

- [38] G. E. Schulz, H. Zappe, D. J. Worthington u. M. A. Rosemeyer, FEBS Lett. 54, 86 (1975).
- [39] M. J. Adams, G. C. Ford, R. Koekoek, P. J. Lentz, A. McPherson, M. G. Rossmann, I. E. Smiley, R. W. Schevitz u. A. J. Wonacott, Nature 227, 1098 (1970).
- [40] S. G. Warren, B. F. P. Edwards, D. R. Evans, D. C. Wiley u. W. N. Lipscomb, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 70, 117 (1973).
- [41] M. Grüter u. R. M. Franklin, J. Mol. Biol. 89, 163 (1974).
- [42] G. W. Tischendorf, H. Zeichardt u. G. Stöffler, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 72, 4820 (1975).
- [43] L. Pauling u. R. B. Corey, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 37, 729 (1951).
- [44] A. V. Guzzo, Biophys. J. 5, 809 (1965).
- [45] J. W. Prothero, Biophys. J. 6, 367 (1966).
- [46] R. Leberman, J. Mol. Biol. 5, 23 (1971).
- [47] P. N. Lewis, F. A. Momany u. H. A. Scheraga, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 68, 2293 (1971).
- [48] M. Schiffer u. A. B. Edmundson, Biophys. J. 8, 29 (1968).
- [49] P. Y. Chou u. G. D. Fasman, Biochemistry 13, 222 (1974).
- [50] V. I. Lim, J. Mol. Biol. 88, 873 (1974).
- [51] B. Robson u. R. H. Pain, Biochem. J. 141, 883 (1974).
- [52] K. Nagano, J. Mol. Biol. 84, 337 (1974).
- [53] E. A. Kabat u. T. T. Wu, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 70, 1473 (1973).
- [54] A. V. Finkelstein u. O. B. Ptitsyn, J. Mol. Biol. 62, 613 (1971).
- [55] P. N. Lewis, N. Gö, M. Gö, D. Kotelchuck u. H. A. Scheraga, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 65, 810 (1970).
- [56] G. E. Schulz, C. D. Barry, J. Friedman, P. Y. Chou, G. D. Fasman, A. V. Finkelstein, V. I. Lim, O. B. Ptitsyn, E. A. Kabat, T. T. Wu, M. Levitt, B. Robson u. K. Nagano, Nature 250, 140 (1974).
- [57] E. A. Kabat u. T. T. Wu, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 71, 4217 (1974).
- [58] B. W. Matthews, Biochim. Biophys. Acta 405, 442 (1975).
- [59] I. D. Kuntz, J. Am. Chem. Soc. 94, 4009 (1972).
- [60] H. W. Wyckoff, D. Tsernouglou, A. W. Hanson, J. R. Knox, B. Lee u. F. M. Richards, J. Biol. Chem. 245, 305 (1970).
- [61] C. C. F. Blake, D. F. Koenig, G. A. Mair, A. C. T. North, D. C. Phillips u. V. R. Sarma, Nature 206, 757 (1965).
- [62] E. T. Adman, L. C. Sieker u. L. H. Jensen, J. Biol. Chem. 248, 3987 (1973).
- [63] P. M. Colman, J. Deisenhofer, R. Huber u. W. Palm, J. Mol. Biol. 100, 257 (1976).
- [64] R. J. Poljak, L. M. Amzel, B. L. Chen, R. P. Phizackerley u. F. Saul, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 71, 3440 (1974).
- [65] D. M. Segal, E. A. Padlan, G. H. Cohen, S. Rudikoff, M. Potter u. D. R. Davies, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 71, 4298 (1974).
- [66] A. B. Edmundson, K. R. Ely, E. E. Abola, M. Schiffer u. N. Panagiotopoulos, Biochemistry 14, 3953 (1975).
- [67] J. S. Richardson, D. C. Richardson, K. A. Thomas, E. W. Silverton u. D. R. Davies, J. Mol. Biol. 102, 221 (1976).
- [68] K. D. Hardman u. C. F. Ainsworth, Biochemistry 11, 4910 (1972).
- [69] C. C. F. Blake, M. F. Geisow, I. D. A. Swan, C. Rerat u. B. Rerat, J. Mol. Biol. 88, 1 (1974).
- [70] J. J. Birktoft u. D. M. Blow, J. Mol. Biol. 68, 187 (1972).
- [71] R. E. Fenna u. B. W. Matthews, Nature 258, 573 (1975).
- [72] D. W. Banner, A. C. Bloomer, G. A. Petsko, D. C. Phillips, C. I. Pogson, I. A. Wilson, P. H. Corran, A. J. Furth, J. D. Milman, R. E. Offord, J. D. Piddle u. S. G. Waley, Nature 255, 609 (1975).
- [73] C. C. F. Blake, Essays Biochem. 11, 37 (1975).
- [74] F. A. Quirocho u. W. N. Lipscomb, Adv. Protein Chem. 25, 1 (1971).
- [75] M. F. Perutz, H. Muirhead, J. M. Cox u. L. C. G. Goaman, Nature 219, 131 (1968).
- [76] C. Chothia, J. Mol. Biol. 75, 295 (1973).
- [77] M. J. E. Sternberg u. J. M. Thornton, J. Mol. Biol. 105, 367 (1976).
- [78] J. Bergsma, W. G. J. Hol, J. N. Jansonius, K. H. Kalk, J. H. Ploegman u. J. D. G. Smit, J. Mol. Biol. 98, 637 (1975).
- [79] M. G. Rossmann, D. Moras u. K. W. Olsen, Nature 250, 194 (1974).
- [80] A. D. McLachlan, Nature New Biol. 240, 83 (1972).
- [81] R. H. Kretsinger, Nature New Biol. 240, 85 (1972).
- [82] O. B. Ptitsyn, J. Mol. Biol. 88, 287 (1974).
- [83] M. F. Perutz, J. Mol. Biol. 13, 646 (1965).
- [84] T. Takano, O. B. Kallai, R. Swanson u. R. E. Dickerson, J. Biol. Chem. 248, 5234 (1973).
- [85] R. M. Stroud, Sci. Am. 233, 74 (Juli 1974).
- [86] G. M. Edelman, Science 180, 830 (1973).
- [87] M. O. Dayhoff: Atlas of Protein Structure. Natl. Biomed. Res. Foundation, Washington 1972.
- [88] B. S. Hartley, Philos. Trans. R. Soc. London Ser. B: 257, 77 (1970).
- [89] J. H. Collins, J. D. Potter, M. J. Horn, G. Wilshire u. N. Jackman, FEBS Lett. 36, 268 (1973).
- [90] A. D. McLachlan, M. Stewart u. L. B. Smillie, J. Mol. Biol. 98, 281 (1975).
- [91] B. W. Matthews u. S. J. Remington, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 71, 4178 (1974).
- [92] W. J. Browne, A. C. T. North, D. C. Phillips, K. Brew, T. C. Vanaman u. R. L. Hill, J. Mol. Biol. 42, 65 (1969).
- [93] G. E. Schulz u. R. H. Schirmer, Nature 250, 142 (1974).
- [94] G. Friedlander u. J. W. Kennedy: Introduction to Radiochemistry. Wiley, New York 1949.
- [95] M. Levitt, J. Mol. Biol. 82, 393 (1974).
- [96] R. H. Kretsinger u. C. D. Barry, Biochim. Biophys. Acta 405, 40 (1975).
- [97] O. B. Ptitsyn u. A. A. Rashin, Biophys. Chem. 3, 1 (1975).
- [98] M. Levitt u. A. Warshel, Nature 253, 694 (1975).

Experimentelle Elektronendichten und chemische Bindung

Von Philip Coppens^[*]

In diesem Fortschrittsbericht werden einige neue Ergebnisse der Analyse von Ladungsdichten durch Röntgen- und Neutronenbeugung diskutiert. Zu den Problemen, die auf solche Weise in mehreren Laboratorien untersucht werden, gehören die Natur von Einfach-, Doppel- und Dreifachbindungen, die Hybridisierung einsamer Elektronenpaare, die Bindungseigenschaften von Metallen, Metallallegierungen und Organometallverbindungen sowie die Ableitung physikalischer Eigenschaften aus Röntgenbeugungsdichten. Beim jetzigen Entwicklungsstand der Methodik sind bereits Untersuchungen an Serien von verwandten Verbindungen möglich, was zu einer breiteren Anwendung führen sollte.

Offensichtlich ist ein Molekül viel komplizierter als ein Atom. Es stellt sich daher die Frage: Was geschieht mit einem Atom, wenn es Teil eines Moleküls wird? [C. A. Coulson, Mem. Soc. R. Sci. Liege, Collect. 8, 6 (2), 143 (1971)].

[*] Prof. Dr. P. Coppens
Chemistry Department
State University of New York at Buffalo
Buffalo, New York 14214 (USA)

1. Einführung

Einen Teil der Antwort auf diese trügerisch einfache Frage kann man durch die kristallographische Auswertung der Röntgen- und Neutronenbeugung bekommen. Da die Röntgenstreuung primär ein Produkt der Wechselwirkung zwischen Röntgenstrahlen und Elektronen ist, beinhaltet sie Information über die Elektronenverteilung in dem streuenden Stoff. Schon

1918 erörterten *Debye* und *Scherrer* eine derartige Bestimmung von Elektronenbahnen^[1], aber aus Gründen, die man jetzt besser verstehen kann, blieb ihnen die Verwirklichung dieses Ziels versagt. Bahnbrechende Arbeiten in den fünfziger und sechziger Jahren^[2] waren notwendig, bevor technische Neuerungen wie automatische Diffraktometer und schnelle Rechenanlagen die Verbesserungen der Genauigkeit mit sich brachten, die Details der Elektronenverteilung für den experimentellen Forscher zugänglich machen.

