

Das Konzept der „Wasserstoffbindung“ oder „Wasserstoffbrücke“ hat sich als einer der nützlichsten Strukturbegriffe der modernen Naturwissenschaft erwiesen. Die Eigenschaften von Substanzen mit Wasserstoffbrücken hängen von Stärke, Symmetrie und Polarität dieser Bindungen ab, und diese charakteristischen Eigenschaften stehen ihrerseits in Beziehung zu den effektiven negativen Ladungen und dem Abstand der Brückenkopfatome sowie zum Ausmaß der Kopplung mit anderen Wasserstoffbrücken. Symmetrische Wasserstoffbrücken gibt es in den FHF^- - und H_5O_2^+ -Ionen und in einigen sauren Verbindungen. Gekoppelte Wasserstoffbrücken treten z. B. in Eis, flüssigem Wasser, Hydrochinonclathraten, Stärke, Cellulose, Polypeptiden, Nucleinsäuren, Kaliumdihydrogenphosphat und Silicathydraten auf. – Bei künftigen Untersuchungen sollten Systeme mit gekoppelten, nahezu symmetrischen Wasserstoffbrücken interessante Effekte zeigen.

1. Einleitung

Abgesehen von der kovalenten Bindung zwischen Atomen und den Coulombschen Anziehungs- und Abstoßungskräften zwischen Ionen halte ich die Wasserstoffbindung für das wichtigste Strukturprinzip in Chemie und Biologie. Diese Bindung ist auch für die Physik, Kristallographie, Mineralogie, Geologie, Meteorologie und andere naturwissenschaftliche Disziplinen von großer Bedeutung. Mit Befriedigung stelle ich fest, daß der Begriff der Wasserstoffbindung von mir eingeführt wurde, nämlich die Vorstellung, daß ein Wasserstoffatom gleichzeitig mit zwei anderen Atomen verbunden sein kann^[1-6]; das war gerade vor 50 Jahren. Es schien vernünftig zu sein, daß ein nicht bindendes Elektronenpaar – ein „einsames Paar“ – auf ein Proton eine beträchtliche Anziehungskraft ausübt, selbst wenn das Proton bereits an ein anderes Atom gebunden ist.

Wenn sich dieser Aufsatz auf die Aspekte des Themas beschränkt, die mich besonders interessieren, so ist damit nicht beabsichtigt, die großartigen Beiträge Tausender anderer Forscher bei der Entwicklung und Anwendung des Konzepts der Wasserstoffbrückenbindung zu schmälern. Trotz vieler schöner Untersuchungen bleibt aber offensichtlich noch weit mehr zu tun übrig.

2. Frühe Anwendungen

Zuerst wurde die Wasserstoffbrücke zur Erklärung der Tautomerie von Acetessigsäureestern und ähnlichen Verbindungen, der Wechselwirkung von Ammoniak mit Wasser, der Struktur der Schwefelsäure und ähnlicher Phänomene und Strukturen verwendet. Bald danach konnten Latimer und Rodebush^[6] mit diesem Konzept

das Verhalten polarer Verbindungen in wäßriger Lösung sehr erfolgreich diskutieren.

An Ammoniumchloridkristallen ließ sich die Existenz von Wasserstoffbindungen zuerst^[4] eindeutig nachweisen; die Wasserstoffatome müssen auf den Verbindungslinien zwischen Stickstoff- und Chloratomen liegen. Für Eis wurde eine Struktur vorausgesagt, in der jedes Sauerstoffatom tetraedrisch von vier anderen Sauerstoffatomen umgeben ist und die Wasserstoffatome sich wahrscheinlich auf den Verbindungslinien zwischen den Sauerstoffatomen befinden. Kurz danach zeigte W. H. Bragg^[7], daß die Struktur tatsächlich dieser Vorstellung entspricht (Abb. 1 a).

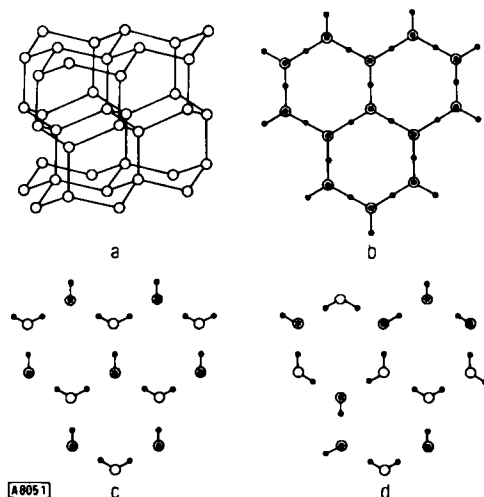


Abb. 1. Die Struktur von Eis. a) Anordnung der Sauerstoffatome, b) Verteilung der Wasserstoff- und Sauerstoffatome unter der (nicht korrekten) Annahme symmetrischer Wasserstoffbindungen, c) und d) zwei der vielen möglichen Verteilungen der Wasserstoff- und Sauerstoffatome bei Vorliegen unsymmetrischer Wasserstoffbindungen.

