

dass sowohl der Anorganiker als auch der Organiker nicht nur Einzeltatsachen, sondern auch die allgemeinen Gesetze der Physik und Chemie kennt. Er muss besonders in der physikalischen Chemie, namentlich in der chemischen Statistik und Dynamik (Gleichgewichtslehre und Reaktionsgeschwindigkeit) gut bewandert sein, um einen tieferen Einblick in den chemischen Reaktionsverlauf und dessen Bedingtheit durch die mannigfachsten Umstände zu gewinnen, einen Einblick, der allein auch zur vollen Beherrschung dieses Verlaufes führen kann. Für unsere führenden Erfinder der Zukunft freilich verlangen wir noch weit mehr. Sie sollen nicht nur in der Chemie im allgemeinen, sondern sie sollen auch in dem chemischen Neuland, das durch die ertragreiche Entwicklung der Physik und der physikalischen Chemie in den letzten Jahrzehnten gewonnen wurde, zu Hause sein.“

Eine ähnliche Auffassung vertrat er auch in seinen Dankesworten anlässlich der Ernennung zum Ehrenmitglied des Vereins Deutscher Chemiker auf der Hauptversammlung zu Nürnberg im September 1925: „Gerade dadurch, daß wir exakte Naturwissenschaftler sind und uns nicht sofort zum Spezialisten ausbilden, haben wir den Vorsprung vor dem Ausland, und zwar den einzigen Vorsprung, den wir noch haben“⁶⁾.

Auf hoher geistiger Warte steht *Boschs* Eröffnungsrede auf der 92. Versammlung der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Ärzte, deren Vorsitzer er damals war, in Hannover am 16. September 1934. Die Gelegenheit, die sich ihm mit der Tagung dieser großen Vereinigung von Naturforschern bot, benutzte er, um ein für allemal die Stellung der Naturwissenschaft im Rahmen der gesamten Wissenschaft abzugrenzen und in einer großartigen Zusammensetzung ihre Bedeutung für die Entwicklung des Menschen und den Kulturfortschritt aufzuzeigen. Diese Rede gibt ein besonders gutes Beispiel dafür, daß auch ein „unphilosophischer“ Chemiker wie *Bosch*, sofern er nur auf die Grundlagen seiner Wissenschaft zurückgeht, um sich über ihre volle Bedeutung klarzuwerden, zum wahren Philosophen heranwächst⁷⁾.

⁶⁾ Chemiker-Ztg. **49**, 766 [1925].

⁷⁾ Mitt. Ges. dtach. Naturforscher u. Ärzte **10**, 21 [1934] (Naturwiss. **22**, 1934).

Das Bild des großen Verstorbenen wäre unvollständig, wenn nicht mit einigen Worten der Betätigungen gedacht würde, mit denen er seine Mußestunden ausfüllte. Seine „Mußestunden“ allerdings waren nichts anderes als weitere Arbeitsstunden; auch in ihnen blieb er der gewissenhafte und exakte Naturforscher. Seine privaten Liebhabereien und die umfangreichen Sammlungen, die er sich im Laufe der Jahre anlegte, betrachtete er nicht als angenehme Spielereien, sondern nutzte sie zu gründlicher Weiterbildung aus. Er hörte nie auf zu lernen. Seine eigenen Worte waren: „Was ich mir geschaffen habe in meinen Mußestunden, was aus kleinen, wirklich privaten Liebhabereien begann, das ist ein Lebenswerk geworden, auf das ich mindestens ebenso stolz bin wie auf meine Arbeit.“ Zoologie, insbesondere Entomologie, Botanik, Mineralogie, Biologie, Chemie der seltenen Erden, theoretische Physik, Astronomie und Astrophysik (für letztere stand ihm ein gediegen ausgestattetes eigenes Observatorium zur Verfügung) waren die Gebiete, die seinem Herzen am nächsten lagen. „Man kann einem jungen Menschen gar keinen besseren Rat geben, als sich ein Steckenpferd, eine Liebhaberei anzuschaffen. Es brauchen durchaus nicht immer große und wertvolle Dinge zu sein, aber sie bilden das beste Gegen- gewicht gegen die Eintönigkeit und Einseitigkeit der Arbeit, die schließlich jedes Dasein bedrohen und es in seiner Beschwingung und Frische lähmnen.“ In der wissenschaftlichen Beschäftigung mit der Natur „spürt man den großen Herzschlag der Welt, und hier allein rückt der Mensch wieder an seinen eigenen, ihm gebührenden bescheidenen Platz als winziger Teil im Kosmos“⁸⁾.

So erscheint der Naturforscher und Wissenschaftsführer *Bosch* als der große universale Mensch, der, in Bescheidenheit immer hinter seinem Werk zurücktretend, nie von dem rechten Wege der Wahrheit und Klarheit in der Forschung und vor allem nie von der Ehrfurcht vor dem naturgesetzlich Bestehenden abgewichen ist. Wahrlich ein Vorbild und eine Mahnung für die Nachkommenden!

