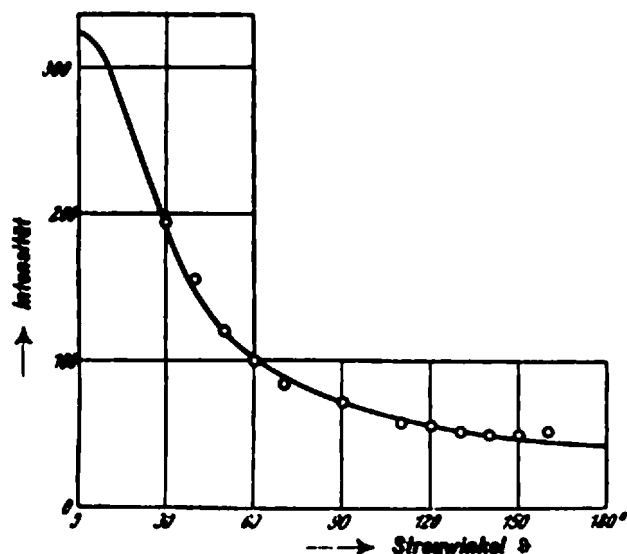


Abb. 1a.
— Theoretische atomare Streukurve des Argons nach Waller-Hartree (Wellenmechanik)
O Meßpunkte von Herzog bei $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$

gewonnen wurden, seien einige Bemerkungen vorausgeschickt, die das Grundsätzliche dieses Verfahrens dem Verständnis näher bringen sollen.

Zu diesem Zwecke muß man den Vorgang bei der Beugung von Röntgenstrahlen etwas genauer betrachten. Wenn man Röntgenstrahlen auf Atome einfallen läßt, so werden die Elektronen der Atomhülle zu Schwingungen im Rhythmus der einfallenden Röntgenwellen veranlaßt, und dadurch wird jedes einzelne schwingende Elektron Ausgangspunkt für sekundäre Röntgenstrahlen. In erster Näherung kann man sich nun vorstellen, daß alle Elektronen des Atoms in seinem Schwerpunkt vereinigt werden. Dann streut das Atom nach allen Richtungen gleich stark und mit einer Intensität, die, im Vergleich zu der von einem einzelnen Elektron gestreuten Intensität, durch die Zahl der in ihm enthaltenen Elektronen gegeben ist. In der Tat vermag dieses Bild in erster Näherung die Verhältnisse qualitativ richtig zu beschreiben.

Nun wissen wir aber, daß sich die Elektronen praktisch in einer Hülle mit einem Durchmesser von etwa 1 \AA befinden. Dieser Durchmesser ist etwa von derselben Größenordnung wie die zu streuenden Röntgenstrahlen. Die Folge davon wird sein, daß auch die Anordnung der Elektronen in der Atomhülle sich bei der Streuung in irgendeiner Weise bemerkbar macht; denn wegen der

mit der Wellenlänge der Röntgenstrahlung vergleichbaren Elektronenentfernung im Einzelatom werden Interferenzvorgänge unvermeidlich sein. Über die Wirkung derartiger Interferenzvorgänge kann man sich leicht ein Bild machen. Es ist klar, daß in Richtung der einfallenden Strahlung keinerlei Interferenz stattfinden kann, weil die Phase der einfallenden Welle beim Streuvorgang nicht verschoben wird. Dies kann vielmehr nur in den anderen Richtungen stattfinden. In zweiter Näherung wird also ein Atom mit der Ordnungszahl Z in Richtung der einfallenden Röntgenstrahlung Z mal so stark streuen wie ein einzelnes Elektron, und diese Intensität wird abfallen, je größer der Winkel zwischen der betrachteten Streurichtung und der einfallenden Röntgenstrahlung ist. Abb. 1a und 1b zeigen einige derartige Streukurven.

Man sieht aus Abb. 1a, daß die mit Hilfe der Wellenmechanik errechnete Streukurve mit der experimentell gefundenen Kurve sehr gut übereinstimmt. Besonders interessant ist der Vergleich der Streukurven des doppelt positiven Calciumions und des einfach positiven Kaliumions; beide Ionen haben die gleiche Zahl Elektronen. Die doppelte Ladung des Calciumkernes konzentriert jedoch die Elektronen insgesamt mehr in die Nähe des Kernes, so daß die Calciumkurve über der Kaliumkurve liegt. Es können also mit Hilfe von Röntgenstrahlen grundsätzlich auch noch Feinheiten im Bau der Elektronenhülle erkannt werden.

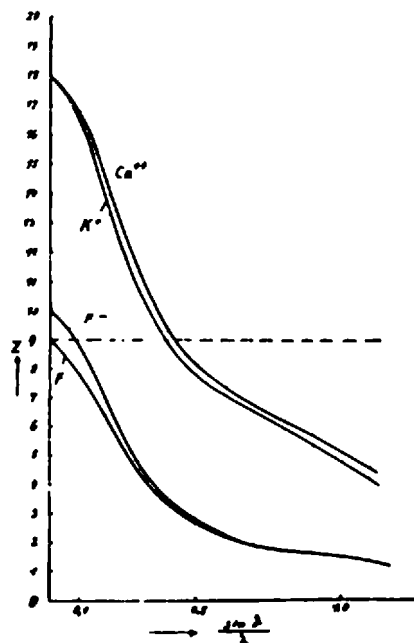


Abb. 1b.
Atomare Streukurven von F, F⁻, K⁺ und Ca⁺⁺. Wellenmech. berechnet.

Wenn man nun verstehen will, wie derartige Feinheiten etwa experimentell zu ermitteln sind, muß man sich die Frage vorlegen: Wie sieht ein Gitter vom Standpunkt der Röntgenstrahlen aus? Offensichtlich muß man es von diesem Standpunkt als ein nur aus Elektronen bestehendes Kontinuum betrachten, in dem man, in irgendeiner beliebigen Richtung durch das Gitter fortschreitend, mit dem Ort streng periodisch veränderliche Elektronendichte findet. Es kommt daher darauf an, die Röntgenanalyse so zu verfeinern, daß statt der Atomschwerpunkte etwa die Elektronendichte als Funktion des Ortes angegeben werden kann. Dies geschieht folgendermaßen:

¹⁾ Vortrag vor der Heidelberger chemischen Gesellschaft am 18. Februar 1938.