[*] Prof. Dr. M. L. Huggins
Arcadia Institute for Scientific Research
135 Northridge Lane, Woodside, California 94062 (USA)

[**] Nach einem Vortrag am 8. Oktober 1969 vor der Königlichen Schwedischen Akademie der Wissenschaften in Stockholm und vor sechs weiteren Institutionen an anderen Orten.

3. Symmetrische und unsymmetrische Wasserstoffbindungen

Zunächst wurde angenommen, daß eine Wasserstoffbindung zwischen zwei gleichen Atomen symmetrisch ist (Abb. 1b). Später^[8] wurde – hauptsächlich aus der verhältnismäßig geringen Verschiebung der IR-Banden bei der Kondensation gasförmiger Verbindungen mit Hydroxygruppen – die Unsymmetrie der Wasserstoffbrücken abgeleitet (Abb. 1c und 1d). Nachdem man heute durch Röntgen- und Neutronenbeugung die genaue Lage der Wasserstoffatome ermitteln kann, wissen wir, daß die letztgenannte Ansicht zutrifft. Unabhängig und etwa zur gleichen Zeit stellten *Bernal* und *Fowler*^[9] fest, daß die Wasserstoffbindungen in solchen Stoffen wie Wasser unsymmetrisch sind.

In einer Reihe von Fällen erwiesen sich die Wasserstoffbindungen zwischen zwei gleichen Brückenkopf-Atomen jedoch eindeutig als symmetrisch; das Wasserstoffatom befindet sich also in der Mitte der Brücke. Die erste solche Brücke wurde beim FHF^- -Ion^[10] beobachtet; einige andere Fälle sollen hier erörtert werden.

4. Kurven potentieller Energie

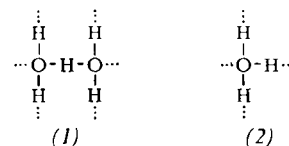
Mit dem Ziel, ein besseres Verständnis der Eigenschaften von Wasserstoffbindungen zu gewinnen, wurden Kurven potentieller Energie für die hypothetische Bewegung eines Wasserstoffatoms längs der Verbindungslinie zwischen zwei Brückenkopf-Sauerstoffatomen berechnet^[11]. Näherungsweise wurde angenommen, daß dabei die Wechselwirkungsenergie zwischen Wasserstoffatom und Sauerstoffatom in gleicher Weise vom Abstand abhängt wie im gasförmigen OH-Molekül. (Fehler bei dieser Annahme würden übrigens die qualitativen Schlüsse beim Vergleich der Kurven nicht beeinflussen.)

Die erhaltenen Diagramme (Abb. 2, linker Teil) zeigen die Kurven potentieller Energie in Abhängigkeit vom Abstand $d_{\text{O}-\text{O}}$ der beiden Sauerstoffatome. Beim gewöhnlich beobachteten Abstand treten zwei Minima auf; dies zeigt eine unsymmetrische Wasserstoffbindung an. Sind die O–O-Abstände etwas kürzer, so findet man nur ein einziges Minimum: die Wasserstoffbrücke ist symmetrisch. In Übereinstimmung mit diesem Ergebnis haben alle bekannten symmetrischen Brücken sehr kurze O–O-Abstände.

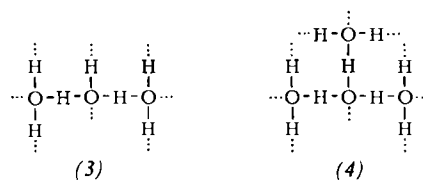
Um festzustellen, wie sich eine Änderung der effektiven negativen Ladung der Brückenkopf-Sauerstoffatome auswirkt, wurde zu den zuvor berechneten Energien ein Coulombscher Term addiert. Wenn die Änderung für beide Sauerstoffatome gilt, bleiben die Kurven symmetrisch; wenn sie nur ein Atom betrifft, werden die Kurven unsymmetrisch (Abb. 2, rechter Teil).

5. Wasserstoff- und Hydroxidionen

Die Betrachtung der Modellkurven in Abbildung 2 legt nahe^[11], daß ein Wasserstoffion in Wasser hauptsächlich aus einem Proton besteht, das, wie in (1) gezeigt, in der Mitte einer kurzen, starken und symmetrischen Wasserstoffbindung liegt, die zwei Wassermoleküle verknüpft, anstelle der gewöhnlich angenommenen H_3O^+ -Einheit (2)^[*].