Eingeg. 6. Juni 1940. [A. 64.]

⁸⁾ Unterredung in Berlin „Der Mittag“ 1936, Nr. 300.

Wesen und Bedeutung der chemischen Bindung

Von Prof. Dr. H. G. GRIMM, Mittenwald, Oberbayern

Bei der umfassenden Bedeutung, die der chemischen Bindung für alle stoffliche Existenz und alles stoffliche Geschehen auf der Erde zukommt — auf den Sternen ist es ganz anders —, ist es nur natürlich, wenn die Chemiker sich schon seit dem Beginn des vorigen Jahrhunderts fruchtbare Vorstellungen und Gedanken über das Wesen der chemischen Bindung gebildet haben¹⁾.

Auf Grund dieser Vorstellungen und der physikalischen, kristallographischen und chemischen Eigenschaften der Stoffe unterscheidet man bis jetzt vier verschiedene Arten der Bindung, die wir mit den Symbolen 3i, 3a, 3m, 3z versehen, um anzudeuten, daß die mit

i = heteropolare oder Ionenbindung,
a = homöopolare oder Atombindung,

m = metallische Bindung,

z = Bindung durch zwischenmolekulare, van der Waalsche Kräfte, bezeichnete Bindungsart sich in den drei Richtungen des ganzen Raumes erstreckt, den die feste Verbindung einnimmt. Im Sprachgebrauch ist es üblich, i, a und m als „chemische“, z dagegen als „physikalische“ Bindung zu bezeichnen, weil bei letzterer keine tieferen Veränderungen der gebundenen Partner stattfinden.

I. Die experimentelle Bestimmung der Bindungsart.

1. Die Methode.

Ein großer Mangel des bisherigen Wissensstandes liegt darin, daß es bisher keine allgemein anwendbare Methode gibt, welche die direkte Feststellung der theoretisch gefolgerten Änderungen im Feinbau der Elektronenhülle und damit sowohl die Bestimmung der Bindungsart bei einem gegebenen Stoff als auch einen Vergleich der verschiedenen

Bindungsarten untereinander erlaubt. Aus diesem Grunde lag bis heute wohl auch nur beim LiF eine unmittelbare und genauere Bestimmung der Bindungsart vor²⁾.

R. Brill, C. Hermann, Cl. Peters und ich³⁾ haben deshalb vor einer Reihe von Jahren im Forschungslaboratorium Oppau der I. G. Farbenindustrie A.-G. Ludwigshafen a. Rh. begonnen, eine solche Methode auszuarbeiten und bei einer kleinen Zahl ausgewählter Stoffe die langwierige Bestimmung der Bindungsart vorzunehmen.

Wir gingen dabei von der Tatsache aus, daß die Beugung von Röntgenstrahlen in Kristallgittern ein Vorgang ist, der an den Elektronen der Atome stattfindet, während die Atomkerne nahezu unbeteiligt bleiben. Zweitens gingen wir von der Ansicht aus, daß in jedem Fall chemischer Bindung eine Änderung im Bau der Elektronenhüllen der Atome stattfinden müsse, die man experimentell mit einer Methode erfassen könnte, bei der durch Beugung von Röntgenstrahlen in Kristallen die Elektronenverteilung in den Kristallen bestimmt werden kann. Zu anderen Zwecken hat nun W. L. Bragg⁴⁾ eine solche Methode bereits ausgearbeitet, bei der er die absoluten Intensitäten der Reflexionen der Röntgenstrahlen an den Netzebenen von Kristallen gemessen, die gefundenen Intensitäten mittels Fourier-Analyse ausgewertet und so die Elektronendichte im Kristall in Abhängigkeit vom Ort gemessen hat. Während jedoch die Braggsche Schule und andere Forscher seine Methode benutzt haben, um in komplizierter gebauten organischen Substanzen, in Silikaten usw., unbekannte Atom- schwerpunktsslagen zu bestimmen, haben wir die Methode durch starke Vermehrung der Meßdaten verfeinert und auf einfach gebaute Kristalle mit bekannten Atom- schwerpunktsslagen angewandt. Wir haben dadurch tatsächlich Kenntnisse über

¹⁾ P. Debye u. P. Scherrer, Physik. Z. **19**, 474 [1918].

²⁾ Ann. Physik (5) **34**, 393 [1939].

³⁾ Vgl. W. H. u. W. L. Bragg: The crystalline state, Vol. I, 1933, London.