²⁾ Vgl. hierzu Brill u. Halls, „Anwendung röntgenograph. Methoden auf chem. Probleme“, diese Ztschr. 48, 785 [1935].

Jede jede derartige periodische Funktion läßt sich darstellen als Summe von z. B. Cosinusfunktionen. Wie man in der Akustik irgendeine Klangfigur, die ziemlich kompliziert aussehen kann, in die Grundfrequenz und deren Obertöne zerlegen kann, genau so kann man bei einer Beschreibung der Elektronendichte verfahren. Das sei an Hand eines Bei-

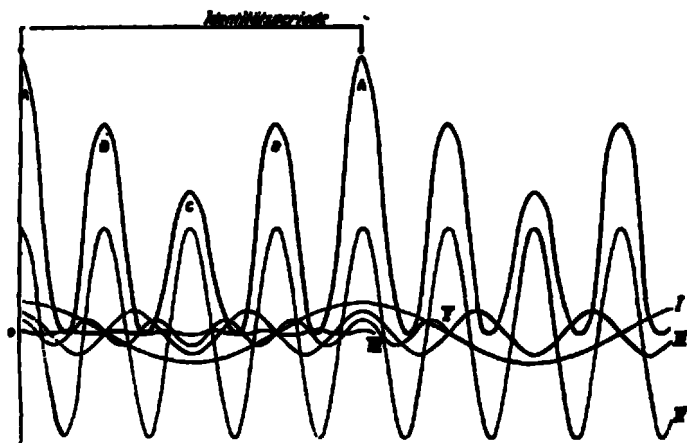


Abb. 2.

spiele klargemacht. In Abb. 2 ist die Elektronendichte eines aus drei Atomsorten bestehenden linearen Gitters als Funktion des Ortes aufgetragen (dicke Kurve). Die fein ausgezogenen Kurven sind die einzelnen Cosinusfunktionen, deren Summe die vorgegebene Elektronenverteilung ergibt. Es ist nun interessant, daß man zur Beschreibung dieser Elektronenverteilung die Cosinusfunktion, deren Wellenlänge gleich der halben Identitätsperiode ist, und die man also in der Akustik etwa als zweiten Oberton bezeichnen würde, nicht benötigt. Ebenso fehlt die Funktion, deren Wellenlänge $\frac{1}{4}$ der Identitätsperiode beträgt. Es zeigt sich ferner, daß alle Cosinuswellen mit einer Wellenlänge kürzer als $\frac{1}{2}$ der Identitätsperiode fehlen. Wenn man nun betrachtet, wie ein derartiges Gitter etwa Röntgenstrahlen streuen würde, so bemerkt man, daß im Beugungsspektrum die zweite, die sechste und alle sonstigen Ordnungen, die höher sind als die siebente, fehlen. Man erkennt also zweifellos einen Zusammenhang zwischen der Wellenlänge der die Elektronendichte beschreibenden Cosinusfunktion und der Ordnung im Beugungsspektrum. Daraus können wir schließen, daß ein Zusammenhang besteht zwischen Ordnung des Beugungsspektrums und Wellenlänge der die Elektronendichte beschreibenden Cosinusfunktion. Diese Funktionen sind nun außer der Wellenlänge noch charakterisiert durch ihre Amplitude. Man sieht, daß eine besonders große Amplitude jene Wellen besitzen, deren Wellenlänge gleich $\frac{1}{2}$ der Identitätsperiode ist. Dies ist ohne weiteres verständlich, weil die Atome offensichtlich auch in Vierteln der Identitätsperiode angeordnet sind, und dieses wiederum würde veranlassen, daß im Beugungsspektrum die vierte Ordnung außerordentlich stark wird. Der erwähnte Zusammenhang besteht also in einer Beziehung zwischen der Amplitude der Cosinuswellen und der Intensität der Beugungsspektren. Der mathematische Ausdruck, der diese beiden Dinge miteinander verknüpft, lautet:

$$\rho(x) = \frac{1}{d} \sum_n A_n \cos 2\pi n x$$

Hier bedeutet $\rho(x)$ die Elektronendichte am Ort x , d die Länge der Identitätsperiode, n die Ordnung der Reflexion und A die zugehörige Intensität. Wenn man die Beugungserscheinungen an einem solchen Gitter quantitativ auswertet und die so erhaltenen Daten in eine Gleichung von der Art der vorstehenden einsetzt, erhält man also ohne weiteres die gesuchte Elektronenverteilungsfunktion.

In der Tat verfährt man in der Praxis nach diesem Rezept; nur wäre es umständlich, wenn man für jeden Gitterpunkt die Elektronendichte ausrechnen und sich davon ein übersichtliches Bild machen wollte. Man begnügt sich daher damit, die Projektion der Elektronendichte auf geeignet gewählte Ebenen des Kristallgitters vorzunehmen, was auch ein mathematisch einfacheres Verfahren darstellt. Die skizzierte Methode bezeichnet man als *Fourier-Analyse* des Kristallgitters. Sie wurde von W. L. Bragg entwickelt.

Man kann nun Erkenntnisse über den Feinbau von Kristallen mit Hilfe der *Fourier-Analyse* in zweierlei Hinsicht erhalten:

1. kann man die Schwerpunkte der Atome mit größerer Genauigkeit festlegen als mit den üblichen Verfahren;
2. kann man auch Aussagen über Feinheiten der Elektronenverteilung machen.