A priori gibt es keinen Grund, die Möglichkeit von H_7O_3^+ (3) oder H_9O_4^+ -Ionen (4) oder von größeren Ionen auszuschließen.



Die Stabilisierung der kurzen, durch ein einziges Minimum gekennzeichneten Wasserstoffbindungen wird durch die überschüssige positive Ladung bewirkt. Sie sollte aber schwächer werden, wenn die mittlere Überschußladung pro Sauerstoffatom abnimmt.

Zusammensetzung und Struktur des Kations in sauren wäßrigen Lösungen sind bis jetzt unbekannt. In einigen Kristallen mit bekannter Struktur wurden H_3O^+ -Gruppierungen gefunden, in anderen sind H_5O_2^+ -Einheiten mit kurzen, symmetrischen Wasserstoffbindungen vorhanden^[12-14]. Diese Einheiten existieren auch in Lösungen von Säuren in Dimethylsulfoxid^[15].

[*] Bei allen derartigen Formeln ist die positive Ladung weggelassen worden.

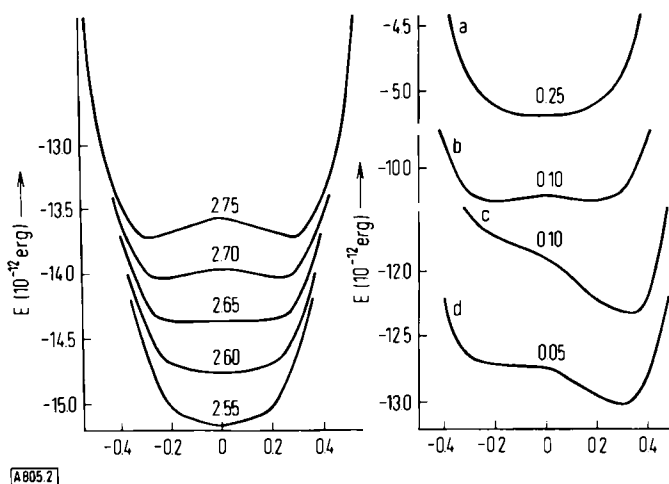
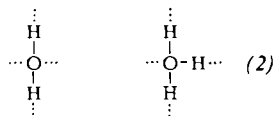


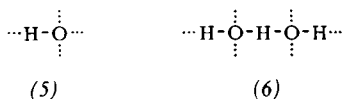
Abb. 2. Berechnete Kurven potentieller Energie für OHO-Wasserstoffbindungen. Die Zahlen an den Kurven bedeuten den Abstand (in Å) zwischen zwei Brückenkopf-Sauerstoffatomen (links). Wirkung eines zugefügten Coulombschen Anziehungsterms α zu beiden O–H-Wechselwirkungen (rechts, Kurven a und b) und zu nur einer O–H-Wechselwirkung (rechts, Kurven c und d). Die Zahlen an den Kurven bedeuten α .

Die Bildung symmetrischer Wasserstoffbindungen in H_5O_2^+ -Ionen kann man folgendermaßen begründen: Im hypothetischen H_3O^+ -Ion (2) wird das Sauerstoffatom eine kleinere effektive negative Ladung als das im Was-



ser haben. Das Sauerstoffatom im H_3O^+ -Ion wird deshalb seine drei Protonen weniger stark anziehen, so daß die von ihnen gebildeten Wasserstoffbindungen nahezu symmetrisch sein werden. Wenn indessen eines dieser Protonen eine völlig symmetrische Wasserstoffbindung bildet, dann erhöht sich die effektive negative Ladung am betrachteten Sauerstoffatom ein wenig, vielleicht gerade genug um zu verhindern, daß die beiden anderen Wasserstoffatome ebenfalls symmetrische Wasserstoffbindungen eingehen.

Ähnlich wird das Sauerstoffatom im hypothetischen OH^- -Ion (5) eine größere effektive negative Ladung als das im Wasser besitzen. Das Sauerstoffatom im Hydroxidion wird demnach jedes entferntere brückenbildende Wasserstoffatom stärker anziehen und dazu neigen, mit diesen Atomen weitgehend symmetrische Brücken zu erzeugen. Ist diese Neigung groß genug, können eine oder mehrere symmetrische Wasserstoffbindungen gebildet werden, die sich durch die Formel (6) oder eine noch kompliziertere wiedergeben lassen.



