

Werk

Titel: Physikalische Untersuchungen zur chemischen Bindung

Autor: Joos, G.

Jahr: 1937

PURL: https://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?251726223_1937_0018|log13

Kontakt/Contact

Digizeitschriften e.V.
SUB Göttingen
Platz der Göttinger Sieben 1
37073 Göttingen

✉ info@digizeitschriften.de

Physikalische Untersuchungen zur chemischen Bindung.

Von

G. Joos.

Über den Bau der Elektronenhülle freier Atome wissen wir heute hauptsächlich auf Grund der spektroskopischen Untersuchungen in Verbindung mit der Quantenmechanik recht gut Bescheid. Die nächste Fragestellung lautet: welche Veränderung erleiden die Elektronenhüllen, wenn zwei oder auch mehrere Atome zusammentreffen? Diese Fragestellung umfaßt auch das, was man kurz als chemische Bindung bezeichnet, denn diese tritt dann ein, wenn ein neues System entsteht, das eine Gleichgewichtslage in einer bestimmten festen Konfiguration der zusammentreffenden Atome hat. Dieses System hält umso fester zusammen, je größer der Energieunterschied zwischen getrennten Atomen und den in der Gleichgewichtslage befindlichen ist, und dieser Energieunterschied ist durch die Beeinflussung der Elektronenhülle bestimmt. Die Theorie hat nun einzelne reine Fälle dieser Wechselwirkung herausgearbeitet, die aber nie allein vorliegen und darüber, welcher Anteil vorwiegt, kann im Einzelfall nur das Experiment entscheiden, wobei wieder in erster Linie spektroskopische, dann aber auch magnetische Methoden Aufschluß geben. Ordnen wir die Grundtypen der Wechselwirkung nach der Stärke des Eingriffs in die Elektronenhülle mit dem schwächsten angefangen, so haben wir

1. Die VAN DER WAALS'schen Kräfte, welche sich aus der quantenmechanischen Rechnung als Anziehungskräfte, die mit der umgekehrten 6. Potenz des Abstands abnehmen, ergeben. Diese Kräfte sind es bekanntlich, welche den Übergang vom gasförmigen in den flüssigen Aggregatzustand bewirken. Obwohl diese Kräfte stetig mit der Entfernung abnehmen, bedingen sie doch auch ausgezeichnete Entfernungen zwischen zwei Partnern, in denen diese als lose gebundene Molekeln vorkommen.

2. Die elektrostatische Bindung: Ionen entgegengesetzten Vorzeichens üben durch die elektrostatische Anziehung eine große Kraft aufeinander aus und diese elektrostatischen Kräfte sind es in der Hauptsache, welche den Zusammenhalt in einfachen Ionenkristallen wie NaCl bewirken. Diese elektrostatische Bindung *könnte* theoretisch ohne größere Störung der Elektronenhüllen vorkommen, doch bringt die große Annäherung stets auch „Austauschenergien“ mit sich, wie sie unter 3 besprochen werden. Elektrostatische Kräfte erheblichen Ausmaßes gibt es aber auch noch, wenn Dipole, wie die Wassermolekeln, sich an ein Ion anlagern.

3. Die quantenmechanischen „Austauschkräfte“. Gerade der Bindungstyp, der am ehesten durch den alten Valenzstrich dargestellt wird, hat vor Entdeckung der Quanten-(Wellen)mechanik keine Erklärung gefunden. Schon der allereinfachste Fall, die Vereinigung zweier Wasserstoffatome zu einer Molekel, dessen Tatbestand in der Chemie durch die Verhakung der beiden Valenzarme beschrieben wird, kann erst durch die Ansätze der Wellenmechanik verstanden werden. Diese ergibt im Fall der Bindung eine neue Ladungsverteilung, welche beide Valenzelektronen den beiden Atomen gemeinsam zuteilt. Da die neue Ladungsverteilung durch den Austausch der Elektronen zustandekommt und diese einem kleineren Energieinhalt entspricht als die getrennten Atome, spricht man von einer Austauschenergie und etwas unkorrekt auch von Austauschkräften. Diese Austauschenergie begleitet auch die in 2 beschriebenen Bindungen in geringem Maß, das Vorzeichen ist aber hier sowohl positiv als auch negativ, je nach dem einzelnen Fall. Eine sehr große Bindungsenergie ergibt sich aber immer dann, wenn zwei Elektronen mit entgegengerichteten Spins zu einer gemeinsamen Ladungswolke (im statistischen Sinn als Mittelwert über die Aufenthaltsörter der Elektronen gemeint) vereinigt werden. Eine solche Bindung ist daher immer mit einer Kompensation des Magnetismus verbunden. Während das Wasserstoffatom paramagnetisch ist, ist die H₂-Molekel diamagnetisch. Im allgemeinen geht daher ein Atom soviel Bindungen ein, als es Elektronen mit nicht abgesättigten Spins hat. So entspricht die „Spinvalenz“ recht gut der Zahl der Valenzarme.