Zu 1: Bereits früher hat man ja schon festgestellt, daß z. B. die Entfernung zweier Kohlenstoffatome in organischen Verbindungen davon abhängt, ob sie mit einfacher, doppelter oder dreifacher Bindung aneinander

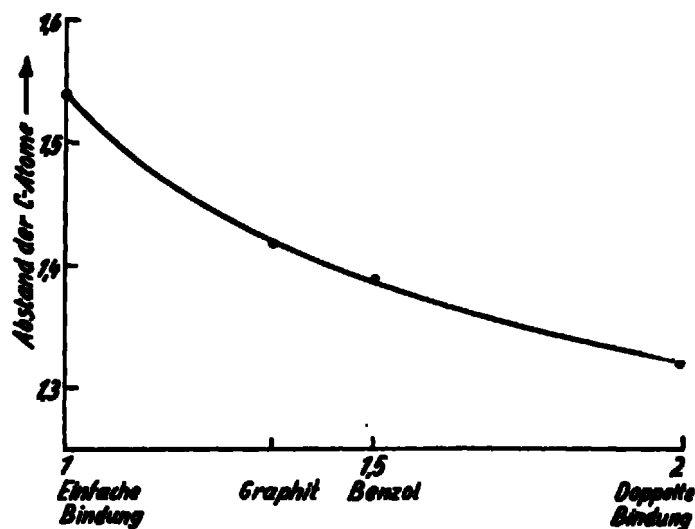


Abb. 3.

gebunden sind. In Abb. 3 sind nach einem Vorschlag von *Pauling* die entsprechenden Zahlenwerte in Abhängigkeit von der Bindung angegeben. Ganz ähnliche Darstellungen kann man auch für die Bindung von Kohlenstoff an Stickstoff und an Sauerstoff geben. Man sieht aus Abb. 3, daß in solchen Körpern wie z. B. Graphit ein Kohlenstoffabstand gefunden wird, der weder der einfachen noch der doppelten Bindung entspricht, sondern dazwischen liegt. Man sieht weiterhin, daß der Abstand zweier Kohlenstoffatome in Benzol ebenfalls zwischen den zwei genannten Grenzwerten liegt, daß jedoch der Wert des Atomabstandes im Graphit noch ein wenig größer ist. Die Erklärung dafür

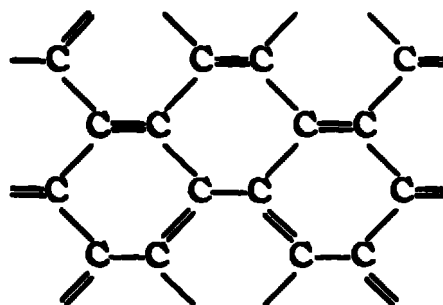
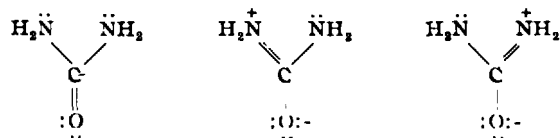


Abb. 4.

liefert Abb. 4, aus der man entnehmen kann, daß die Zahl der Doppelbindungen pro Kohlenstoffatom im Graphit offensichtlich geringer ist als im Benzol, so daß der genaue Abstand der Kohlenstoffatome sogar verwendet werden kann, um anzugeben, zu wieviel Prozent irgendeine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung doppelt bzw. einfach ist²⁾.

²⁾ Diese rohe, auf *Pauling* zurückgehende Betrachtungsweise erfährt durch die Arbeiten von *Hückel* eine erhebliche Verfeinerung (vgl. z. B. Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 48, 752 [1937]).

Besonders schön lassen sich derartige Betrachtungen an Beispielen einiger Sauerstoffbindungen anstellen⁶⁾. So sieht man ohne weiteres ein, daß im Dimethyläther der Sauerstoff an die beiden benachbarten Kohlenstoffatome nur einfach gebunden sein kann. Dem entspricht eine Entfernung $C-O = 1,43 \text{ \AA}$. Den gleichen Wert findet man natürlich auch in CH_3ONH_2 . Anders liegen die Verhältnisse beim CO_3 -Ion. Hier findet man, daß alle drei Sauerstoffatome vom Kohlenstoff gleich weit entfernt sind, und der Abstand $C-O$ beträgt $1,31 \text{ \AA}$. Wenn man berücksichtigt, daß auf drei Atome eine Doppelbindung entfällt, so ist ohne weiteres einzusehen, daß die gefundene $C-O$ -Distanz einer Bindung entspricht, die zu $\frac{1}{3}$ Doppelbindung ist. Man macht sich diese Verhältnisse durch die Vorstellung anschaulich, daß die Doppelbindung zwischen den verschiedenen Sauerstoffatomen hin und her wandert in derselben Weise, wie man auch vom Oscillieren der Doppelbindung in Benzol spricht⁶⁾. Im Einklang damit findet man bei Ameisensäure einen $C-O$ -Abstand, der einer halben Doppelbindung entspricht ($1,29 \text{ \AA}$). Ein weiteres interessantes Beispiel ist der Harnstoff, bei dem die folgenden drei Konstitutionen miteinander „in Resonanz“ stehen. Infolgedessen findet man einen $C-N$ -Abstand, der 28% Doppelbindung entspricht.



Interessante neue Kenntnisse hat nun die *Fourier*-Analyse über die sog. Wasserstoffbindung gebracht.

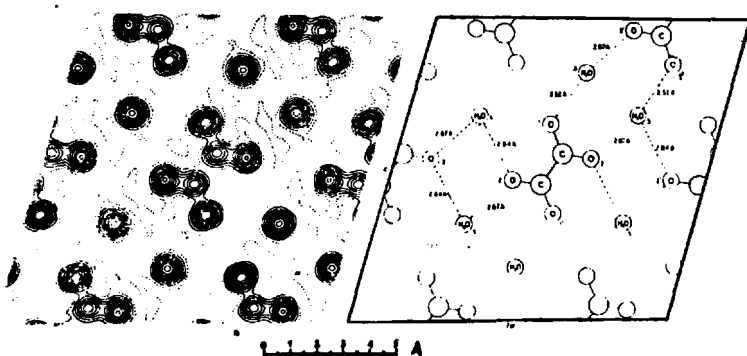


Abb. 5.