Eines der Probleme, mit denen man konfrontiert wurde, war die Tatsache, daß nicht nur die Elektronenverteilung, sondern auch die thermischen Bewegungen der Atome aus den Messungen abzuleiten waren. Ein bedeutender Schritt nach vorn wurde durch die Verfügbarkeit von Neutronenstrahlen hoher Flußdichte bei Kernreaktoren ermöglicht, was eine unabhängige Bestimmung der Atomparameter erlaubte, da Neutronen nicht mit Elektronen, sondern mit Atomkernen (durch Kernkräfte) in Wechselwirkung treten. Neuere Verbesserungen der Methodik, die im folgenden diskutiert werden, beruhen aber auch darauf, die kombinierte Information allein von genauen Röntgenmessungen bei tiefer Temperatur zu bekommen, so daß nicht mehr in jedem Fall der zweifache Arbeitsaufwand und die Kosten für die Messung von Röntgen- und Neutronendaten erforderlich sind.

Die aktuelle Analyse der Ladungsdichte mit genauen Beugungsmethoden wird zunehmend anspruchsvoller und eignet sich nun für Kristalle mit genügend kompliziertem Aufbau, um chemisch interessant zu sein. Hier soll an einer Auswahl typischer Beispiele verdeutlicht werden, welche chemische und physikalische Informationen beim derzeitigen Stand der Entwicklung erhältlich sind. Eine umfassendere Übersicht (bis Anfang 1974) und ein Vergleich der experimentellen und theoretischen Ergebnisse sind anderswo veröffentlicht worden^[3, 4].

1.1. Differenzdichten und experimentelle Überlegungen

Der Einfluß der chemischen Bindung auf die Elektronendichte ist – betrachtet man die Gesamtzahl der Elektronen in einem Feststoff – verhältnismäßig gering. In einer ziemlich guten Näherung ist deshalb die Elektronendichte ρ gleich der Summe der Dichten, die die einzelnen Atome zeigen würden, wenn man alle Wechselwirkungen mit Nachbaratomen vernachlässigt. Da uns jedoch gerade die kleinen Bindungseffekte interessieren, ist es am günstigsten, den Unterschied zwischen der experimentell beobachteten Dichte und der Dichte der freien Atome in ihrem elektronischen Grundzustand (zentriert bei den Atomlagen im Kristall) zu berechnen; diese Funktion wird Deformationsdichte genannt, da sie die Deformation ausdrückt, die zustandekommt, wenn die Atome unter Bildung von chemischen Bindungen in Wechselwirkung treten:

$$\rho_{\text{Deformation}} = \rho_{\text{beobachtet}} - \sum_{\text{alle Atome}} \rho_{\text{freies Atom}} \quad (1)$$

In anderen Fällen, wo wir die Verteilung von allen Valenzelektronen, die an der chemischen Bindung beteiligt sind, studieren wollen, müssen die inneren Schalen („core“) aller Atome abgezogen werden, um die Valenzverteilung ρ_{Valenz} zu bekommen:

$$\rho_{\text{Valenz}} = \rho_{\text{beobachtet}} - \sum_{\text{alle Atome}} \rho_{\text{innere Schalen}} \quad (2)$$

Diese zweite Funktion wird die chemische Bindung weniger klar zum Ausdruck bringen, da sie viel mehr Elektronen repräsentiert, sie ist aber manchmal beim Vergleich mit theoretischen Befunden von Nutzen, die sich nicht immer durch Gleichung (1) beschreiben lassen.

Die beobachtete Dichte für beide Gleichungen (1) und (2) wird durch eine Fourier-Summierung der beobachteten Röntgenamplituden bestimmt, während der berechnete atomare Anteil in analoger Weise von Röntgenamplituden abgeleitet wird, die für die Funktionen der freien Atome berechnet wurden. Selbstverständliche Voraussetzung für diese letztgenannte Berechnung ist die Kenntnis, wo sich die Atome befinden und inwieweit ihre Dichte durch thermische Bewegungen im Kristall unscharf wird. An diesem Punkt wird die aus der Neutronenbeugung erhältliche Information wichtig.

In der üblichen kristallographischen Praxis werden die Atomparameter durch Variation so bestimmt, daß eine Anpassung der berechneten und beobachteten Reflexe nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate erreicht wird. Um die Strukturfaktoren auszuwerten, wird ohne vollständige Reffertigung normalerweise angenommen, daß die Atome eine sphärische Elektronenverteilung besitzen, so als ob sie an chemischen Bindungen nicht beteiligt wären. Diese Näherungsannahme bedeutet, daß $\rho_{\text{Deformation}}$ in Gleichung (1) überall Null sein müßte! Wenn man eine Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate durchführt, hat die ungenaue Annahme kugelförmiger Atome die Wirkung, daß die Atome sich etwas „verschieben“, um $\rho_{\text{Deformation}}$ so klein wie möglich zu machen; in anderen Worten: Bindungslängen (sowie Temperaturfaktoren) aus einer Röntgen-Strukturanalyse bleiben nicht unbeeinflußt, wenn die Atome wie zum Beispiel endständige Sauerstoff- und Stickstoff- und besonders Wasserstoffatome sich in einer asymmetrischen chemischen Umgebung befinden. Korrekt hingegen ist die Information, die man bei der Verwendung von Neutronen erhält, da diese von den Atomkernen und nicht von den Elektronen im Kristall gestreut werden. Als Folge dieser Tatsachen sind CH-, NH- und OH-Bindungslängen aus Röntgen-Strukturanalysen normalerweise um 0.1 bis 0.2 Å kleiner als die aus spektroskopischen Untersuchungen oder aus der Neutronenbeugung ermittelten Werte, während Verschiebungen der Nichtwasserstoffatome bis 0.01 Å nicht ungewöhnlich sind^[5].

Da die Parameter aus der Neutronenbeugung für den berechneten Teil, der von der unter Verwendung von Röntgenstrahlen („X-rays“) beobachteten Dichte abgezogen wird (vgl. Gleichung (1) und (2)), benutzt werden, bezeichnet man $\rho_{\text{Deformation}}$ oder ρ_{Valenz} auch mit „X – N“ (X minus N).

Von großer praktischer Bedeutung ist, daß sich gute Annäherungen an „X – N“-Dichten oft schon erhalten lassen, wenn nur genügend viele Röntgenintensitäten gesammelt worden sind. Dazu ist es normalerweise notwendig, den Kristall abzukühlen, um die thermischen Bewegungen der Atome abzuschwächen. Diese Energieverminderung kann man so interpretieren, daß der Kristall hierbei einen geordneten Zustand höheren Grades erreicht, da die Atome sich durchschnittlich näher an ihren Gleichgewichtspositionen befinden. Insbesondere werden die Intensitäten von Reflexen mit großem Bragg-Winkel (vgl. Abb. 1a), die häufig bei Raumtemperatur zu schwach sind, um gemessen zu werden, durch die zusätzliche Ordnung verstärkt. Nach der Theorie der Röntgenbeugung wird die Intensität solcher Reflexe mit großem Bragg-Winkel fast ausschließlich durch die Elektronenverteilung der inneren Schalen

der Atome bestimmt und bleibt vom Gegenstand des chemischen Interesses, nämlich der Valenzelektronenverteilung, nahezu unberührt (vgl. Abb. 1b).

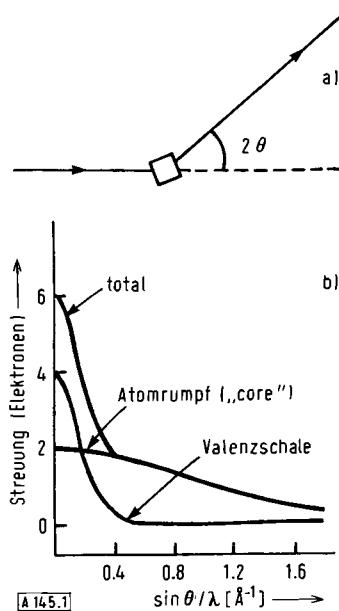


Abb. 1. a) Definition des Bragg-Winkels θ als die Hälfte des Winkels zwischen dem einfallenden und dem abgebeugten Strahl. b) Abhängigkeit der Streuung des Atomrumpfes und der Valenzschale eines einzelnen Kohlenstoffatoms von $\sin \theta/\lambda$. λ ist die Wellenlänge der verwendeten Strahlung. Die Einheit auf der Ordinate entspricht der Streuung eines klassischen Punktelektrons. In der Richtung des einfallenden Strahls (bei $\theta=0$) erreicht die Streuung den Wert für die Gesamtzahl der Elektronen.

Diese physikalische Tatsache liegt einem zweiten Verfahren zugrunde, um die Bestimmung der Bindungseffekte von der Bestimmung der Atomparameter zu trennen: Man bestimmt die Atomparameter durch eine Verfeinerung der Beugungsdaten bei großem Bragg-Winkel nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate und die Größe $\rho_{\text{beobachtet}}$ durch eine Fourier-Summierung der Reflexe bei kleinem Bragg-Winkel. Auf diese Weise zugängliche Differenzdichten werden hier als „X–X“-Dichten bezeichnet, da sowohl die beobachteten als auch die berechneten Dichten in den Gleichungen (1) und (2) nun auf den Röntgendiffraktionsdaten basieren. Solche „X–X“-Dichten sind den entsprechenden „X–N“-Ergebnissen für Bindungen zwischen Nichtwasserstoffatomen sehr ähnlich, sie sind aber weniger zuverlässig in der Nähe von Wasserstoffatomen, die bei großem Winkel kaum streuen, und deshalb in einer Verfeinerung höherer Ordnung nicht gut zu bestimmen sind.