In dieser Diskussion wurde nicht berücksichtigt, wie weit die besprochene Änderung der effektiven negativen Ladung den Abstand zweier Sauerstoffatome beeinflusst. Diese Änderung würde beim Wasserstoffion als Brückenbildner den O—O-Abstand verkleinern und so die Bildung einer symmetrischen Wasserstoffbindung begünstigen. Beim Hydroxidion würde der Abstand der Sauerstoffatome größer und damit eine symmetrische Wasserstoffbindung weniger wahrscheinlich werden. Die wirklichen Verhältnisse müssen durch künftige Versuche festgestellt werden.

Die elektrische Leitfähigkeit, für die entweder das Wasserstoffion oder das Hydroxidion sorgt, basiert wahrscheinlich auf einem Grotthußschen Kettenprozeß^[11, 16], wobei sich Protonen über eine Energieschwelle von einer Seite einer unsymmetrischen Wasserstoffbindung auf die andere bewegen oder unsymmetrische Wasserstoffbrücken sich in symmetrische umwandeln und umkehrt.

6. Effektive Ladungen

Da die Kurven potentieller Energie die Bedeutung der effektiven negativen Ladungen der Brückenkopf-atome zeigten, wurde versucht^[17], diese Ladungen als Funktionen von Art und Zahl der Atome, die an die Brücken-

kopf-atome gebunden sind, abzuschätzen. Im Zusammenhang mit einer Untersuchung der Wasserstoffbindung in kristallinen Silicathydraten^[18] wurden kürzlich ähnliche Bestimmungen für die Typen von Brückenkopf-Sauerstoffatomen vorgenommen.

Die rohen Schätzungen der effektiven Ladungen der Brückenkopf-atome (ohne Berücksichtigung des Anteils, der auf das Brücken-Wasserstoffatom entfällt) wurden wie folgt durchgeführt: Zur Ladung -2 eines „Oxidions“ wurde $+1$ für ein benachbartes Silicium-, $+1/6$ für ein benachbartes Natrium-, $+3/4$ für ein nahes Brücken-Wasserstoffatom und $+1/4$ für ein weiter abstehendes Brücken-Wasserstoffatom addiert. Die so berechneten Werte sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1. Ermittelte effektive Ladungen der Brückenkopf-Sauerstoffatome in hydratisierten Silicaten.

Teilstrukturformel [a]	Berechnete Ladung
$\text{O}(\text{H}\cdots\text{H}\cdots\text{Na})$	-0.83
$\text{O}(\text{H}\cdots 2\cdots\text{H})$	-0.75
$\text{O}(\text{Si}, 2\cdots\text{Na})$	-0.67
$\text{O}(\text{Si}\cdots\text{H}\cdots\text{Na})$	-0.58
$\text{O}(\text{Si}, 2\cdots\text{H})$	-0.50
$\text{O}(\text{Si}, 2\cdots\text{H}\cdots\text{Na})$	-0.33
$\text{O}(2\text{H}\cdots\text{Na})$	-0.33
$\text{O}(\text{Si}, 3\cdots\text{H})$	-0.25
$\text{O}(2\text{H}\cdots\text{H})$	-0.25
$\text{O}(\text{Si}, \text{H}\cdots\text{Na})$	-0.08
$\text{O}(\text{Si}, \text{H}\cdots\text{H})$	0.00

[a] Das Brücken-Wasserstoffatom ist im Klammerausdruck nicht enthalten.

In den ersten fünf Fällen der Tabelle 1 befinden sich die Brücken-Wasserstoffatome in der Nähe der Sauerstoffatome, für welche die Ladung berechnet wurde. Wenn man den Anteil der Brücken-Wasserstoffatome einbezieht, ist in jedem Falle die gesamte berechnete Ladung um 0.75 Einheiten positiver als der Tabellenwert. In den letzten sechs Fällen steht der Brücken-Wasserstoff am weiter entfernten Ende der Brücke; daher ist der gesamte berechnete Wert nur um 0.25 Einheiten positiver als der in Tabelle 1 angegebene. Wie erwartet sind die berechneten Gesamtladungen nie sehr weit weg vom Wert Null. (Tabelle 1 in^[18] gibt die berechneten Gesamtladungen für die Sauerstoffatome in $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{SiO}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ - und $\text{Ca}_3(\text{HSiO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Kristallen wieder.)

Bis bessere Methoden verfügbar sind, sollten derartige Abschätzungen der effektiven Ladungen der Brückenkopf-atome beim Vergleich von Symmetriegrad und Energieinhalten von Wasserstoffbindungen nützlich sein. Nebenbei soll bemerkt werden, daß einige der Sauerstoffatome in diesen Silicathydraten nicht nur an ein Siliciumatom gebunden sind, sondern auch in vier Wasserstoffbindungen als der vom Wasserstoffatom weiter entfernte Brückenkopf dienen. Da ein Sauerstoffatom in seiner Valenzschale nur vier Elektronenpaare besitzt, wird eine frühere Annahme bestätigt, daß die Anziehung zwischen Sauerstoffatom und weiter entferntem Wasserstoffatom in einer unsymmetrischen OHO-Wasserstoffbrücke überwiegend Coulombscher Art ist.