⁴⁾ Vgl. hierzu etwa H. G. Grimm u. H. Wolff, Handb. d. Phys. XXIV, 946, 1933.

die Verteilung der Elektronendichten zwischen den verbundenen Atomen im Kristall erhalten, die den gesuchten Zusammenhang zwischen Bindungsart und Elektronendichtheverteilung zu erkennen erlaubten^{6).}

Über die inzwischen veröffentlichte Methode sei nur kurz folgendes erwähnt:

Um eine möglichst große Genauigkeit zu erzielen, wurde mit einer Ionisationskammer mit Verstärkungsschaltung gemessen, die noch Ionisationsströme von der Größenordnung 10^{-15} A zu messen erlaubt. Damit konnten noch Reflexe zur Messung gebracht werden, deren Intensität sich zu den stärksten Intensitäten von Reflexen wie eins zu einigen tausend verhält. Die starken Intensitäten wurden mit einer Genauigkeit von etwa 1% gemessen.

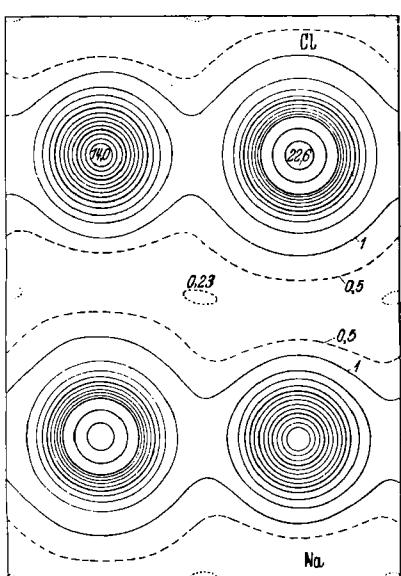
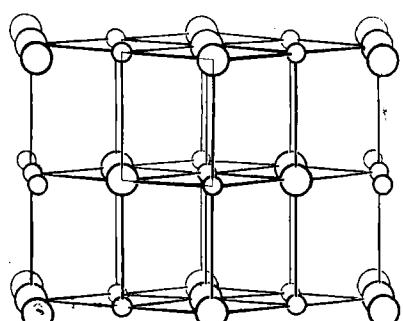


Abb. 1. Projektion der Elektronendichte des NaCl auf die Ebene 110.

2. Die bisherigen Ergebnisse.

Wir untersuchten je einen möglichst typischen Vertreter der 4 Bindungsarten, nämlich



Das Kristallgitter in der Projektionsrichtung gesehen.

a) Beim NaCl haben wir unsere und die Auswertung so vorgenommen, daß wir eine Projektion der Elektronendichte senkrecht zur 110-Ebene erhalten, weil dann immer nur Ionen gleicher Art, also nur Cl⁻ oder nur Na⁺-Ionen übereinanderliegen. Im Bild (s. Abb. 1) erkennt man

eine Art Landkarte mit Höhenlinien, durch welche die Orte gleicher Elektronendichte verbunden werden. Als Einheit wurde die Elektronendichte 1 Elektron pro Å², d. h. pro 10^{-16} cm²

⁶⁾ Vgl. dazu R. Brill, diese Ztschr. 51, 277 [1938].

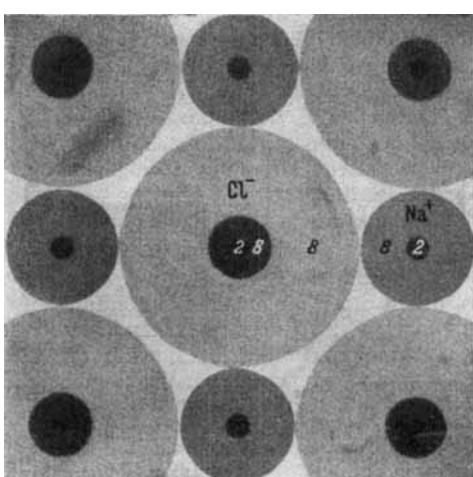


Abb. 2. Verteilung der Elektronendichte im Steinsalz, schematisch. Schnitt durch die Würfelebene.

zugrunde gelegt. Die dünnen Linien unterscheiden sich um eine Einheit, die stärkeren um 5 Einheiten, die gestrichelte Linie betrifft die Elektronendichte $\frac{1}{2}$. Die Abb. zeigt, daß die Elektronendichte zwischen dem relativ größeren Cl⁻ und dem kleineren Na⁺ tatsächlich praktisch auf den Wert Null sinkt, wie das beim Aufbau aus Ionen zu erwarten war.