Einige typische Deformationsdichten werden in den Abbildungen 2 bis 8 gezeigt. Ehe wir die chemische Bedeutung dieser Dichtesynthesen („maps“) diskutieren, seien jedoch noch Überlegungen zur Größe der experimentellen Fehler in der Dichte vorangestellt. Wie aus den Gleichungen (1) und (2) hervorgeht, sind die Deformations- und Valenzdichten Differenzen zwischen einer beobachteten und einer berechneten Dichte. Bezeichnet man die zugehörigen Standardabweichungen als $\sigma(\rho_{\text{beobachtet}})$ und $\sigma(\rho_{\text{berechnet}})$, so ergibt sich

$$\sigma^2(\rho_{\text{Deformation}}) = \sigma^2(\rho_{\text{beobachtet}}) + \sigma^2(\rho_{\text{berechnet}}) \quad (3)$$

sowie eine analoge Beziehung für ρ_{Valenz} . Die Fehlerfunktion $\sigma(\rho_{\text{Deformation}})$ von Gleichung (3) erweist sich als weitgehend konstant mit Ausnahmen in der Nähe der kristallographischen Symmetrieelemente und der Atomkerne ($< 0.3 \text{ \AA}$)^[6]. Die Feh-

ler im zuletztgenannten Gebiet sind besonders ausgeprägt und verhindern Schlußfolgerungen über die Elektronendichte in unmittelbarer Atomnähe. Im wesentlichen entstehen sie daraus, daß hier die Deformationsdichte die Differenz zwischen zwei verhältnismäßig großen Dichten ist. Andererseits erscheinen die Gebiete in der Nähe der Bindungen und der einsamen Elektronenpaare relativ zuverlässig; bei einigen Untersuchungen sind hier Standardabweichungen von 0.05 bis 0.07 e\AA^{-3} oder besser erreicht worden. Da Peakhöhen von 0.3 bis 0.7 e\AA^{-3} für Bindungen oder einsame Elektronenpaare charakteristisch sind, ist das Signal/Rausch-Verhältnis bei experimentellen Dichtesynthesen von Bedeutung.

2. Dichtesynthesen

Im folgenden werden einige exemplarische Studien beschrieben, in denen chemische Information von experimentellen Ladungsdichten abgeleitet wird.

2.1. Die Elektronenverteilung in der chemischen Bindung

Eine kovalente chemische Bindung kann als Folge der Paarung von Elektronen mit entgegengesetztem Spin, deren Orbitale sich im Bindungsbereich überlappen, betrachtet werden. Im Vergleich zu der Dichte, die der Überlagerung kugelförmiger Atome entspricht, zeigt die Theorie, daß die Elektronenpaarung zu einer zusätzlichen Ladungsdichte in der Bindung führt. Dies bedeutet, daß die Dichte der Bindungen bei den Deformationssynthesen hervortreten sollte – eine Voraussage, die durch die experimentellen Befunde voll bestätigt wird. Beispielsweise werden für CC-, CN- und CO-Bindungen Peaks gefunden, die charakteristische Höhen von 0.3 bis 0.6 e\AA^{-3} aufweisen. Es gibt auch klare Unterschiede zwischen Einfach-, Dreifach- und Doppelbindungen, die am besten durch die Berechnung von Schnitten durch die Bindungsmittelpunkte senkrecht zu den Bindungssachsen ersichtlich gemacht werden können. In solchen Schnitten erscheinen Einfach- und Dreifachbindungen als runde, rotationssymmetrische Elektronendichtemaxima, Doppelbindungen hingegen sind in Richtung der p_z -Orbitalachse gedehnt^[7, 8] – auch dies wie theoretisch vorausgesagt. Die Elongation der Doppelbindungspeaks läßt sich am Cumulen-Gerüst in Tetraphenylbutatrien besonders deutlich beobachten, wo direkt benachbarte Mehrfachbindungen zueinander senkrecht angeordnet sind, was in Einklang mit einem Übergewicht von p_x - bzw. p_y -Atomorbitalen in den π -Molekülorbitalen der benachbarten Bindungen ist (vgl. Abb. 2)^[9].

Ungewöhnliche Aspekte zeigen die Dichtesynthesen von gespannten dreigliedrigen Ringsystemen wie Cyclopropanen, Aziridinen und Oxiranen^[10], wo die Deformationsdichtemaxima nicht genau auf den Verbindungslinien zwischen den Atomen, sondern etwas außerhalb der Kerndreiecke liegen (vgl. Abb. 3). Durch diese Beobachtung wird experimentell bewiesen, daß die Bindungen in solchen kleinen Ringen gebogen sind. Ursache hierfür ist der geometrische Zwang, den ein dreigliedriger Ring mit sich bringt: Ein Winkel von 60° ist durch die Atomorbitale der Bindungselektronen nicht direkt reproduzierbar, und deshalb sind diese Orbitale nicht exakt in Richtung auf die benachbarten Atome orientiert. Derartige Bindungen sind etwas schwächer als normale „geradlinige“

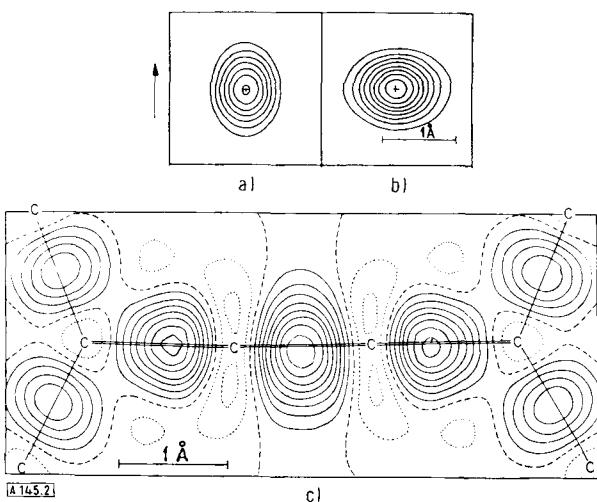


Abb. 2. Deformationsdichte von Tetraphenylbutatrien. Schnitte senkrecht zu und durch den Mittelpunkt von a) den äußeren Bindungen sowie b) der inneren Bindung der Butatrien-Kette. Der Pfeil ist senkrecht zur Butatrien-Ebene. c) Deformationsdichte in der Butatrien-Ebene. Konturintervalle bei 0.10 eÅ^{-3} . Unregelmäßigkeiten wurden durch eine Anpassung von geglätteten Funktionen an die experimentellen Daten eliminiert. Nach Berkovitch-Yellin und Leiserowitz [9].

Bindungen, was die Spannungsenergie erklärt und die Stabilität von Verbindungen mit kleinen Ringen verringert.

Bei allen hier erörterten Bindungen zwischen Atomen von Elementen der zweiten Periode erreicht die Deformationsdichte ihren Höchststand entweder genau im Bindungsmittelpunkt

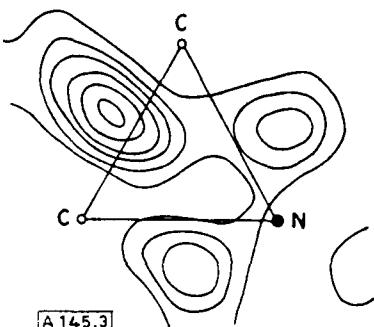


Abb. 3. Deformationsdichte in der Ebene des dreigliedrigen Rings von 2,3:5,6-Bisepimino-p-benzochinon bei 143 K. Konturintervalle bei 0.05 eÅ^{-3} ; negative Konturen wurden weggelassen. Nach Ito und Sakurai [10b].

oder in seiner Nähe. Andere Dichtesynthesen, die S—S- oder Ni—Ni-Bindungen enthalten, weisen jedoch darauf hin, daß im Falle schwererer Atome oft Veränderungen in der Nähe des Kerns die Deformationsdichte so stark beeinflussen, daß ihr Maximum nicht mehr in der Mitte der Bindung lokalisiert ist.

2.2. Hybridisierung von einsamen Elektronenpaaren

Das Hybridisierungskonzept ist sehr erfolgreich zur Erklärung von Tendenzen bei Moleküleigenschaften wie Bindungsstärken, Atomabständen, Bindungswinkel, Kraftkonstanten und NMR-Kopplungskonstanten benutzt worden. In den letzten Jahren wurde die atomare Hybridisierung auch mit den Ergebnissen der SCF-MO-Theorie durch die Verwendung von „abgebrochenen“ oder lokalisierten Molekülorbitalen in Beziehung gebracht^[11].

Die Wellenfunktion für das Orbital eines einsamen Elektronenpaares kann als Linearkombination von 2s- und 2p-Atomorbitalen $\phi(2s) + \phi(2p)$ beschrieben werden:

$$\psi(\text{einsames Paar}) = a \phi(2s) + b \phi(2p) \quad (4)$$

wobei a und b Konstanten sind, die man oft die Mischungskoeffizienten nennt. Die entsprechende Elektronendichtheverteilung ist proportional zu ψ^2 und enthält deshalb zusätzlich zu den Gliedern, die von $\phi^2(2s)$ und $\phi^2(2p)$ abhängig sind, einen Kreuzungsterm $[2ab\phi(2s)\phi(2p)]$. Da die Funktion $\phi(2s)$ vom Kern aus in allen Richtungen positiv ist, wird das Produkt $\phi(2s) \cdot \phi(2p)$ auch positiv sein, wo $\phi(2p)$ positiv ist. Daher ergibt die Lage eines zu einem einsamen Elektronenpaar gehörigen Dichtemaximums in der Nähe eines Atoms Informationen über die Natur des beteiligten 2p-Orbitals. Zum Beispiel wird ein solches Maximum auf der „Rückseite“ des Stickstoffatoms der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Gruppen von Tetracyanethylen^[8] (Abb. 4)

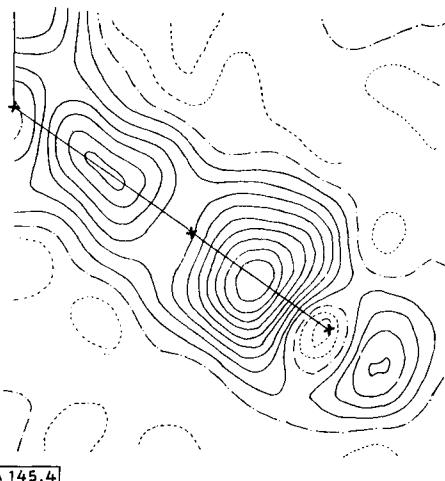


Abb. 4. „X—N“-Dichte in der Molekülebene von Tetracyanethylen. Konturintervalle bei 0.10 eÅ^{-3} ; negative Konturen (---), Nullkontur (—). Nur ein Viertel des Moleküls wird gezeigt, da der Rest mit diesem Teil symmetrieverwandt ist. Das Kreuz auf der rechten Seite markiert die Lage des Stickstoffatoms, die Kohlenstoffatome befinden sich links davon. Nach Becker et al. [8].

und von $\text{NaCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[12] (Abb. 5) sowie auf der „Rückseite“ des Sauerstoffatoms der $\text{C}\equiv\text{O}$ -Gruppen von Benzoltricarbonylchrom^[13] und Hexacarbonylchrom^[14] (Abb. 6) gefunden.