Abb. 5 zeigt das Ergebnis der *Fourier*-Analyse des Dihydrates der Oxalsäure⁶⁾ in einer Darstellung, wie sie für die Resultate derartiger Untersuchungen charakteristisch ist. Die Darstellung entspricht der einer Landkarte, auf der die Orte gleicher Elektronendichte durch Höhenlinien verbunden sind. Wenn man nun an Hand der Darstellung die Atomabstände genau bestimmt, so findet man überraschenderweise, daß Sauerstoffatome der Carboxylgruppen und Sauerstoffatome des Kristallwassers an manchen Stellen einander viel näher kommen, als sie es eigentlich dürften (bis auf $2,51 \text{ \AA}$ gegenüber rd. $3,0 \text{ \AA}$). Diese Tatsache ist so zu deuten, daß zwischen zwei derartigen Sauerstoffatomen chemische Bindungskräfte auftreten, die dadurch erklärt werden können, daß zwei verschiedene Strukturen der Verbindung energetisch einander völlig gleich sind, so daß zwischen diesen Strukturen (Abb. 6) Resonanz herrscht. Dies würde

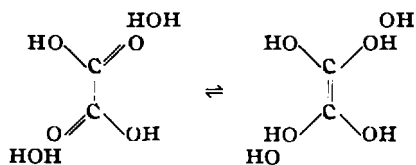


Abb. 6.

⁶⁾ Pauling, J. chem. Physics 1, [1933].

⁷⁾ Hückel l. c. S. 759.

⁸⁾ J. W. Robertson u. Ida Woodward, J. chem. Soc. London 1986, 1817.

erfordern, daß zwischen den beiden Kohlenstoffatomen zeitweilig eine doppelte Bindung vorhanden ist. In der Tat findet man, daß die Entfernung der Kohlenstoffatome hier nur $1,43 \text{ \AA}$ statt $1,54 \text{ \AA}$ beträgt, wie man es bei einfacher Bindung zu erwarten hätte. Diese beiden Argumente, Verringerung des $C-C$ -Abstandes einerseits bis fast auf eine Entfernung, die dem Abstand der Kohlenstoffatome im Graphit entspricht, und das nahe Aneinanderrücken eines Wasser-Sauerstoff-Atoms an das eine Sauerstoffatom der Carboxylgruppe machen den Schluß auf das Vorliegen der Wasserstoffbindung außerordentlich sicher. Der Fall des Oxalsäuredihydrates ist sehr gut untersucht, und man hat aus den experimentellen Ergebnissen zu schließen, daß trotz der auftretenden Resonanz die beiden Sauerstoffatome einer Carboxylgruppe keineswegs gleichwertig sind, wie Pauling das gefordert hatte. Man kann vielmehr zwischen dem „Carbonyl“- und dem „Carboxyl“-Sauerstoff-Atom noch gut unterscheiden, wie das aus Abb. 7 hervorgeht.

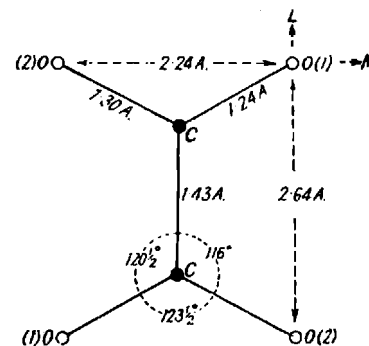
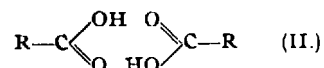
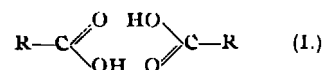
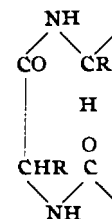


Abb. 7.

Außer dem Oxalsäuredihydrat ist noch bei einer beschränkten Zahl anderer Verbindungen die Wasserstoffbindung sichergestellt, z. B. bei dem sauren Kaliumphosphat K_2HPO_4 ⁷⁾ und bei Natriumbicarbonat⁸⁾. Hier bindet der Wasserstoff je zwei zu verschiedenen Ionen gehörige Sauerstoffatome aneinander. Daß die Wasserstoffbindung auch bei der Aneinanderlagerung von Fettsäuremolekülen im Kristall und bei den Eiweißkörpern eine Rolle spielt, ist recht wahrscheinlich (vgl. Abb. 8).



Bimolekül einer Fettsäure. Die Strukturen I und II stehen miteinander in Resonanz.



Eiweißbaustein.

Die gepunktete Linie deutet den Ort der Wasserstoff-Resonanz-Bindung an.

Abb. 8.

Außer der Wasserstoffbindung gibt es auch noch die sog. Hydroxylbindung⁹⁾, auf die jedoch im Rahmen dieser Ausführungen nicht näher eingegangen werden kann.

Die bisherigen Ausführungen beschränken sich auf Feinheiten der chemischen Bindung, die durch genaue Bestimmung der Atomschwerpunkte ermittelt werden

⁹⁾ J. West, Z. Kristallogr., Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchem. (Abt. A. d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.) 74, 306 [1930].

¹⁰⁾ W. A. Zachariasen, J. chem. Physics 1, 634 [1933].

¹¹⁾ Vgl. Bernal u. Megaw, Proc. Roy. Soc., London, Ser. A 151, 384 [1935].

konnten. Wir sind nun einen Schritt weitergegangen und haben uns die Frage vorgelegt, ob man die erwähnte, von der Bragg'schen Schule entwickelte Methode der Fourier-Analyse von Kristallgittern nicht auch dazu verwenden kann, die chemische Bindung direkt sichtbar zu machen. Über diese auf Anregung von Prof. Grimm gemeinsam mit Dr. Peters und Dr. Hermann ausgeführten Untersuchungen sei im folgenden kurz berichtet¹⁰⁾.