4. Die metallische Bindung. Beim Zusammentritt einer größeren Anzahl von Atomen geeigneten Baus kommt eine neue Bindung dadurch zustande, daß eine oder mehrere Valenzelektronen nicht mehr zu zwei, sondern zu allen Atomen des Systems gehören, was sich in der Beweglichkeit dieser Elektronen (der Leitungselektronen)

bemerkbar macht. Diese in ein „Kontinuum von negativer Ladung“ eingebetteten Metallionen haben, wie die hohe Verdampfungswärme der meisten Metalle zeigt, eine erhebliche Bindungsenergie.

Während die metallische Bindung sofort an der hohen elektrischen Leitfähigkeit zu erkennen ist, sind die ersten 3 Bindungstypen nicht ohne weiteres zu unterscheiden, bzw. ihre Anteile zu erkennen. Die Physik hat aber hauptsächlich magnetische und spektroskopische Methoden, welche in vielen Fällen entscheiden lassen, welcher Typ überwiegt und diese Methoden wurden im Anschluß an frühere vom Verf. und seinen Mitarbeitern in Jena ausgeführte Untersuchungen im II. Physikalischen Institut weiter entwickelt und auf wichtige Einzelfälle angewandt.

Die magnetischen Untersuchungen geben insofern einen unmittelbaren Einblick, als für die beobachtete Suszeptibilität der Zustand, in welchem sich das betrachtete System befindet, allein maßgebend ist. So konnte der Verf. zeigen, daß auch das Kristallwasser imstande ist, mit einem Zentralatom Spinabsättigung einzugehen, nämlich im Kobaltalaun, wo im Gegensatz zu dem hochparamagnetischen Co^{+++} -Ion nur ein geringer und wahrscheinlich auf Verunreinigung zurückzuführender Magnetismus vorhanden ist¹⁾. Von der homologen Gruppe $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{+++}$ ist dieser Diamagnetismus schon lange bekannt. Bei den Cr^{+++} -Salzen versagt die magnetische Methode insofern, als die theoretisch denkbaren Konfigurationen denselben Magnetismus ergeben, sodaß die bei allen Chromkomplexen fast gleichen Magnetonzahlen zunächst nichts beweisen. Eine Entscheidung ergibt hier die spektroskopische Methode.

Die Untersuchung der Spektren einer chemischen Verbindung verspricht zunächst angesichts der bei den freien Atomen erzielten Erfolge den tiefsten Einblick in das veränderte Elektronengebäude. Hier tritt aber eine Schwierigkeit auf: Eine Spektrallinie ist bekanntlich durch die *Energiedifferenz* zweier Zustände gegeben, wobei im Fall der Absorption der eine der normale Zustand, der andere aber ein angeregter ist. Wenn wir nun z. B. im Fall der Kupfersalze nur breite verwaschene Banden finden, so kann diese Verwaschenheit durchaus von der Störung des angeregten, uns hier gar nicht interessierenden Zustands herrühren. Wir müssen also genau wie bei den Atomen versuchen, aus den Spektrallinien die „Terme“, d. h. die Energiestufen zu finden und dazu ist natürlich erforderlich, daß man einigermaßen scharfe Linien hat.

1) G. Joos, Ann. d. Phys. 28, 55, 1937.