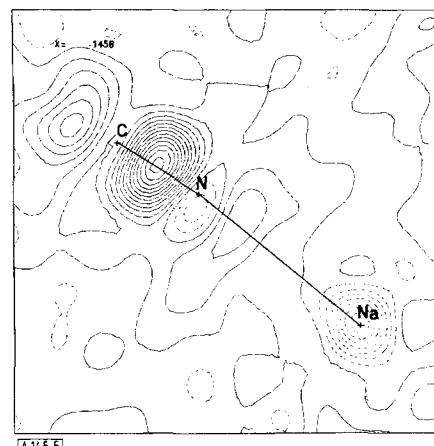


Abb. 5. Deformationsdichte in $\text{NaCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bei 150 K. Konturintervalle bei 0.05 eÅ^{-3} ; negative Konturen sind gestrichelt. Die Dichte des einsamen Elektronenpaares am Kohlenstoffatom ist besonders ausgeprägt. Nach Bats [12].

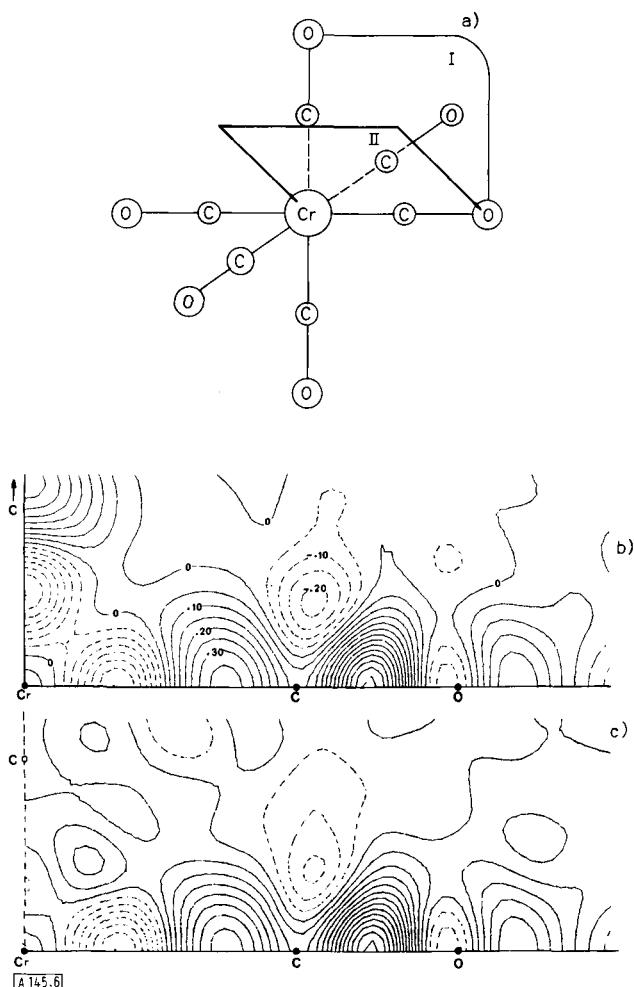


Abb. 6. Deformationsdichte in $\text{Cr}(\text{CO})_6$ bei 78 K. a) Molekülgeometrie. b) Schnitt durch Ebene I. c) Schnitt durch Ebene II. Konturintervalle wie angegeben. Nach Rees und Mitschler [14].

Dies deutet darauf hin, daß das p-Orbital von Gleichung (4) seinen positiven Lappen in entgegengesetzter Richtung zu den $\text{N}-\text{C}$ - (bzw. $\text{O}-\text{C}$ -) Vektoren hat, während der Befund, daß jeweils nur ein einsames Elektronenpaar beobachtet wird, anhand der Argumente der Valenzbindungstheorie zur Schlußfolgerung führt, daß ein sp^2 -Hybrid an der Bindung beteiligt ist [d. h. $a=1$ und $b=1$ in Gleichung (4)].

In allen diesen Beispielen gehört das einsame Elektronenpaar zu einem Atom, das an einer Dreifachbindung beteiligt ist. Wenn hingegen das endständige Atom – wie das Sauerstoffatom der $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe – an einer Doppelbindung beteiligt ist, beobachtet man zwei einsame Elektronenpaare. Beispiele dafür sind Glycylglycin^[15], Glycin^[16], Cyanursäure^[17] und Oxalsäure^[18] (Abb. 7). Alle diese Verbindungen besitzen konjugierte Doppelbindungssysteme, und die Dichtemaxima der einsamen Elektronenpaare werden in der Ebene des konjugierten Systems ca. 120° von der $\text{C}=\text{O}$ -Bindungssachse gefunden. In den Begriffen der Valenzbindungstheorie entspricht diese Anordnung sp^2 -hybridisierten einsamen Elektronenpaaren. Noch einen anderen Hybridisierungstyp zeigt das Sauerstoffatom des Nitrogenoxid-Teils von *p*-Nitropyridin-*N*-oxid^[19] (Abb. 8), wo sich die Dichtemaxima ebenfalls in der Molekül ebene befinden, hier jedoch im rechten Winkel von der Bindungssachse. Dies läßt sich so deuten, daß die beiden einsamen Elektronenpaare des Sauerstoffs nicht hybridisiert und deshalb durch s- oder p-Atomorbitale zu beschreiben sind. Die Maxima

der einsamen Paare, die in Abbildung 8 zu sehen sind, entsprechen dem letztgenannten Orbitaltyp, da die s-Elektronen eine kugelförmige Verteilung wie im freien Atom besitzen und deshalb in der Deformationsdichtesynthese, die die Differenz zwischen der beobachteten Dichte und den Ladungsdichten der freien Atome wiedergibt, nicht erscheinen. Wie von Bent vorgeschlagen^[20], kann man den Unterschied zwischen der

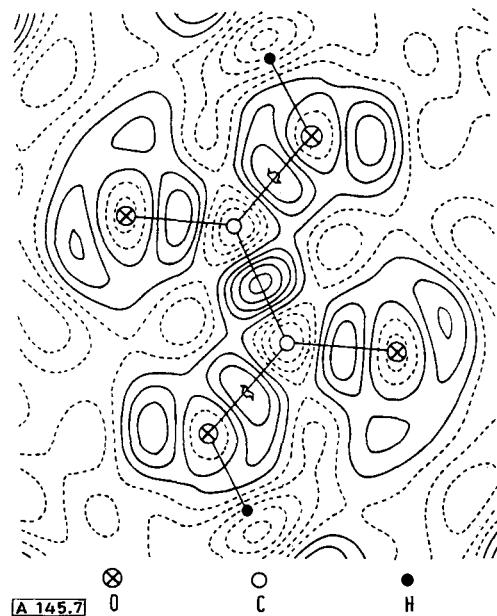


Abb. 7. Deformationsdichte in der Molekül ebene von Oxalsäure bei Raumtemperatur. Konturintervalle bei 0.05 eÅ^{-3} ; negative und Nullkonturen sind gestrichelt. Nach Coppens et al. [18].

Hybridisierung des Sauerstoffatoms in $\text{N}-\text{O}$ und $\text{C}-\text{O}$ mit dem Einfluß der größeren Elektronegativität des Stickstoffatoms (im Vergleich zu Kohlenstoff) auf die elektronische Struktur des Sauerstoffatoms interpretieren.

Es ist bemerkenswert, daß der Schwerpunkt der Ladungsdichte am Nitrogenoxidsauerstoff in *p*-Nitropyridin-*N*-oxid sich auf der Bindungsseite und nicht an der Peripherie des



Abb. 8. Deformationsdichte in der Molekül ebene von *p*-Nitropyridin-*N*-oxid bei 30 K. Die NO_2 -Gruppe ist unten rechts auf der Dichtekarte zu erkennen, der NO-Teil des Moleküls oben links. Konturintervalle bei 0.10 eÅ^{-3} ; negative Konturen gestrichelt. Nach Wang et al. sowie Coppens und Lehmann [19].

Moleküls befindet, obwohl eine sehr starke Wasserstoffbrückenbindung zwischen Pyridin-*N*-oxid und Trichloressigsäure beobachtet wird^[21]. Es ist eine offene Frage, ob die Elektronenverteilung in der NO-Gruppierung dieses Komplexes ähnlich wie bei *p*-Nitropyridin-*N*-oxid ist, oder ob sie vielleicht durch starke Wasserstoffbrückenbindungen ($O \cdots O = 2.4 \text{ \AA}$) gestört wird.

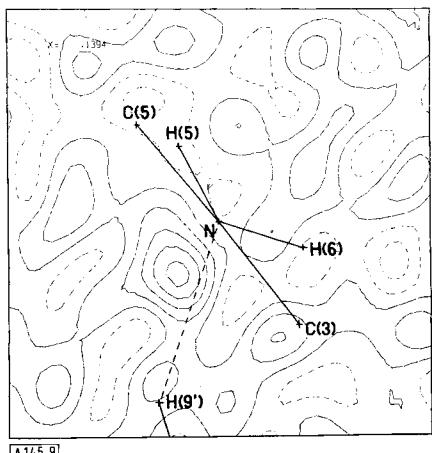


Abb. 9. Deformationsdichte in Natriumsulfanat-dihydrat bei 78 K. Gezeigt wird ein Schnitt durch das Stickstoffatom der NH_2 -Gruppe senkrecht zur C—N-Bindung. Die Kohlenstoffatome deuten die Projektion der Benzolringebene an. Die gestrichelte Linie repräsentiert eine Wasserstoffbrückenbindung. Konturen wie in Abb. 5. Nach Bats [22].