Bekanntlich hat man nach Grimm zu unterscheiden zwischen den folgenden Bindungsarten:

1. Heteropolare oder Ionenbindung.
2. Homöopolare Bindung (wie man sie i. allg. bei den organischen Verbindungen vorfindet).
3. Metallische Bindung.
4. Van der Waalssche Bindung (also die Bindungskräfte, die etwa festes Argon im Gitterverband zusammenhalten).

Die Ionenbindung beruht im wesentlichen auf der elektrostatischen Anziehung der Ionen entgegengesetzter Ladung. Das geht hervor insbes. aus der Struktur des Kristallgitters, wie auch aus dem Verhalten dieser Verbindungen in wäßriger Lösung. Bei den homöopolaren Bindungen wirken bekanntlich die sog. Bindungselektronen. Dies fand zuerst seinen Ausdruck in der Lewis'schen Schreibweise der homöopolaren Bindung. Die Wellenmechanik hat gezeigt, daß dieser Schreibweise eine innere Berechtigung innewohnt, daß also tatsächlich die Bindung hervorgerufen wird durch Austauschkräfte zwischen den sog. Bindungselektronen, und es läßt sich vermuten, daß sich diese Tatsache bemerkbar machen wird dadurch, daß eine gewisse Elektronenkonzentrierung zwischen den zu bindenden Atomen stattfindet. Die präzisere Frage, die wir uns also vorgelegt haben, war die: Kann man die Fourier-Analyse so weit verfeinern, daß man die Bindungsarten voneinander unterscheiden kann?

Es ist klar, daß auch bei der van der Waalsschen Bindung keine merkliche Elektronenanhäufung zwischen den Atomen zu erwarten sein sollte, weil Austauschkräfte dabei von untergeordneter Bedeutung sind. Die van der Waalssche Bindung sollte man von der Ionenbindung, bei der ebenfalls keine Austauschkräfte zu erwarten sind, dadurch unterscheiden können, daß man bei den einzelnen Ionen eine Erhöhung bzw. eine Abnahme der Elektronenzahl des normalen ungeladenen Atomes findet. Um nun zu prüfen, ob derartige Fragestellungen mit der Methode der Fourier-Analyse erfolgreich angegangen werden können, wurde zunächst ein Körper untersucht, über dessen Konstitution man bereits ausgezeichnet Bescheid weiß und der daher als Testsubstanz benutzt wurde. Es ist dies das Steinsalz.

Wenn man Aussagen über die erwähnten Feinheiten der Struktur machen will, so müssen die Messungen mit großer Präzision angestellt werden. Es war daher unerlässlich, daß wir danach strebten, die Intensitäten der Röntgenreflexe

1. mit einer Genauigkeit von mindestens 1% zu messen und
2. auch noch Reflexe der Messung zugänglich zu machen, deren Intensität sehr gering ist, also etwa Reflexe, deren Intensität zu den stärksten Intensitäten sich wie eins zu einigen Tausend verhält. Dazu braucht man eine sehr empfindliche Meßeinrichtung.

Alle diese Messungen kann man selbstverständlich nicht mit dem Röntgenlicht anstellen, wie es das Röntgenrohr unmittelbar liefert, sondern man blendet sich aus dem ganzen Strahlengemisch nach Möglichkeit nur eine Wellenlänge — wir haben meist das Molybdän-K- α -Dublett verwendet — durch Kristallreflexion heraus. Weiterhin haben wir, um empfindlich und genau genug messen zu können, eine Ionisationskammer mit einer Verstärkungsschaltung verwendet, die noch das Messen von Ionisationsströmen von der Größenordnung 10^{-15} A gestattet. Da bei einer so empfindlichen Schaltung ein gewöhnlicher Akkumulator, den man mit einigen Ampere getrost belasten kann, bei einer

Belastung von nur wenigen Zehntel Ampere keine konstante Stromquelle mehr darstellt, muß dies durch geeignete Schaltung auskompensiert werden. Der Fabrikwechselstrom ferner, mit dem wir unser Hochspannungsaggregat für die Röntgenanlage speisen, ist für diese Messungen viel zu inkonstant und muß daher mit Hilfe einer besonderen Schaltung auf wenige Promille konstant gehalten werden.

Wie bereits in der Einleitung gesagt, projiziert man zweckmäßigerweise die Elektronen des Gitters auf geeignete gewählte Ebenen; die Würffläche des Steinsalzes kann aber eine solche Ebene keinesfalls sein. Denn wenn die Atome auf diese Ebene projiziert werden, fällt immer ein Chlor- und ein Natriumatom übereinander, so daß man in der Projektion nicht zwischen Natrium und Chlor unterscheiden kann. Glücklicherweise besitzt aber das Natriumchlorid eine Ebene, auf der sich jeweils die Natrium- und Chlorionen getrennt projizieren. Dies ist die Rhombendodekaederfläche.

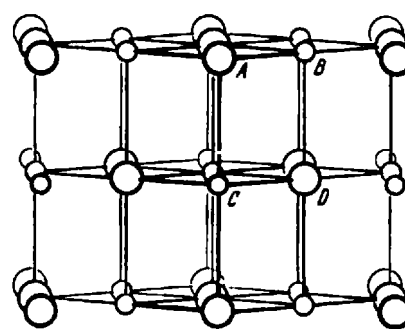
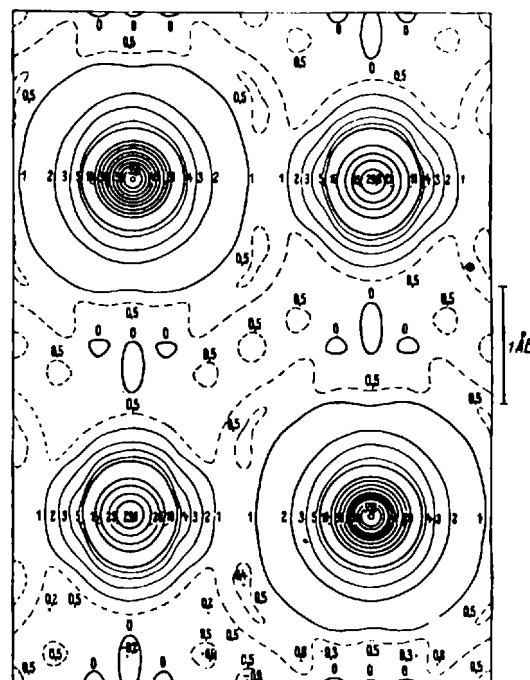


Abb. 9.