Die schärfsten Linien auch im festen Kristall haben die Ionen der seltenen Erden. Wenn man durch tiefe Temperaturen die Verwaschung, welche durch die Wärmebewegung hervorgerufen ist, herabdrückt, stehen diese Linien an Schärfe denen freier Atome nicht nach. Der Grund hierfür liegt darin, daß diese Linien zu Übergängen gehören, bei denen innerhalb der äußersten Elektronengruppe lediglich eine Umordnung erfolgt, ohne daß eines der Elektronen aus dem im Grundzustand beanspruchten Raum heraustritt. Der Beweis für diese Erklärung liegt in der Tatsache, daß die Salze von Cer und Ytterbium, bei welchen solche Übergänge nicht vorkommen können, auch keine scharfen Linien haben. Wenn man auch noch weit davon entfernt ist, alle Einzelheiten in den Spektren dieser Salze zu verstehen, so vermag die Theorie doch wesentliche Züge bereits dadurch wiederzugeben, daß man die Beeinflussung des absorbierenden Ions durch die Umgebung als einen Starkeffekt auffaßt, der von einem inhomogenen Feld bestimmter, durch das Kristallgitter gegebener Symmetrie herrührt. Je geringer die Symmetrie ist, desto linienreicher ist das Aufspaltungsbild.

In Abb. 1 ist die Aufspaltung einer Linie des Nd-Ions einmal im trigonalen Gitter, das andere mal im rhombischen Gitter wiedergegeben. Besonders

aufschlußreich ist auch das Verhalten dieser Linien im magnetischen Feld. Da das Magnetfeld eine Spektrallinie in die höchste überhaupt mögliche Komponentenanzahl aufspaltet, erhöht das Magnetfeld die Linienzahl, wenn das Kristallfeld vermöge seiner Symmetrie noch nicht die höchste Aufspaltung verursacht. Ganz in diesem Sinn ergab eine eingehende Untersuchung der Praseodymsalze durch A. MERZ²⁾, daß nur in hexagonalen Salzen noch ein linearer ZEEMAN-Effekt auftritt.

Während also die Spektren dieser seltenen Erdionen zeigen, daß wir hier in weit überwiegendem Maß den Fall elektrostatischer Bindung haben, ist bei den Übergangselementen der Eisenreihe der mit der Bindung verknüpfte Eingriff bereits viel größer, nur die Cr^{+++} -Komplexe zeigen noch scharfe Linien, die auch noch mit denen

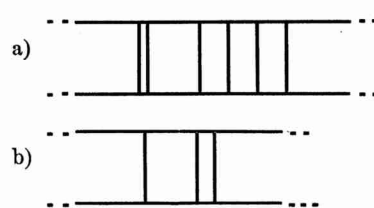


Abb. 1. Aufspaltungsbild einer Neodym-Linie.

- a) im unsymmetrischen rhombischen Gitter $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$.
 b) im symmetrischen trigonalen Gitter $\text{Nd}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12} + 24\text{H}_2\text{O}$.

2) A. MERZ, Ann. d. Phys. **28**, S. 570, 1937.