Ein letztes Beispiel der Dichte eines einsamen Elektronenpaares wird in Abbildung 9 gezeigt. Der Röntgenbeugung bei tiefer Temperatur kann man entnehmen, daß die NH_2 -Gruppe in Natriumsulfanat-dihydrat leicht pyramidal ist^[22]. Da die mit einem Durchschnittswinkel von 116° am Stickstoff einhergehende Abweichung von der Planarität hier viel geringer als in Ammoniak ist, stellt sich die Frage, ob dadurch die Hybridisierung des einsamen Elektronenpaares genügend beeinflußt wird, um einen Überschuß der Ladungsdichte nur an der Spitze der Pyramide zu erzeugen und nicht auf beiden Seiten des Stickstoffatoms. In Abbildung 9 ist ein Schnitt durch das Amin-Stickstoffatom senkrecht zur exocyclischen C—N-Bindung wiedergegeben. Die Orientierung des Moleküls wird durch die Projektion von zwei Ring-Kohlenstoffatomen und zwei Amin-Wasserstoffatomen auf die Abbildungsfläche deutlich gemacht. Das einsame Elektronenpaar befindet sich nur auf einer Seite des Stickstoffatoms. Die Geometrie der Wasserstoffbrückenbindung, die in der Abbildung durch eine gestrichelte Linie zu einem Wasserstoffatom eines der im Kristallgitter enthaltenen Wassermoleküle hervorgehoben wird, deutet auf eine mögliche Ursache für diese Asymmetrie hin.

2.3. Die Natur der Wasserstoffbrückenbindung

Theoretische Analysen der Ladungsdichte in Systemen mit Wasserstoffbrückenbindungen haben die Unterschiede zwischen der Dichte in einem H-verbrückten Addukt und der Dichte, die durch eine Superposition isolierter Moleküle erzeugt wird, nachdrücklich betont.

Ein Vergleich theoretischer Dichtesynthesen wird durch die fehlende Einheitlichkeit der Konturintervalle bei verschiedenen Untersuchungen behindert. Mangels Genauigkeit der logarithmischen Skala, die im allgemeinen von Theoretikern für Konturintervalle gewählt wird, ist es oft nicht möglich, die Höhe eines Peaks abzuschätzen. Aber Berechnungen an

dem Wasser-Dimer von *Diercksen*^[23] sowie von *Yamabe* und *Morokuma*^[24], an $(\text{HF})_2$ und $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HF}$ von *Kollman* und *Allen*^[25] und an dem Formamid-Dimer von *Dreyfus* und *Pullman*^[26] stimmen in einer Verminderung der Ladung an dem an einer Wasserstoffbrückenbindung beteiligten Wasserstoffatom und einer Verstärkung der Ladung in der kovalenten Bindung zu diesem Wasserstoffatom überein. Diese Änderung der Ladungsdichte durch eine Beteiligung an Wasserstoffbrücken ist am größten für die stärksten Brückenbindungen und überschreitet sogar $0.02 \text{ e} \text{a}^{-3}$ ($0.14 \text{ e} \text{\AA}^{-3}$) für den Komplex $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HF}$ und das HF-Dimer. Wo Bezugssysteme ohne Wasserstoffbrückenbindungen vorhanden sind, sollte eine solche Änderung experimentell nachweisbar sein. Bei experimentellen Untersuchungen ist man jedoch zumeist auf Referenzzustände wie die Superposition von kugelförmigen Atomen angewiesen, da im allgemeinen die Monomere ohne Wasserstoffbrückenbindungen im kristallinen Zustand nicht existieren. Der Unterschied zwischen beiden Bezugssystemen ist in der Nähe des $\text{H} \cdots \text{X}$ -Bindungsmittelpunkts vernachlässigbar klein, so daß man den Effekt der Wasserstoffbrückenbindung in diesem Bereich tatsächlich studieren kann. In Übereinstimmung mit den theoretischen Befunden und somit einer elektrostatischen gegenüber einer kovalenten $\text{XH} \cdots \text{X}$ -Wechselwirkung den Vorzug gebend, zeigen Studien an Glycylglycin^[15], 2-Amino-5-chlorpyridin^[27], Cyanursäure^[17] und Glycin^[16] keinerlei Beweise für eine Ladungsanhäufung in der $\text{H} \cdots \text{X}$ -Wasserstoffbrückenbindung. Die Untersuchung an 2-Amino-5-chlorpyridin ist von besonderem Interesse, da hier nur eine von zwei N—H-Bindungen an einer Wasserstoffbrückenbindung beteiligt ist. Für sie beträgt die N—H-Bindungslänge $1.009(3) \text{ \AA}$, für die andere Bindung hingegen $0.980(3) \text{ \AA}$. Die Deformationsdichte weist ein viel größeres Maximum in der ersten Bindung auf – in Übereinstimmung mit theoretischen Berechnungen, die voraussagen, daß für die Beteiligung an einer Wasserstoffbrückenbindung die Vergrößerung der Elektronendichte in der Donor-N—H-Bindung wesentlich ist^[25, 26].

Vor allem in Kristallen, die Moleküle sehr starker Säuren enthalten, beobachtet man besonders kurze Wasserstoffbrückenbindungen, die stärkeren Wechselwirkungen entsprechen. Bei extrem kurzen Bindungen ist es sogar möglich, daß das Wasserstoffatom sich genau in der Mitte zwischen seinen beiden Bindungspartnern aufhält, so daß eine Unterscheidung zwischen H-Donor- und H-Acceptorgruppe sinnlos wird. Dies kann zum Beispiel dann der Fall sein, wenn der $\text{O} \cdots \text{O}$ -Abstand kürzer als 2.45 \AA ist. Eine frühe theoretische Berechnung für das FHF^- -Ion^[28], ein wohlbekanntes Beispiel einer Spezies mit sehr kurzer Wasserstoffbrückenbindung, ergab eine generelle Ladungsverminderung auf beiden Seiten des Wasserstoffatoms (Protons), was für eine elektrostatische Natur der beiden H—F-Bindungen spricht. Aber neuere experimentelle Untersuchungen an 2,3-Pyridindicarbonsäure (bei Raumtemperatur), wo die beiden vicinalen Carboxygruppen über eine starke Wasserstoffbrückenbindung ($\text{O} \cdots \text{O} = 2.398 \text{ \AA}$)^[27] miteinander verknüpft sind, sowie an Natriumbisacetat (bei 80 K)^[29], wo zwei Acetat-Ionen auf ähnliche Weise verbunden sind, deuten mehr auf zwei zumindest partiell kovalente OH-Bindungen (schematisch als $\text{O}—\text{H}—\text{O}$ gekennzeichnet), da Dichtemaxima in beiden O—H-Bereichen zu finden sind. Eine Untersuchung an 2,3-Pyridindicarbonsäure bei tiefer Temperatur sowie theoretische und experimentelle Studien an anderen Systemen mit starken Wasserstoffbrückenbindungen sind noch im Gang^[30, 31].

2.4. Verbindungen von 3d-Übergangsmetallen

Organometallverbindungen sind aus theoretischer und praktischer Sicht von großem chemischem Interesse. Unsere Kenntnisse über die Bindungsverhältnisse in diesen Verbindungen stützen sich vor allem auf die Analyse ihrer mannigfaltigen Geometrie oder wurden aus spektroskopischen Messungen abgeleitet. Die direkte Bestimmung der Ladungsdichteverteilung ergänzt die herkömmlichen Untersuchungsmethoden um ein völlig neues Rüstzeug. Allerdings ist hierbei etwas Vorsicht geboten, da der Schwierigkeitsgrad einer Untersuchung der Ladungsdichte mit der Zahl der Elektronen in den Atomrumpfen zunimmt. Diese „cores“ werden nur sehr wenig von chemischen Bindungen beeinflußt, und ihre Röntgenstreuung ergibt starke Signale, denen sich die chemisch interessante „Valenzstreuung“ überlagert. Für Atome mit vielen Elektronen ist die Deformationsdichte nach Gleichung (1) eine ziemlich kleine Differenz zwischen zwei Funktionen ($\rho_{\text{beobachtet}}$ und $\rho_{\text{freies Atom}}$), die große Werte in der Nähe von schweren Atomen annehmen. Da $\sigma(\rho)$ in erster Näherung proportional zu ρ ist, bedeutet dies, daß die experimentellen Fehler gemäß Gleichung (3) für Übergangsmetallverbindungen größer sind als für die organischen Moleküle, die wir in den vorausgehenden Abschnitten diskutiert haben.

Deshalb blieben frühere Untersuchungen auf Kristalle beschränkt, die nur Atome von Elementen der ersten drei Perioden enthielten. Kürzlich haben einige Arbeitsgruppen ernst zunehmende Versuche gewagt, Verbindungen von 3d-Übergangsmetallen zu studieren, die noch verhältnismäßig leicht sind und daher am ehesten Aussicht auf Erfolg versprechen. Arbeiten von *Saito* et al.^[32, 33] und von *Rees* und *Mitschler*^[14] an oktaedrischen Chrom-, Cobalt- und Nickelkomplexen weisen auf eine zusätzliche Elektronendichte in den t_{2g} -Metallorbitalen von NiSiO_4 , $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Co}(\text{CN})_6$, $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cr}(\text{CN})_6$ und $\text{Cr}(\text{CO})_6$ hin. Die Asymmetrien in den Dichtesynthesen werden in ganz neuen ab-initio-Berechnungen von *Johansen*^[34] an MnO_4^- , CoO_6^{10-} und $\text{Ni}(\text{CH}_3)_2$ reproduziert, wenn sie auch bei diesen Berechnungen in kürzeren Abständen von den Metallatomen erscheinen. Da bisher noch keine einzige Übergangsmetallverbindung experimentell und theoretisch untersucht worden ist, bleibt es unbekannt, ob die Diskrepanz von Unzulänglichkeiten der Berechnung oder von den Unterschieden zwischen den Verbindungen herührt.