7. Gekoppelte Wasserstoffbindungen

In Kristallen organischer Verbindungen mit Hydroxygruppen liegen stets Ketten oder Ringe vor, an deren Zusammenhalt Wasserstoffbindungen beteiligt sind. Jedes Sauerstoffatom bildet dabei einen Brückenkopf für zwei Wasserstoffbindungen (s. Abb. 3–5).

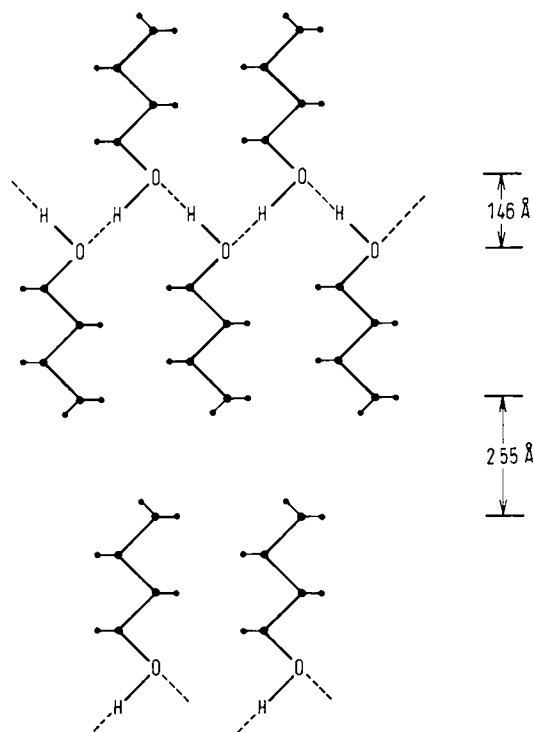
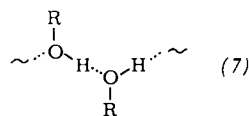


Abb. 3. Struktur eines kristallinen Alkohols, schematisch [17].

In der Cellulose ist wahrscheinlich eine Hydroxygruppe jedes Ringes über eine Wasserstoffbindung mit dem Sauerstoffatom im nächsten Ring verknüpft. Die anderen Hydroxygruppen bilden vermutlich Ketten aus Wasserstoffbindungen, indem benachbarte Moleküle unge-

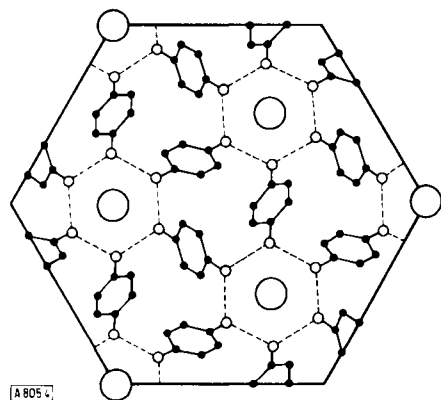


Abb. 4. Projektion der Struktur eines Hydrochinonclathrats [19]. Die großen Kreise zeigen die Stellen für Gastmoleküle.

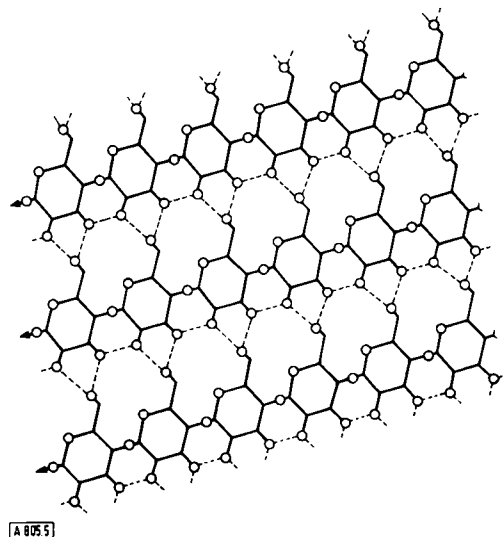


Abb. 5. Vorgeschlagene Spiralstruktur für eine Form der Amylose [20–22]. (Man stelle sich vor, daß das Diagramm auf einen Papierzylinder gezeichnet wurde. Der Zylinder wurde dann parallel zu seiner Achse aufgeschnitten und ausgebreitet.)

fähr so aneinandergereiht werden wie in den aufeinanderfolgenden Windungen der für die Amylose postulierten Helix^[22,23].

In kristallinen Carbonsäuren sind die Carboxygruppen ebenfalls unter Beteiligung von Wasserstoffbindungen miteinander zu Ketten oder Ringen verbunden (Abb. 6).