In Abb. 9 ist das Steinsalzgitter in Aufsicht auf die erwähnte Rhombendodekaederfläche und das Ergebnis der Elektronendichtebestimmung dargestellt. Man sieht aus der Zeichnung des Gitters, daß in dieser Projektion Rechtecke entstehen müssen, deren Ecken abwechselnd von Cl^- und Na^+ besetzt sind. Dabei projiziert sich die eine, von oben nach unten gerichtete Verbindungslinie zweier Atome in ihrer ganzen Länge, während die andere horizontal liegende verkürzt wird. Dementsprechend werden auch nur auf der vertikalen Verbindungslinie die wahren Verhältnisse so wiedergegeben, daß eine Korrektur nicht nötig ist, während längs der horizontalen Verbindungslinie eine

¹⁰⁾ Die ausführliche Publikation unserer Versuchsergebnisse erfolgt demnächst in den Annalen der Physik, vgl. auch die vorl. Mitt. in Naturwiss. 26, 29 [1938], der die Abb. 9—11 entstammen.

gewisse Überlappung der Elektronenhüllen der Atome stattfindet. Die Darstellung der Versuchsergebnisse ist — wie bereits erwähnt — der einer Landkarte mit Höhenlinien völlig analog. Als Einheit bedienen wir uns jener Elektronendichte, die bei der gleichmäßigen Verteilung von einem Elektron auf 1 \AA^2 erhalten wird. Die dünn ausgezogenen Linien sind von Einheit zu Einheit, die dickeren, mehr im Zentrum gelegenen, von 5 zu 5 Einheiten der Elektronendichte eingezeichnet. Die gestrichelte Linie schließlich verbindet die Orte, deren Elektronendichte $\frac{1}{2}$ Elektron/ \AA^2 beträgt.

Man unterscheidet in der Darstellung ohne weiteres das größere Cl-Ion vom kleineren Na-Ion. Besonderen Wert haben wir darauf zu legen, daß auf der vertikalen Verbindungslinie zweier Ionen in zuerst steilem, dann ein wenig flacherem Abfall die Elektronendichte $\frac{1}{2}$ erreicht wird, und daß sich dann ein recht flaches Zwischengebiet anschließt, innerhalb dessen auch der Nullpunkt erreicht wird. (Ein breiter, etwa schräg von links nach rechts verlaufender Gürtel mit kleinen Inselchen ist praktisch als Nullgebiet zu betrachten. Die Schwankungen innerhalb dieses Gebietes entsprechen ganz schwachen Wellen, die daher rühren, daß einige sehr schwache Reflexe nicht mehr gemessen werden können. Vgl. Abb. 2, bei der durch Weglassen der schwachen Welle 7. Ordnung eine geringe Welligkeit der Streumassenverteilung erzielt würde.)

Dies ist der Ausdruck dafür, daß wir es hier mit einer reinen Ionenbindung zu tun haben und daß die Bindungskräfte im wesentlichen elektrostatischer Natur sind. Unsere Untersuchung gibt uns also ein recht klares Bild von dem, was zu erwarten war, und zeigt, daß die Methode für die gewählte Fragestellung brauchbar ist.

Wir sind daher nunmehr zum Studium der homöopolaren Bindung übergegangen. Hier empfiehlt sich als geeignetes Studienobjekt der Diamant, in dem jedes C-Atom mit jedem seiner vier Nachbarn durch eine einfache homöopolare Bindung verknüpft ist. Die chemische Formel des Diamanten lautet also C_x , wobei x die Zahl der in einem Kristall vorhandenen Atome bedeutet.

Das Ergebnis unserer Untersuchungen zeigt Abb. 10; unten ist die Ansicht des Gitters gezeichnet in einer Richtung, die der Projektionsrichtung entspricht. Man erkennt, daß die C-Atome aufeinanderfallen und daß sich in der Projektionsrichtung eine Sechseckanordnung der C-Atome ergibt, die in der oberen Darstellung unserer Versuchsergebnisse unschwer wiederzufinden ist. Die schrägliegenden Sechseckseiten enthalten die C—C-Verbindungslinien in voller Länge, die vertikal stehenden Sechseckseiten enthalten sie verkürzt, weil sie dort mit der Projektionsebene einen von 0° verschiedenen Winkel bilden. Für unsere Betrachtung interessieren also nur die schrägliegenden Sechseckseiten. Man erkennt nun aus der Abbildung (in der die Versuchsergebnisse ganz analog der Abb. 9 dargestellt sind, mit dem einzigen Unterschied, daß hier noch eine gestrichelte Linie für die Elektronendichte $1\frac{1}{2}$ eingezeichnet ist) ohne weiteres, daß hier die Verhältnisse ganz anders liegen als bei Steinsalz. Das Nullniveau wird annähernd erreicht in der Mitte des Sechseckes, wo ja auch kaum Ladung zu erwarten ist. Auf der Verbindungslinie C—C, also in Richtung der Bindung, finden wir überall Ladung. Die Elektronenhüllen der Atome fließen hier ineinander. Das ist der Ausdruck für das Vorliegen der homöopolaren Bindung. Der gefundene Effekt ist außerordentlich deutlich, denn das Minimum der Elektronendichte zwischen zwei Atomen beträgt 1,97, und der Buckel, der zu überschreiten ist, wenn man von einem Nullniveau in der Mitte des Sechseckes zum anderen auf der kürzesten Verbindungslinie schreitet, ist ziemlich breit.

Die Methode hat sich somit auch bei der Anwendung auf die homöopolare Bindung bestens bewährt. Auf weitere Feinheiten, die für unsere Kenntnisse über die homöopolare Bindung wesentlich sind, die aber mehr den Theoretiker angehen, sei hier nicht weiter eingegangen.