des freien Ions in einen gewissen entfernten Zusammenhang gebracht werden können. Die Linien liegen aber bereits bei so ähnlichen Gebilden wie den verschiedenen Alaunen recht verschieden und aus dem völligen Herausfallen der Spektren von Cäsium- und Methylammonium-Alaun schloß bereits 1928 H. SAUER³⁾, daß deren Gitter einem andern Typ zugehören muß, was in der Tat 1935 durch Strukturaufnahmen von anderer Seite unabhängig gefunden wurde. Ein eigenartiger Isotopeneffekt tritt bei diesen Stoffen in Erscheinung: Ersetzt man das Kristallwasser durch schweres Wasser, so beobachtet man ganz bedeutende Linienverschiebungen⁴⁾. Während der erste Befund dafür sprach, daß beim Zustandekommen der Alaunlinien Schwingungen zwischen den Wassermolekeln beteiligt sind und der Effekt allein durch die Vergrößerung der Masse bedingt ist, zeigt das inzwischen gefundene Material — selbst bei den seltenen Erden sind kleine Isotopenverschiebungen nachweisbar —, daß die Ursache doch tiefer liegt und auf eine Verschiedenheit in der Feldwirkung der Elektronenhüllen der beiden Wasserarten hinweist, die vielleicht durch den Unterschied in der Amplitude der Nullpunktsschwingung der beiden Wasserarten bedingt ist. Umso erstaunlicher ist es, daß Strukturaufnahmen, welche mit einer besonders empfindlichen Methode von SAUER ausgeführt wurden, eine Übereinstimmung der Gitterkonstanten der Alaune mit leichtem und schwerem Wasser geben, die innerhalb weniger Zehntel Promille liegt. Wie man schon bei den beiden herausfallenden Alaunen sah, sind die Spektren gegenüber einer Änderung der Umgebung des absorbierenden Ions ganz außerordentlich empfindlich. Das ist insofern nicht verwunderlich, als die optischen Spektren gerade durch die bei der Bindung veränderten Elektronengruppen bedingt werden, während bei den röntgenspektroskopischen Methoden *alle*, oder nur die inneren Elektronen zur Geltung kommen.

Die Untersuchungen über den Wasserisotopeneffekt zeigen, daß eine Absorptionslinie gegen eine Änderung der Umgebung umso unempfindlicher ist, je schärfer sie ist. Dies wäre trivial, wenn die Unschärfe nur durch die Temperaturbewegung verursacht wäre, aber der Vergleich bezieht sich auf die Breite bei tiefsten Temperaturen. Die Extremfälle sind einerseits die seltenen Erden, andererseits das breite Absorptionsgebiet des CuSO_4 , bei welchem durch Ersatz des Kristallwassers durch schweres Wasser eine so grobe Verschiebung der Absorptionsbande auftritt, daß die viel

3) H. SAUER, Ann. d. Phys. **87**, 197, 1928.

4) G. JOOS u. H. BOEHM, Z. f. Techn. Phys. **16**, 433, 1936.

grünlichere Farbe schon dem bloßen Auge auffällt. Aus den Prinzipien der Wellenmechanik läßt sich dies folgendermaßen verstehen: Wenn, wie in der schematischen Abb. 2 durch die ausgezogene Linie dargestellt, die zu dem betreffenden Zustand des Leuchtelektrons gehörende Ladungswolke nicht in die Nachbaratome übergreift, so kann das System so behandelt werden, als wäre das absorbierende Atom allein da und die Umgebung kann als Störungsfeld betrachtet werden. Wenn aber, wie die punktierte Linie andeuten soll, die Ladungswolken übergreifen, so hat man kein Recht mehr, an den überschneidenden Stellen das Elektron dem Atom 1 zuzuordnen, es gehört auch zum 2. und wegen der weiteren Überdeckungen auch zum 3., 4., kurz zu allen Atomen. In diesem Fall, der in reinsten Form im Metall realisiert

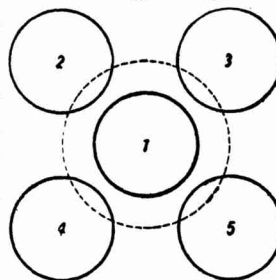


Abb. 2.

ist, ergeben sich keine trennbare scharfe Energiestufen mehr, sondern mehr oder weniger breite Bänder. Für die Lichtabsorption genügt es natürlich zur Unschärfe, daß der angeregte Zustand eine solche Unschärfe hat. Man könnte nun erwarten, daß einem solchen unscharfen Zustand eine Leitfähigkeit zukommt, daß also derartige Kristalle lichtelektrisch leiten. Dies trifft nun bei den untersuchten Objekten nicht zu, doch haben gerade diese eine störende Ionenleitung, welche die Beobachtung der elektronischen lichtelektrischen Leitung z. T. unmöglich macht, dann aber mag, wie der Vergleich mit den wirklichen lichtelektrischen Leitern, wie Selen zeigt, die Breite des Absorptionsbands noch zu schmal sein, um eine beobachtbare lichtelektrische Leitung hervorzurufen.