Die Untersuchung an Hexacarbonylchrom ist ein ausgezeichnetes Beispiel dafür, was man zur Zeit durch sorgfältige Experimente bei tiefer Temperatur erreichen kann. Das Molekül selbst besitzt eine oktaedrische Symmetrie, aber drei der sechs CO-Gruppen sind miteinander nicht durch kristallographische Symmetrieelemente verwandt und wurden deshalb im Beugungsexperiment unabhängig voneinander bestimmt. Die Ebenen in Abbildung 6 repräsentieren Durchschnittswerte über solche Teile des Moleküls, die chemisch, aber nicht kristallographisch voneinander unabhängig sind. Die Benutzung von Durchschnittswerten ist vorteilhaft, wenn man das Untergrundrauschen in experimentellen Synthesen eliminieren und somit die experimentellen Fehler verringern will. Der Schnitt in Abbildung 6b enthält das Cr-Atom und zwei CO-Gruppen, während der Schnitt in Abbildung 6c um 45° gegenüber der ersten Ebene geneigt ist (siehe Abbildung 6a). Die Ladungsdichte im CO-Liganden ist in beiden Ebenen sehr ähnlich, einen signifikanten Unterschied findet man jedoch in der Nähe

des Chromatoms, wo Abbildung 6b einen Peak entlang der Zeichnungsdiagonale zeigt, welcher als zusätzliche Dichte in den t_{2g} -Orbitalen des Chromatoms, deren Maxima in diese Richtung weisen^[15], zu interpretieren ist. Eine detaillierte Analyse dieser Unterschiede und ein Vergleich mit theoretischen Werten für das Chromatom führten *Rees* und *Mitschler* zu der Schlußfolgerung, daß die Besetzung der zwei verschiedenen Typen von d-Orbitalen, e_g und t_{2g} , die im freien Atom 40 bzw. 60 % beträgt, im Komplex 25 bzw. 75 % erreicht. Ein Vergleich zwischen der Dichte im CO-Liganden und dem theoretischen Ergebnis für ein einzelnes CO-Molekül deutet weiter darauf hin, daß die π^* -Antibindingsorbitale des Liganden durch Übernahme von Elektronen aus den Metallorbitalen teilweise besetzt sind. Dies stimmt mit dem „klassischen“ Modell von *Dewar* und *Chatt* für die Bindung zwischen Metall und Ligand, das aus weniger direkten spektroskopischen und strukturellen Beweismitteln abgeleitet wurde^[35], überein.

Als Beispiel eines zweikernigen Komplexes mit Metall-Metall-Bindung wurde $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ni})_2\text{CH}\equiv\text{CH}$ untersucht^[36]. Es wurde gefunden, daß die Acetylen-CC-Dichte dem Ni—Ni-Bereich ausweicht, so als ob die Bindungshybride des Kohlenstoffs – in ähnlicher Weise wie bei der in Abschnitt 2.1 diskutierten Verzerrung von Bindungen in gespannten dreigliedrigen Ringsystemen – von der Bindungssachse weggebogen sind (Abb. 10). Diese Analogie führt zum Konzept eines NiNiCC-Tetraeders, der an den Kohlenstoffatomen gespannt ist. Der durchgreifende Einfluß auf die Elektronendichte ist nicht überraschend, da die Geometrie des Acetylen-Liganden sich von der des freien Acetylen-Moleküls wesentlich unterscheidet: Die CC-Bindungslänge nimmt von 1.21 Å bis 1.341(6) Å zu, während der CCH-Bindungswinkel sich von 180° nach 148° ändert. Die Dehnung der CC-Bindung weist wiederum darauf hin, daß sie durch die Aufnahme von Elektronen in antibindende Orbitale geschwächt wird. Solche Antibindingsorbitale haben ihren Nullwert in der Ebene, die senkrecht zu der Bindung durch ihren Mittelpunkt geht. Diese Ebene schneidet die in Abbildung 10 gezeigte Ebene in der durch den Bindungsmittelpunkt verlaufenden vertikalen Linie. Die Dichte entlang dieser Linie ist tatsächlich geringer als anderswo in der $\text{C}\equiv\text{C}$ -

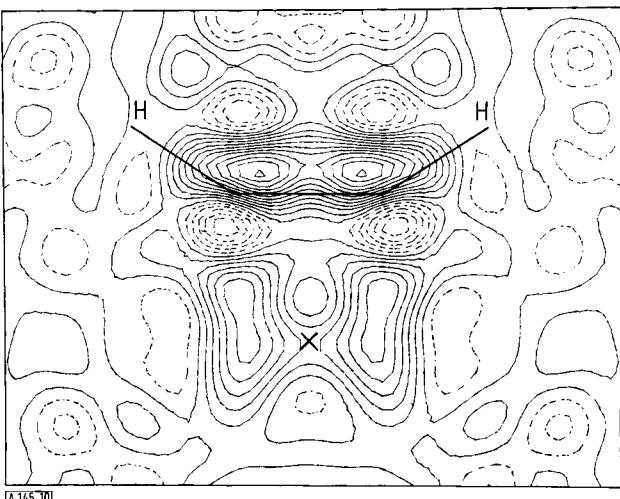


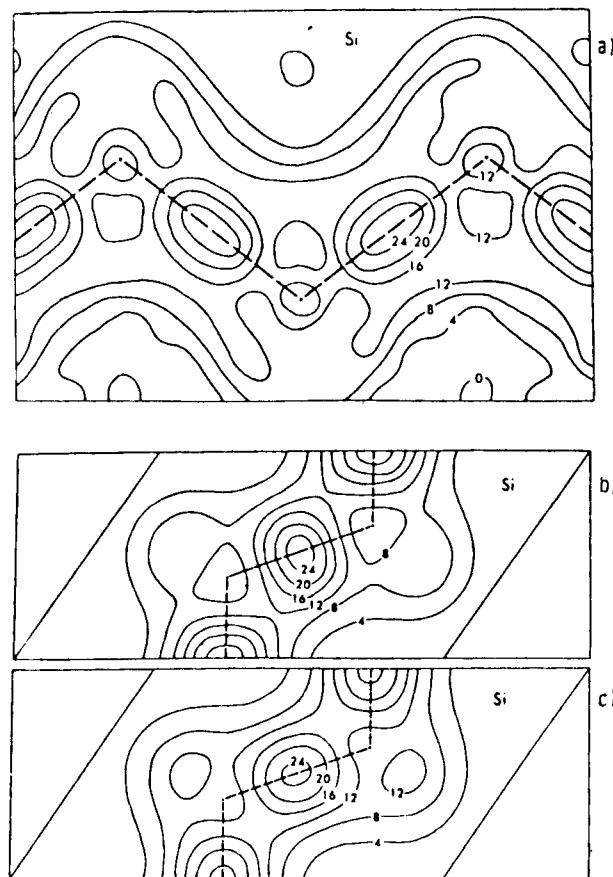
Abb. 10. Deformationsdichte in μ -Acetylen-bis(η^5 -cyclopentadienylnickel). Der gezeigte Schnitt enthält die Kohlenstoff- und Wasserstoffatome des C_2H_2 -Liganden und geht senkrecht zur Ni—Ni-Bindung durch deren Mittelpunkt (als X gekennzeichnet). Konturen wie in Abb. 5. Nach *Wang* und *Coppens* [36].

Bindung, in Einklang mit der Erklärung der Bindungsverlängerung.

Die Strukturänderungen kleiner Moleküle, die mit ihrer Koordination an einem Metallzentrum einhergehen, sind mit der elektronischen Anregung, wie sie zum Beispiel bei der Absorption eines Lichtquants vorkommt^[37], verglichen worden. Eine solche durchgreifende Änderung beeinflußt natürlich die chemische Verhaltensweise von Molekülen und ist deshalb von Bedeutung für das Studium der Reaktionskatalyse durch Übergangsmetallatome.

2.5. Ladungsdichten von kovalenten und metallischen Feststoffen

Silicium ist einer der ganz wenigen Feststoffe, von denen ideale Kristalle erhältlich sind. Dies ermöglicht außerordentlich genaue Messungen von Röntgen-Strukturamplituden^[38]. Die entsprechende Deformationsdichte in den Bindungen hat eine geschätzte Standardabweichung von besser als 0.01 eÅ^{-3} und stimmt in der Peakhöhe, aber nicht in der Form mit einer früheren Pseudopotentialberechnung überein^[39]; das experimentelle Dichtemaximum erstreckt sich mehr in Richtung der Bindung als senkrecht dazu. Bald nach Vorliegen der experimentellen Ergebnisse konnte jedoch durch die Einführung eines zusätzlichen Parameters in die theoretische Berech-



[A 145.11]

Abb. 11. Valenzelektronendichte in Silicium. Die gestrichelten Linien kennzeichnen die Bindungen zwischen den Si-Atomen, die an den Ecken der Zickzackkurve lokalisiert sind. Zwei andere äquivalente Bindungen zu jedem Atom befinden sich oberhalb und unterhalb der Bildebene. a) Experimentelle Dichte nach Yang und Coppens [39]. b) Ladungsdichte aus einer Pseudopotentialberechnung [39]. c) Ladungsdichte aus einer neueren, energie-abhängigen Pseudopotentialberechnung von Chelikowsky und Cohen [40]. Konturintervalle bei 0.025 eÅ^{-3} . Die neuere Berechnung stimmt mit dem experimentellen Ergebnis besser überein.

nung eine bessere Übereinstimmung erreicht werden (Abb. 11), und dies darüber hinaus auch mit den Photoemissions- und Remissionsspektren^[40]. Dies zeigt, daß semiempirische Methoden mit Hilfe von experimentellen Elektronendichten erfolgreich zu parametrisieren sind.