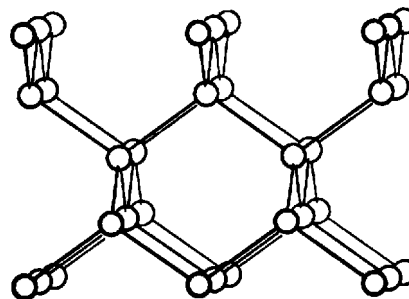
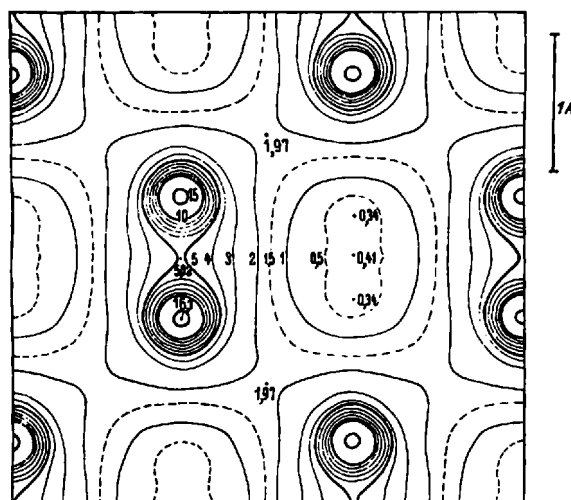


Abb. 10.

Wir sind nun noch einen Schritt weitergegangen und haben uns die Frage vorgelegt, wie sich denn die *van der Waals*sche Bindung im Elektronendichtediagramm äußert. Als Untersuchungsobjekt wurde das Hexamethylen-tetramin (Urotropin) gewählt, bei dem ein reines Molekülgitter vorliegt. Die Moleküle sind sehr gut voneinander getrennt, und es ist zu erwarten, daß hier die *van der Waals*sche Bindung in Reinkultur vorliegt. Das bei diesem Körper gefundene Ergebnis entsprach nun keineswegs den Erwartungen.

Abb. 11 zeigt zunächst wieder die Zeichnung des Gitters in einer Ansicht, die der von uns gewählten Projektionsrichtung (parallel zur Würfelkante) entspricht. Im Elektronendichtediagramm haben die Höhenlinien wieder die gleiche Bedeutung wie auf den vorhergehenden Abbildungen. Nur war es nötig, hier noch die Höhenlinie 0,25 und 0,75 punktiert einzuzichnen. Man erkennt das Molekül des Gitters ohne weiteres wieder, wenngleich aus Gründen der Übersichtlichkeit der Ausschnitt so klein gewählt wurde, daß nur ein Molekül vollständig dargestellt wurde. Im Zentrum dieses Moleküls liegen zwei CH_2 -Gruppen übereinander, dann folgen, in einem kleinen Quadrat angeordnet, die vier Stickstoffatome, und schließlich bilden die restlichen vier CH_2 -Gruppen das äußere größere Quadrat, dessen Kantenmitten durch die vier N-Atome zentriert werden. Da hier alle Atomverbindungslinien mit der Projektionsebene von Null verschiedene Winkel einschließen, findet man überall Überlappungen der Elektronenhüllen, so daß wir über die C—N-Bindung aus unserem Diagramm nichts aussagen können. Hervorheben kann man nur,

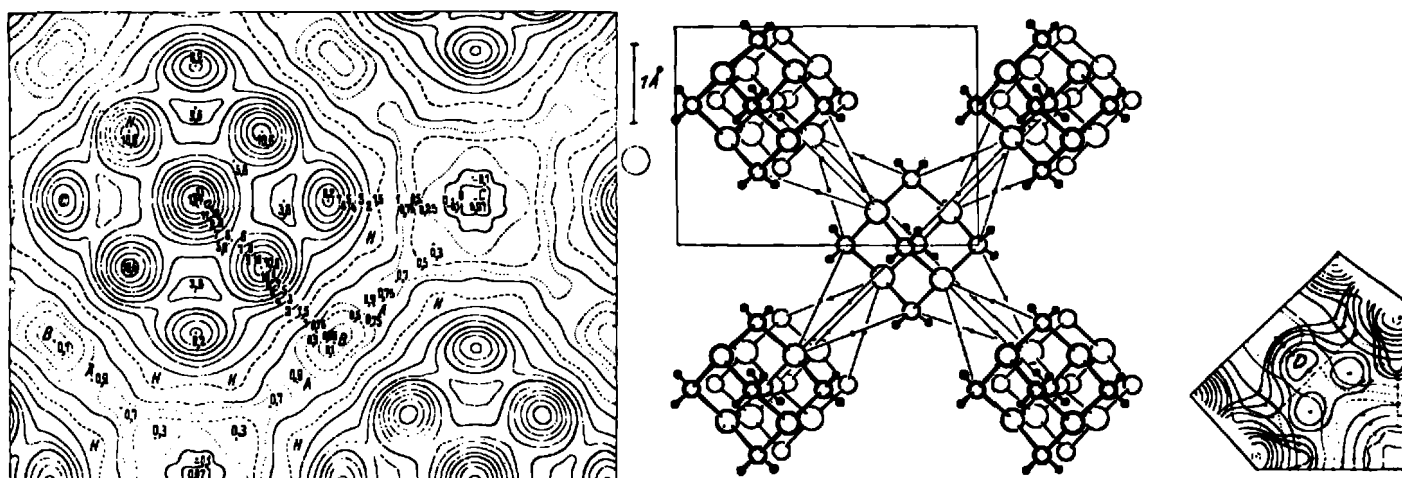


Abb. 11.

daß sich der Wasserstoff der vier in den Ecken des großen Quadrates liegenden Methylengruppen recht schön bemerkbar macht an deutlichen Ausbuchtungen insbes. der Höhenlinie 1,5 (an den Stellen H). Damit dürfte zum ersten Male röntgenographisch eine Wasserstofflage wirklich nachgewiesen worden sein. (Bekanntlich findet man den Wasserstoff sonst wegen seines geringen Streuvermögens nicht.)