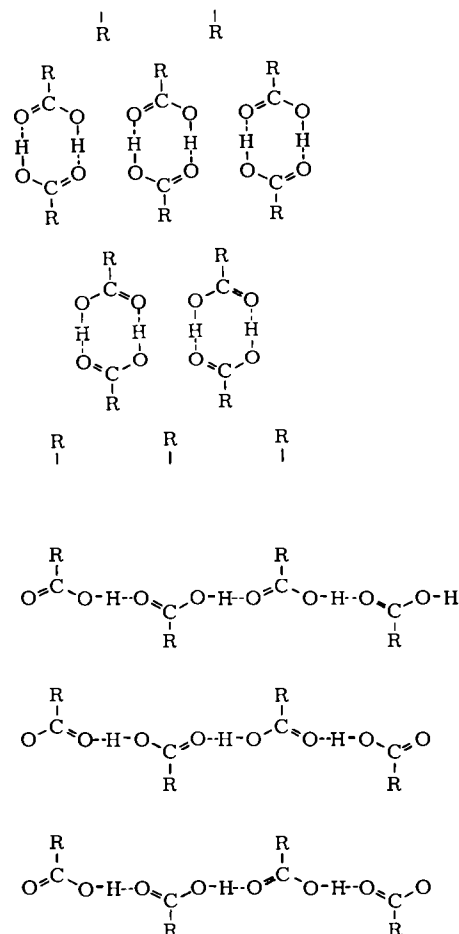


Abb. 6. Zwei Strukturtypen kristalliner Fettsäuren, schematisch [17].

Ähnliche Verhältnisse herrschen in Proteinen, Polypeptiden und anderen Verbindungen, die CO-NH-Gruppen enthalten (s. Abb. 7 und 8).

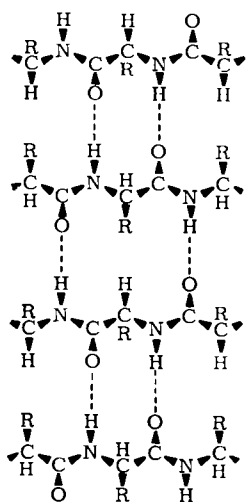
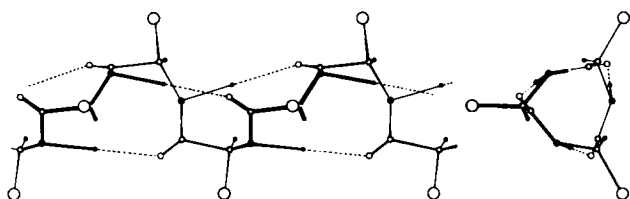


Abb. 7. NHO-Wasserstoffbindung zwischen Ketten in Faserproteinen und Polypeptiden [17, 23–25].



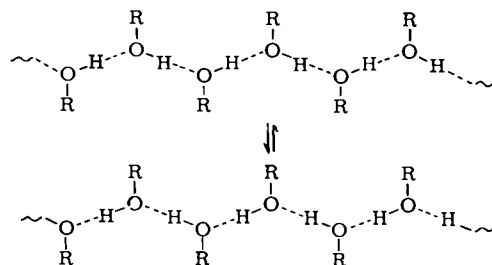
[A 805.8]

Abb. 8. Zwei Projektionen einer der Helixstrukturen mit NHO-Wasserstoffbindungen, die für Proteine und andere Polypeptide [25–27] vorgeschlagen wurden.

Es sei vermerkt, daß ich, entgegen zahlreicher Feststellungen in der Literatur, bereits vor mehr als dreißig Jahren für Protein- und Polypeptidstrukturen die Begriffe der NHO-Wasserstoffbindung, der parallel und antiparallel gestreckten Ketten, der Helixstrukturen und der planaren Peptideinheit eingeführt habe^[17, 23–25, 27]. Es war mir damals nicht möglich nachzuweisen, welche der in Betracht kommenden Helixstrukturen in den Proteinen verwirklicht sind. Diese Entscheidung konnte erst getroffen werden, nachdem Röntgenbeugungsdiagramme von synthetischen Polypeptiden verfügbar waren.