Keine theoretische Dichte ist bisher für die siliciumhaltige Legierung V_3Si , die ein „Hochtemperatur“-Supraleiter ($T = 16.85 \text{ K}$) ist, berechnet worden. Sie enthält lineare Ketten von Vanadiumatomen, die mit 2.36 Å einen kleineren Abstand voneinander haben als in metallischem Vanadium, wo die Abstände zwischen nächsten Nachbarn 2.62 Å betragen. Die experimentelle „X – X“-Dichte bei Raumtemperatur deutet auf eine Ladungsanhäufung zwischen den Vanadiumatomen, die für kovalente Bindungen typisch ist (Abb. 12)^[41]. Es gibt

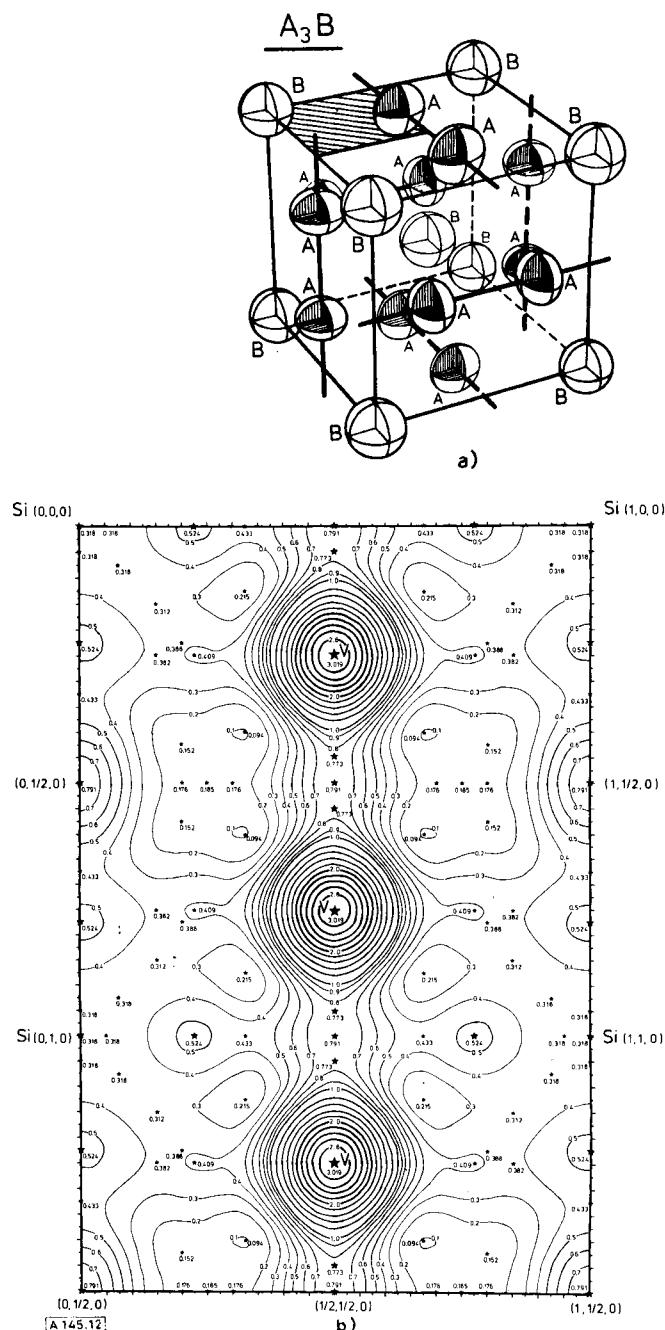


Abb. 12. a) Struktur von V_3Si ($\text{A} = \text{V}$, $\text{B} = \text{Si}$). Der schraffierte Bereich entspricht der im Teil b) gezeigten Ebene. b) Valenzelektronendichte in einer Ebene, die eine Vanadium-Kette und Siliciumatome (an den Ecken) enthält. Die Anhäufung der Dichte zwischen nächstbenachbarten Vanadiumatomen ist charakteristisch für kovalente Bindungen. Konturintervalle bei 0.1 eÅ^{-3} ; niedrigste Kontur bei 0.1 eÅ^{-3} . Nach Staudenmann et al. [41, 43].

kein Maximum zwischen Nachbaratomen Si und V, und man beobachtet eine allgemeine Verminderung der Ladung in der Nähe des Si-Atoms. Eine einfache theoretische Erklärung der supraleitenden Eigenschaften von V_3Si und verwandten Verbindungen von *Labbe* und *Friedel*^[42] gründet sich in der Tat auf ein eindimensionales (d.h. in Kettenrichtung verlaufendes) Elektronenband, das von den d-Orbitalen des Vanadiums gebildet wird. Die starke V-V-Wechselwirkung stützt das eindimensionale Modell als erste Näherung, aber eine genauere Untersuchung der Dichtesynthesen ergibt für die Dichte in den linearen Ketten eine Symmetrie, die niedriger als zylindrisch ist, was man nur durch den Einfluß der Kristallumgebung erklären kann. Eine Paralleluntersuchung an der isomorphen Verbindung Cr_3Si , die keine supraleitenden Eigenschaften aufweist, zeigt eine geringere Peakhöhe und deshalb eine weniger kovalente Bindung zwischen den Cr-Atomen^[43]. Diese Systeme werden zur Zeit bei verschiedenen Temperaturen weiter erforscht.

Ein gewisser Grad kovalenter Bindungseigenschaften ist selbst für Be-Metall beobachtet worden, wo sich Deformationsdichte innerhalb von aus vier Berylliumatomen gebildeten Tetraedern findet, was – vergleichbar mit der Dichte, die innerhalb des Dreiecks der Zweielektronen-Dreizentrenbindung in Decaboran auftritt^[45] – auf eine Elektronenmangel-Mehrzentrenbindung schließen läßt^[44]. Diese Analogie ist vielleicht nicht überraschend, da die Zahl der nächsten Nachbarn in Be-Metall (12) weit größer als die Zahl der vorhandenen Valenzelektronen pro Atom (2) ist. Ähnliche Untersuchungen an Al-Metall sind ohne Beweiskraft, da gute Daten von einem Einkristall dieses Feststoffs fehlen^[44b]. Aber es scheint sicher, daß sorgfältige Messungen der Ladungsdichte zu unserem Verständnis von Metallen und insbesondere Legierungen, die häufig in komplizierten Strukturen mit unvollkommen geklärten Bindungsanordnungen kristallisieren, beitragen werden.

3. Weitere Analyse der Ladungsdichte: Nettoladungen und Dipolmomente

Die dreidimensionale Verteilung der Ladungsdichte ist die detaillierte Funktion, die man aus den Röntgenbeugungsdaten bekommen kann, und sie eignet sich – wie bereits erörtert – für eine schnelle qualitative Auswertung. Darauf hinaus wird jedoch auch eine Ableitung von Funktionen wie Nettoladungen, Moleküldipol- und -quadrupolmomente oder das elektrostatische Potential angestrebt, die im Prinzip durch die Bestimmung der Elektronendichte erfaßt werden (mit den Begrenzungen, die sich aus den experimentellen Fehlern ergeben und aus der Tatsache, daß die beobachteten Röntgenintensitäten einer über die thermischen Bewegungen des Kristalls gemittelten Elektronendichte entsprechen).

Das einfachste Beispiel einer solchen abgeleiteten Funktion ist die Gesamtzahl n der Elektronen in einem Ion oder Molekül. Wenn die Elektronendichte ρ als Funktion der Positionskoordinaten x, y, z bekannt ist, ergibt sich die Elektronenzahl in einem Volumen des Kristalls durch dreidimensionale Integration:

$$n_{\text{Elektronen}} = \iiint_{\text{Volumen}} \rho(x, y, z) dx dy dz \quad (5)$$

Methoden zur Auswertung solcher Integrale sind weit fortgeschritten^[46, 47], aber die richtige Wahl des einem Atom, Ion

oder Molekül zuzuordnenden Volumens ist in der Tat nur möglich, wenn die Bestandteile des Kristalls gut voneinander getrennt sind. Dies trifft zum Beispiel zu, wenn die Elektronendichte zwischen den Ionen in einem ionischen Kristall den Wert Null oder einen sehr kleinen Wert besitzt. In diesem Falle kann man die Grenze zwischen den Ionen dort ziehen, wo die Elektronendichte klein ist, und der exakte Grenzverlauf wird wenig Einfluß auf die Ergebnisse der Integralrechnung haben. Natürlich wird im allgemeinen eine solche Oberfläche geringer Dichte nicht die regelmäßige Form von z.B. einer Kugel oder eines Ellipsoids haben, sondern wird eher von der detaillierten Geometrie des Kristalls abhängig sein. Eine vom Autor vorgeschlagene Lösung ist die Definition einer aus Ebenen senkrecht zu den Verbindungslien zwischen den Atomen bestehenden polyedrischen Grenzfläche (siehe Abb. 13). Durch die Auswertung der Integralrechnung für verschiedene Positionen erhält man eine Kurve der integrierten Elektronenpopulation gegen die Ebenenposition, die eine Steigung von Null haben wird, wenn die Ebene sich in einem Bereich geringer Elektronenpopulation befindet.

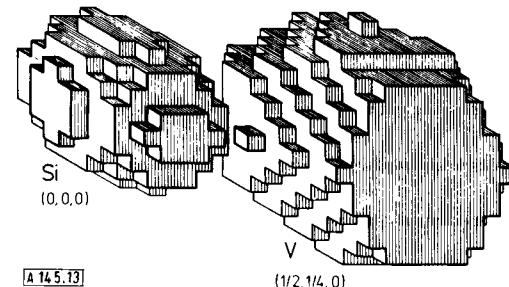


Abb. 13. Atomvolumen der Integralberechnung für V_3Si -Strukturen. Die Volumen berühren sich, obwohl sie hier zur besseren Veranschaulichung getrennt gezeigt werden. Die Stufen sind eine notwendige Folge der verwendeten numerischen Rechenmethode. Sie entsprechen ungefähr den Begrenzungsebenen senkrecht zu den Linien zwischen den Atomen. Zur weiteren Information siehe Text. Nach [41, 43].

Ein Kristall, der diskrete Einheiten enthält, auf die diese Methode angewandt wurde, ist $NaCN \cdot 2H_2O$ ^[12]. Hier wurde gefunden, daß die „ Na^+ -Ionen“ eine nur sehr kleine positive Ladung besitzen (< 0.15 Elektroneneinheiten, wobei die Nettoladung als die gesamte Elektronenpopulation minus die Kernladung definiert wird). Das Ergebnis läßt sich offenbar verallgemeinern, wie ähnliche Studien an $NaSCN$ ^[53] und dem Mineral Kernit^[48] ($Na_2B_4O_6(OH)_2 \cdot 3H_2O$) unterstreichen. Die Natriumionen (oder sollen wir sie Natriumatome nennen?) in $NaCN \cdot 2H_2O$ umgeben sich mit vier Wassermolekülen (die ihrerseits an je zwei Natriumionen koordiniert sind), und wie beim Kernit wird ein Teil der positiven Ladung an dieser Hydrathülle gefunden, wo jedes Wassermolekül eine Nettoladung von +0.23 Einheiten besitzt. Ähnliche positive Ladungen sind auch an Wassermolekülen gefunden worden, die wie in Oxalsäure-dihydrat^[49] nicht an Metallatomen koordiniert sind.