Was uns an dem Diagramm aber hauptsächlich interessiert, ist der Zwischenraum zwischen den einzelnen Molekülen. Da die Moleküle allein von *van der Waalschen* Kräften im Gitter zusammengehalten werden sollten, sollte eigentlich überall zwischen den Molekülen die Elektronendichte auf Null absinken. In dem Urotropingitter kommen nun zwei verschiedene Molekülabstände vor. Den größeren Abstand findet man längs der Würfelkante, den kleineren längs der Raundiagonalen des Würfels. Man sieht, daß längs der Würfelkante in einem ziemlich großen Bereich das Niveau Null erreicht wird (um C herum). In Richtung der Raundiagonale ist der Bezirk, innerhalb dessen die Elektronendichte auf annähernd Null absinkt, recht klein. Er ist aber merkwürdigerweise auf beiden Seiten begrenzt von Erhebungen, die eine ziemliche Höhe erreichen (0,9 Einheiten!).

Die Deutung dieser Erhebungen sei an Hand des kleinen Ausschnittes gegeben. Hier ist das Höhenliniensystem im linken unteren Zipfel des Elektronendichtediagrammes durch schwache Linien angedeutet. Man erkennt unschwer die Erhebung bei A zwischen den beiden charakteristischen Zungen wieder, sowie rechts oben und links unten je ein N-Atom und eine CH_2 -Gruppe. Über dem schwach gezeichneten System befindet sich ein kräftiger ausgezogener Linienstrich, das dadurch erhalten wurde, daß der normale Elektronendichteabfall des N-Atoms vom Zentrum zum Punkt B und der normale Abfall des C-Atoms vom Zentrum zum Punkt C in sinngemäßer Weise unter Berücksichtigung auch der Überlappungen der beiden Atome von der tatsächlich gefundenen Elektronendichte abgezogen wurde. Der nunmehr verbleibende Rest ergibt drei runde, fast genau gleich hohe Erhebungen, von denen zwei unschwer den Wasserstoffatomen der direkt benachbarten C-Atome zugeordnet werden können. Die dritte Erhebung befindet sich genau in der Mitte zwischen zwei Molekülen und kann folglich weder dem einen noch dem anderen Molekül zugeordnet werden.

Diese schwache Erhebung ist ohne jeden Zweifel reell und stellt eine homöopolare Bindung der Urotropinmoleküle untereinander dar. Der Chemiker kennt diese Bindung schon längst, er weiß nämlich, daß das Hexamethylentetramin pro Molekül z. B. ein Molekül Br_2 zu binden vermag und daß diese Verbindung überhaupt durch die Fähigkeit, mit einer außerordentlich großen Zahl von Substanzen Additionsverbindungen zu bilden, ausgezeichnet

ist. In völlig analoger Weise geht hier offenbar die gegenseitige Bindung der Moleküle im Kristall vor sich.

Das stimmt sogar recht gut quantitativ. Wir haben nämlich um ein Molekül herum 8 (seitlich) und 4 (oben und unten) = 12 solcher Brücken. Da von je zweien dieser Brücken nur eine zu dem betrachteten Molekül zu rechnen ist, erhalten wir 6 Brücken pro Molekül. Da jede Brücke ihrer Elektronendichte nach etwa $\frac{1}{2}$ Elektron darstellt, entfallen also auf das Molekül 2 Elektronen insgesamt für diese Bindung. Das entspricht genau der Zahl der Elektronen, die zur Bindung von 1 Br_2 pro Molekül nötig sein dürften.

Wir finden auch am Ort des Wasserstoffatoms der CH_2 -Gruppe nur wenig mehr als $\frac{1}{2}$ Elektronen. Das hat seinen Grund darin, daß

1. diese Wasserstoffatome ihre Elektronen teilweise für die Bindung von Molekül zu Molekül hergeben und
2. ihre Elektronen in der Elektronenhülle des C-Atoms verschmiert sind, was man auch deutlich am Verlauf der nur von diesen Elektronen herrührenden Höhenlinien in der Bezeichnung der Abb. 11 erkennt.

Unsere Untersuchung am Urotropin liefert also folgende Ergebnisse:

1. Die Moleküle im Kristall werden nicht nur durch *van der Waalsche* Kräfte zusammengehalten. Es ist vielmehr eine schwache intermolekulare Bindung vorhanden von gleicher Art wie die, die die Addition von einem Br_2 pro $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ bewirkt.
2. Die Wasserstoffatome der Methylengruppen lassen sich aus unseren Meßdaten lokalisieren bezüglich des Ortes, an dem die Wahrscheinlichkeit, das H-Elektron anzutreffen, am größten ist.
3. Die H-Atome der CH_2 -Gruppe sind in die Elektronenschale des C-Atoms eingebaut, eine Vorstellung, die von *H. G. Grimm*¹¹⁾ bereits früher entwickelt wurde.

Unsere Untersuchungen am Urotropin haben uns so zu interessanten, teilweise auch von uns nicht vermuteten Ergebnissen geführt, und wir beabsichtigen daher, die von uns verfeinerte Methode der *Fourier-Analyse* auf eine Anzahl verwandter Fragestellungen anzuwenden, die sich ja gerade auf dem Gebiet der chemischen Bindung in großer Zahl darbieten.

Zusammenfassend darf wohl gesagt werden, daß die röntgenographischen Methoden auch geeignet sind, über feinere Fragen der chemischen Bindung Aussagen zu machen und daß die Entwicklung dieses fruchtbaren Hilfsmittels der Forschung noch keineswegs als abgeschlossen zu betrachten ist.

[A. 17.]

¹¹⁾ Vgl. z. B. *Grimm u. Wolf*, Handbuch der Physik von *Geiger u. Scheel*, 2. Aufl. XXIV, 2, S. 985.