In einer Kette oder einem Ring aus Hydroxygruppen, die unter Beteiligung von Wasserstoffbindungen verknüpft sind (s. Abb. 9 für eine Kette), sollte man eine Resonanz zwischen den beiden entgegengesetzt polarisierten Strukturen erwarten. Diese Resonanz sollte bei sehr unsymmetrischen Wasserstoffbindungen klein sein, bei symmetrischen oder nahezu symmetrischen Wasserstoffbindungen aber groß und wichtig werden. Sie erhöht die Beständigkeit des Systems und macht jede Wasserstoffbrücke symmetrischer, als sie es ohne Resonanz wäre. Eine ähnliche Resonanz sollte in den Ketten und Ringen aus Carbonsäuren und aus Amiden auftreten, da

die Wasserstoffbindungen miteinander über konjugierte Bindungssysteme verknüpft sind. Die beiden Grenzstrukturen unterscheiden sich formal durch Austausch der Linien und Punkte in den Wasserstoffbindungen und durch Austausch der Einfach- und Doppelbindungen in den $O=C-O$ - bzw. $O=C-N$ -Gruppen.

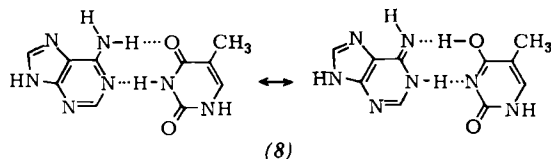


[A 805.9]

Abb. 9. Umkehr der Polarisation in einer Kette gekoppelter unsymmetrischer Wasserstoffbindungen.

Ein anderes Phänomen^[28], das m. E. gleich wichtig ist, kann als synchronisierte Oszillation der Wasserstoffatome der Wasserstoffbrücken in der Kette oder im Ring und der Elektronenwolken in den Sauerstoffatomen oder den OCO- sowie OCN-Gruppen zwischen den Wasserstoffbrücken beschrieben werden. Dieser Effekt sollte um so wichtiger sein, je breiter und weniger steil die Kurve potentieller Energie nahe ihrem Minimum ist; weiterhin um so wichtiger, je mehr sich diese Kurve jener mit einem einzigen Minimum nähert, d. h., je symmetrischer die Wasserstoffbindung ist, wenn die Brückenkopfatome gleich sind. Diese synchronisierte Oszillation führt wie die Resonanz dazu, daß die Wasserstoffbindungen ein wenig symmetrischer werden, sich also der Kurve potentieller Energie mit einem Minimum stärker annähern, als dies sonst der Fall wäre.

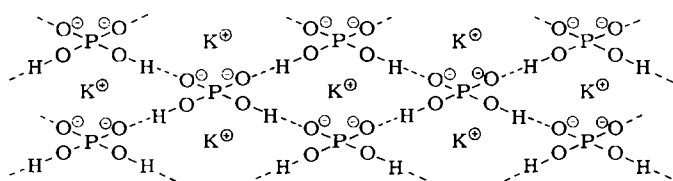
Die Wasserstoffbindung der Basenpaare in den Nucleinsäuren wird zwar oft angeführt, die wichtige Stabilisierung dieser Bindungen durch Resonanz und synchronisierte Oszillation wird jedoch kaum erwähnt. Formel (8) gibt zwei der Grenzzustände für die Wasserstoffbindung zwischen Adenin und Thymin wieder.



Auch Zwitterionenzustände tragen zweifellos beträchtlich zur Stabilisierung bei sowie m. E. die synchronisierten Oszillationen der Atome, besonders der Wasserstoffatome, und der Elektronenwolken rund um den Ring.

Wasserstoffbindungen in einer zwei- oder dreidimensional vernetzten Struktur können ebenfalls gekoppelt sein.

Dies ist z. B. in kristallinem KH_2PO_4 und in einigen anderen ferroelektrischen Substanzen der Fall^[22] (Abb. 10).



[A 805.10]

Abb. 10. Struktur in einem Bereich eines KH_2PO_4 -Kristalls [22]. Die Polarisation kann umgekehrt werden, indem man jedes Wasserstoffatom entlang der Wasserstoffbindung verschiebt.

Innerhalb eines Bezirks ist die Polarisation aller Wasserstoffbindungen und ebenso die aller zugehörigen Phosphatgruppen wahrscheinlich einheitlich. Ändert man das äußere elektrische Feld, so kann diese Polarisation umgekehrt werden; dies deutet darauf hin, daß die Wasserstoffbindungen nahezu symmetrisch sind und eine sehr kleine Schwelle potentieller Energie zwischen den beiden Minima haben. Auch der kurze Sauerstoff/Sauerstoff-Abstand läßt diesen Schluß zu.