Das Integrationsvolumen läßt sich in Molekülkristallen, wo die Bestandteile durch schwache van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten werden, sehr gut definieren. Eine numerische Integration der Ladungsdichte im organischen Leiter TTF-TCNQ (Tetrathiofulvalen-Tetracyanochinodimethan) ergibt eine Ladungsübertragung eines Elektronenbruchteils (0.55 ± 0.15) vom TTF- zum TCNQ-Molekül^[47], in gutem Einklang mit dem weniger direkten Nachweis anhand des

Schwefelsignals im Photoelektronenspektrum von TTF^[50]. Dieser Feststoff zeigt eine sehr hohe eindimensionale Leitfähigkeit bei Temperaturen oberhalb 53 K, wo eine Phasenumwandlung in einen isolierenden Zustand stattfindet. Seine Eigenchaften und der Mechanismus der Phasenumwandlung sind mit der Zahl von Elektronen pro Molekül eng verknüpft. Comes et al. folgerten aus der Gitterperiodizität im isolierenden Zustand, daß 0.59 Elektronen übertragen werden^[51], ebenfalls in gutem Einklang mit den Röntgendiffraktionsdaten. Es gibt viele verwandte organische Leiter, deren Ladungsübertragung unbekannt ist, was weitere Untersuchungen stimulieren sollte.

Man kennt erst sehr wenige Beispiele für die Berechnung eines Dipolmoments aus der Ladungsverteilung. So wurden für beide Wassermoleküle im Kristall von NaCN·2H₂O Dipolmomente von ca. 1.8 D gefunden, in überraschender Übereinstimmung mit dem Wert 1.84 D für das Dipolmoment der Lösung. Eine ähnliche Analyse des Zwitterions NH₃SO₃ (Sulfamidsäure) führte zum Röntgen-Dipolmoment von 6.5 D, das viel kleiner als der Wert von 12.5 D für die Lösung ist^[52]. Dies könnte bedeuten, daß das Dipolmoment bei der Kristallisation erheblich verringert wird, aber eine solche Schlußfolgerung bleibt verfrüht, bis Fehlerabschätzungen vorhanden sind und bis man andere Verbindungen untersucht hat^[53]. Die Berechnung von Dipolmomenten stellt eine der Grenzen der Ladungsdichteanalyse dar und macht die Notwendigkeit weiterer Entwicklungsarbeit deutlich.

4. Schlußbemerkungen

Die Ladungsdichteanalyse bietet sich als eine neue Methode für die Untersuchung von Feststoffen an und ist heute schon weitgehend allgemein anwendbar. Sie erfordert einen genauen Röntgendiffraktionsatz, vorzugsweise bei tiefer Temperatur gemessen, der viele Mehrfachmessungen enthält, um die Datenqualität unter Kontrolle zu halten. Dies bedeutet, daß die große Mehrheit der verfügbaren Datensätze für diesen Zweck unzureichend ist. Aber Methoden zur Auswertung der Daten und für die Analyse von Fehlern sind jetzt vorhanden, und eine systematische Analyse der Bindungsverhältnisse in verwandten Verbindungen ist schon möglich. Die Technik ist bei den zur Zeit gebräuchlichen Röntgenquellen von Natur aus langsam, aber die Information, die man so bekommen kann, ist ungewöhnlich detailliert und auf andere Weise experimentell nicht zugänglich.

Der Autor möchte einigen seiner Kollegen, die ihm unveröffentlichte Ergebnisse mitgeteilt haben, danken: Dr. J. W. Bats, Dr. B. Rees, Dr. J. L. Staudenmann und Dr. Z. Berkovitch-Yellin. Sein Dank gilt auch der National Science Foundation, die einen Teil der Arbeit, die bei SUNY/Buffalo durchgeführt wurde, unterstützte.

Eingegangen am 12. Juli 1976 [A 145]
Übersetzt von Dr. William S. Sheldrick, Braunschweig-Stöckheim

- [1] P. Debye u. P. Scherrer, *Phys. Z.* 19, 474 (1918).
- [2] R. Brill, *Solid State Phys.* 20, 1 (1967); S. Göttlicher u. W. Wölfel, *Z. Elektrochem.* 63, 891 (1959).
- [3] P. Coppens, *MTP Int. Rev. Sci., Phys. Chem. Ser. II*, 11, 21 (1975).
- [4] P. Coppens u. E. D. Stevens, *Adv. Quantum Chem.* 10 (1977), im Druck.
- [5] P. Coppens, *Acta Crystallogr.* B30, 255 (1974).
- [6] D. W. J. Cruickshank, *Acta Crystallogr.* 2, 65 (1949); B. Rees, *ibid.* A 32, 483 (1976); E. D. Stevens u. P. Coppens, *ibid.* A 32, 915 (1976).
- [7] R. B. Helmholtz, A. J. F. Ruyssink, H. Reynaers u. G. Kemper, *Acta Crystallogr.* B 28, 318 (1972).
- [8] P. Becker, P. Coppens u. F. K. Ross, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 7604 (1973).
- [9] Z. Berkovitch-Yellin u. L. Leiserowitz, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 5627 (1975).
- [10] a) A. Hartmann u. F. L. Hirshfeld, *Acta Crystallogr.* 20, 80 (1966); b) T. Ito u. T. Sakurai, *ibid.* B 29, 1594 (1973); c) D. A. Matthews u. G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 5954 (1971).
- [11] W. N. Lipscomb, *Acc. Chem. Res.* 6, 257 (1973) und zit. Lit.
- [12] W. Bats, unveröffentlicht.
- [13] B. Rees u. P. Coppens, *Acta Crystallogr.* B 29, 2516 (1973).
- [14] B. Rees u. A. Mitschler, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [15] J. F. Griffin u. P. Coppens, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 3496 (1975).
- [16] J. Almlöf, Å. Kvick u. J. O. Thomas, *J. Chem. Phys.* 55, 1821 (1971).
- [17] P. Coppens u. A. Vos, *Acta Crystallogr.* B 27, 146 (1971).
- [18] P. Coppens, T. M. Sabine, R. G. Delaplane u. J. A. Ibers, *Acta Crystallogr.* B 25, 2451 (1969).
- [19] Y. Wang, R. H. Blessing, F. K. Ross, P. Coppens u. M. S. Lehmann, *Acta Crystallogr.* B 32, 572 (1976); P. Coppens u. M. S. Lehmann, *ibid.* B 32, 1777 (1976).
- [20] H. A. Bent, *Chem. Rev.* 61, 275 (1961).
- [21] L. Golic, D. Hadzi u. F. Lazarini, *Chem. Commun.* 1971, 860.
- [22] W. Bats, unveröffentlicht.
- [23] G. H. F. Diercksen, *Theor. Chim. Acta* 21, 335 (1971).
- [24] S. Yamabe u. K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 4458 (1975).
- [25] P. A. Kollman u. L. C. Allen, *J. Chem. Phys.* 52, 5085 (1970).
- [26] M. Dreyfus u. A. Pullman, *Theor. Chim. Acta* 19, 20 (1970).
- [27] Å. Kvick, *Acta Univ. Ups.* 322, 46 (1974); Å. Kvick, R. Thomas u. T. F. Koetzle, *Acta Crystallogr.* B 32, 224 (1976).
- [28] S. Bratoz, *C. R. Acad. Sci.* 249, 1881 (1959).
- [29] E. D. Stevens, M. S. Lehmann u. P. Coppens, unveröffentlicht.
- [30] Å. Kvick u. T. F. Koetzle, persönliche Mitteilung.
- [31] H. Hope, persönliche Mitteilung.
- [32] F. Marumo, M. Isobe, Y. Saito, T. Yagi u. S. Akimoto, *Acta Crystallogr.* B 30, 1904 (1974).
- [33] M. Iwata u. Y. Saito, *Acta Crystallogr.* B 29, 822 (1973).
- [34] H. Johansen, *Acta Crystallogr.* A 32, 353 (1976).
- [35] M. J. C. Dewar, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 18, C 71 (1951); J. Chatt u. L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.* 1953, 2939.
- [36] Y. Wang u. P. Coppens, *Inorg. Chem.* 15, 1122 (1976).
- [37] C. K. Ingold u. G. W. King, *J. Chem. Soc.* 1953, 2702, 2704, 2706.
- [38] S. Tanemura u. N. Kato, *Acta Crystallogr.* A 28, 69 (1972); P. J. E. Aldred u. M. Hart, *Proc. R. Soc. London A* 332, 223 (1973).
- [39] Y. W. Yang u. P. Coppens, *Solid State Commun.* 15, 1555 (1974).
- [40] J. R. Chelikowsky u. M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* 10, 5095 (1974).
- [41] J. L. Staudenmann, P. Coppens u. J. Müller, *Solid State Commun.* 19, 29 (1976).
- [42] J. Labbe u. J. Friedel, *J. Phys. (Paris)* 27, 153, 303 (1966).
- [43] J. L. Staudenmann, Dissertation, Université de Genève 1976.
- [44] a) R. F. Stewart, persönliche Mitteilung; b) Y. W. Yang, Thesis, SUNY/Buffalo 1976.
- [45] R. Brill, H. Dietrich u. H. Diercks, *Acta Crystallogr.* B 27, 2003 (1971).
- [46] K. Kurki-Suonio, *Ital. Crystallogr. Assoc. Meeting*, Bari 1971.
- [47] P. Coppens, *Phys. Rev. Lett.* 35, 98 (1975).
- [48] W. F. Cooper, F. K. Larsen, P. Coppens u. R. F. Giese, *Am. Mineral.* 58, 21 (1973).
- [49] P. Coppens, D. Pautler u. J. F. Griffin, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 1051 (1971).
- [50] W. D. Grobman, R. A. Pollak, D. E. Eastman, E. T. Maas, Jr. u. B. A. Scott, *Phys. Rev. Lett.* 32, 534 (1974); A. J. Epstein, N. O. Lipari, P. Nielson u. D. J. Sandman, *ibid.* 34, 667 (1975).
- [51] R. Comes, S. M. Shapiro, G. Shirane, A. F. Garito u. A. J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.* 35, 1518 (1975).
- [52] W. Bats, T. F. Koetzle u. P. Coppens, *Acta Crystallogr.* A 31, S 221 (1975); *ibid.*, im Druck.
- [53] W. Bats u. P. Coppens, unveröffentlicht.