Eine andere mit dem eben Erörterten zusammenhängende Frage ist die, ob man überhaupt berechtigt ist, innerhalb eines Kristallgitters einzelne Gruppen als Molekeln zusammenzufassen. Es zweifelt wohl niemand, daß man in einem Sulfatsalz die Gruppe SO_4 als ein abgegrenztes Gebilde vor sich hat und die Ultrarotuntersuchungen zeigen, daß die Schwingungen dieser Gruppe bei den einzelnen Sulfaten nur wenig verschieden sind. Die Ultrarotuntersuchungen werden nun aufs schönste ergänzt durch die Beobachtung des Ramaneffekts, da dieser gerade bei Bindungen vom Typ 3, die nur geringe oder keine Ultrarotabsorption geben, die Molekelschwingungen ergibt. So konnte J. DAMASCHUN⁵⁾ zeigen,

5) J. DAMASCHUN, Z. f. phys. Chem. B 16, 81, 1932; 22, 97, 1933.

daß die oben näher erörterten Schwermetallkomplexe wenigstens zum Teil charakteristische Eigenschwingungen haben. Am deutlichsten treten diese bei $\text{Zn}(\text{NH}_3)_6^{++}$ hervor, während bei vielen andern die Farbe oder photochemische Zersetzlichkeit die Ramanuntersuchungen unmöglich macht. Wenn nun eine so abgegrenzte Molekel, welche durch gemeinsame Elektronenbahnen zusammenhält, in ein Kristallgitter gebracht wird und die Elektronen nur dieser Molekel zugehören, so kann man wieder die Störung der Umgebung an den Elektronen der Molekel studieren. Solche Fälle hat man bei den Permanganatsalzen und bei den Uranylsalzen. Da die Elektronenterme einer Molekel weniger Aufspaltungen zulassen als die eines Atoms, so ist auch die Struktur des Elektronenanteils des Absorptionsspektrums z. B. in KMnO_4 wesentlich einfacher, sie ist aber wieder für die einzelnen Gitter in recht charakteristischer Weise verschieden. Das gleiche gilt für das Molekül $(\text{UO}_2)^{++}$, bei dem auch der Einfluß des schweren Kristallwassers von DUHM eingehend⁶⁾ studiert wurde.

Alle bisher erwähnten Untersuchungen wurden an festen Körpern oder bei einigen wenigen auch an wässrigen Lösungen vorgenommen. Um Schlüsse ziehen zu können, muß man vor allem bestrebt sein, die zusätzliche Störung durch die Wärmebewegung wegzubringen. Deshalb wurden die meisten Spektralaufnahmen bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs (-253°) vorgenommen. Aber auch diese Temperatur ist noch für manche Zwecke zu hoch. Aus diesem Grund wird zur Zeit aus Mitteln der Helmholtzgesellschaft eine Helium-Verflüssigungseinrichtung gebaut, welche es ermöglicht, die Untersuchungen ganz in der Nähe des absoluten Nullpunkts weiterzuführen.

Man könnte nun fragen: Warum ist der einfachste Fall, die Bildung einer zweiatomigen Molekel im Gaszustand nicht untersucht worden? Nun, über die Spektren der zweiatomigen Molekel, die Bandenspektren, liegt ein ungeheures Material vor. Die Elektronenzustände lassen sich aber im allgemeinen nicht durch Deformation der Terme der Einzelatome erklären, sondern sie fallen fast alle unter den Typ 3 unserer anfänglichen Einteilung. Nur die ganz lose gebundenen VAN DER WAALS'schen Molekeln, deren Absorptionsbanden noch in den Bereich der Atomlinien fallen, lassen Aufschlüsse über die Wechselwirkung erwarten und in dieser Hinsicht wird zur Zeit das vorhandene Material durch die

6) H. DUHM, Nachr. Gött. Ges. d. Wiss., 2, 123, 1936.

Untersuchung der Wechselwirkung von Hg-Atomen mit N_2 , O_2 , CO_2 vervollständigt. Für jedes der genannten Gase ergibt sich bei hohen Hg-Drucken ein Buckel in der durch die Absorptionslinie 2537 hervorgerufenen Absorptionskurve, der für die einzelnen Gase verschieden liegt.