Eine ähnliche Umkehrung der Polarität durch äußere Einwirkung oder chemische Veränderung der Kettenenden sollte bei Ketten mit gekoppelten Wasserstoffbindungen möglich sein, wenn die Energiebarrieren klein genug sind. Mit Hilfe der angegebenen Grundlagen sollte es gelingen, viele Substanzen zu entwerfen und herzustellen, die stark gekoppelte Wasserstoffbrücken und selbst bei Raumtemperatur sehr kleine Energieschwellen besitzen. Es sollte interessant sein, die Eigenschaften der Systeme in Abhängigkeit von vielen Faktoren zu untersuchen: von der Struktur, von der Art der Atome oder der Gruppen, die die Wasserstoffbrücken miteinander verbinden, von der Art anderer Atome oder Gruppen, die mit den Brückenkopf-Sauerstoff- oder -Stickstoffatomen verbunden sind, von der Anwesenheit von Protonendonoren oder -acceptoren oder Elektronendonoren oder -acceptoren usw. an den Kettenenden oder an der Oberfläche sowie vom äußeren Feld. In einigen Fällen sollte es möglich sein, Impulse oder Wellen durch solche Systeme zu schicken oder eine Art stehender Wellen

zu erzeugen. Es ist vorauszusehen, daß Synthese und Untersuchung solcher Systeme sich als sehr anregend erweisen werden. Vielleicht erhält man dadurch Modelle für die Leitung der Nervenimpulse^[29] oder für die Hirntätigkeit einschließlich des Erinnerungsvermögens.

Eingegangen am 29. Juni 1970 [A 805]

Übersetzt von Prof. Dr. Hermann Kämmerer, Prof. Dr. Werner Kern und Rita Weis, Mainz

- [1] M. L. Huggins, Abschlussarbeit in Anorganischer Chemie für Fortgeschrittene, University of California, 1919.
- [2] M. L. Huggins, *Science* **55**, 459 (1922).
- [3] M. L. Huggins, *J. Phys. Chem.* **26**, 601 (1922).
- [4] M. L. Huggins, *Phys. Rev.* **19**, 346 (1922).
- [5] G. N. Lewis: *Valence and the Structure of Atoms and Molecules*, Chemical Catalog Co., New York 1923, S. 109: „It seems to me that the most important addition to my theory of valence lies in the suggestion of what has become known as the hydrogen bond. The idea was first suggested by Dr. M. L. Huggins and was also advanced by Latimer and Rodebush . . .“
- [6] W. M. Latimer u. W. H. Rodebush, *J. Amer. Chem. Soc.* **42**, 1419 (1920): „Mr. Huggins of this laboratory in some work as yet unpublished, has used the idea of a hydrogen kernel held between two atoms as a theory in regard to certain organic compounds.“
- [7] W. H. Bragg, *Proc. Phys. Soc.* **34**, 98 (1922).
- [8] M. L. Huggins: *Chemistry, the Science of Atoms and Their Interactions*. Lehrbuch, nur als Manuskript vervielfältigt, 1933.
- [9] J. D. Bernal u. R. H. Fowler, *J. Chem. Phys.* **1**, 515 (1933).
- [10] R. M. Bozorth, *J. Amer. Chem. Soc.* **45**, 2128 (1923).
- [11] M. L. Huggins, *J. Phys. Chem.* **40**, 723 (1936).
- [12] A. Nakahara, Y. Saito u. H. Kuroya, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **25**, 331 (1952).
- [13] J.-O. Lundgren u. J. Olovsson, *Acta Crystallogr.* **23**, 966 (1967).
- [14] A. F. Beecham, A. C. Hurley, M. F. Mackay, V. W. Maslen u. A. McL. Mathieson, *J. Chem. Phys.* **49**, 3312 (1968).
- [15] J. M. Williams u. M. Kreevoy, *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 5499 (1967).
- [16] M. L. Huggins, *J. Amer. Chem. Soc.* **53**, 3190 (1931).
- [17] M. L. Huggins, *J. Org. Chem.* **1**, 407 (1936).
- [18] M. L. Huggins, *Acta Crystallogr.* **26B**, 219 (1970).
- [19] D. E. Palin u. H. M. Powell, *J. Chem. Soc.* **1947**, 208.
- [20] R. E. Rundle u. D. French, *J. Amer. Chem. Soc.* **65**, 1707 (1943).
- [21] R. E. Rundle u. F. C. Edwards, *J. Amer. Chem. Soc.* **65**, 2200 (1943).
- [22] M. L. Huggins, *J. Chem. Educ.* **34**, 480 (1957).
- [23] M. L. Huggins: *Physical Chemistry of High Polymers*, Wiley, New York 1958.
- [24] M. L. Huggins, *Annu. Rev. Biochem.* **11**, 27 (1942).
- [25] M. L. Huggins, *Chem. Rev.* **32**, 195 (1943).
- [26] H. S. Taylor, *Proc. Amer. Phil. Soc.* **85**, 1 (1941).
- [27] M. L. Huggins, *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 3963 (1952).
- [28] M. L. Huggins, *Nature* **139**, 550 (1937).
- [29] M. L. Huggins, *Amer. Scientist* **31**, 338 (1943).