In Abb. 2 ist ein Schnitt durch die Würfelebene 100 zu sehen. Man erkennt beim Chlorion 3 konzentrische, verschiedene getönte Kreise, beim Natriumion 2 Kreise, welche so gewählt sind, daß sie die Größe der Räume andeuten, in denen sich die 2 Elektronen der K-Schale, die 8 Elektronen der L-Schale und beim Chlorion die 8 Elektronen der M-Schale im Mittel befinden. Man erkennt weiter, in welchen Räumen die Elektronendichte praktisch den Wert 0 erreicht und in welchen Richtungen die Ionen sich berühren bzw. an der Berührungsstelle leicht durchdringen^{6).}

b) In Abb. 3 sieht man einen Ausschnitt aus der Projektion der Elektronendichte im Diamantgitter auf die 110-Ebene. Man erkennt 3 Kohlenstoffatome, welche unter dem Tetraederwinkel miteinander verbunden sind. Diese sind durch eine deutlich sichtbare Elektronenbrücke miteinander verknüpft. Die Abb. zeigt also, daß der Strichvalenz des Chemikers, die er in der ganzen organischen Chemie anzuwenden pflegt, eine erhöhte Elektronendichte in der kürzesten Verbindungsstrecke der verbundenen Atome entspricht. Die Grenzlinien der verschiedenen Schattierungen der Abb. 3 sind so gewählt, daß durch den dunkelsten Kreis der Raum angedeutet ist, in dem sich die 2 Elektronen der K-Schale des Kohlenstoffatoms befinden. Die helleren Schattierungen entsprechen der Reihe nach 3, $\frac{3}{4}$, $\frac{1}{4}$ Elektronen pro Atom^{7).}

c) Abb. 4 veranschaulicht die Ergebnisse unserer Untersuchungen bei einem Körper mit metallischer Bindung in Form eines Schnittes durch die Basisebene 0001 des Magnesiumgitters. Man sieht die K-Schale mit 2 Elektronen, die L-Schale mit 8 Elektronen und zwischen den Magnesiumionen mit 10 Elektronen ein praktisch gleichmäßig verteiltes Elektronengas, dessen Dichte so groß ist, daß je Magnesiumion etwa 2 Elektronen⁸⁾ vorhanden sind, die offenbar den 2 Valenzelektronen entsprechen und im metallischen Zustand die elektrische Leitung besorgen.

d) Abb. 5 zeigt die Projektion der Elektronendichte auf die Würfelfläche 100 des Urotropins. Man erkennt die 4 Stickstoffatome sowie die 4 CH₂-Gruppen, bei denen die 2 H-Atome durch kleine Ausbauchungen der entsprechenden Dichtelinien zu erkennen sind. Der große dunkle Kreis in der Mitte kommt dadurch zustande, daß sich hier entsprechend dem Gitterbau 2 CH₂-Gruppen übereinander projizieren. Man erkennt ferner die Urotropinmoleküle als Ganzes, sieht, daß zwischen diesen die Elektronendichte an vielen Stellen auf Null sinkt, wie das bei der zwischenmolekularen Bindung

⁶⁾ Da sich die bisherigen Auswertungen auf 100° beziehen, haben wir Versuche eingeleitet, NaCl auch bei sehr tiefen Temperaturen aufzunehmen, um die Wärmebewegung soweit als möglich auszuschalten und somit festzustellen, wie weit in den Richtungen kürzester Abstände wirkliche Berührung bzw. Durchdringung der Ionen stattfindet.

⁷⁾ Die Wahl der Grenzlinien der schematischen Figur ist natürlich willkürlich und kann auch anders gewählt werden. Das Hauptergebnis des Bestehens einer Elektronenbrücke zwischen den verbundenen C-Atomen ist natürlich, wie die publizierten (vgl. Ann. Physik 34, 433 [1939]) Elektronendichtheideogramme ausweisen, unabhängig von der Darstellungsart.

⁸⁾ Die genaue Zahl kann zwischen 1,7 und 2 liegen.



Abb. 3. Projektion der Elektronendichte des Diamanten auf die Ebene 110. Schematische Darstellung.

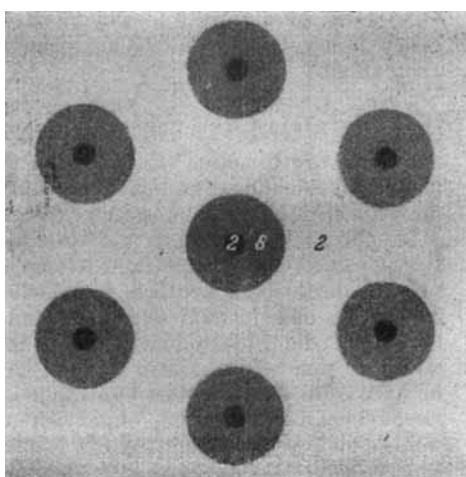


Abb. 4. Verteilung der Elektronendichte im Mg, schematisch. Schnitt durch die Basisebene des Gitters.

durch van der Waalssche Kräfte zu erwarten ist. Man sieht aber auch, daß an einer Reihe von Stellen, es sind pro Molekül 12, Elektronenbrücken von Molekül zu Molekül gehen, welche nicht ohne weiteres zu erwarten waren und die offenbar ein

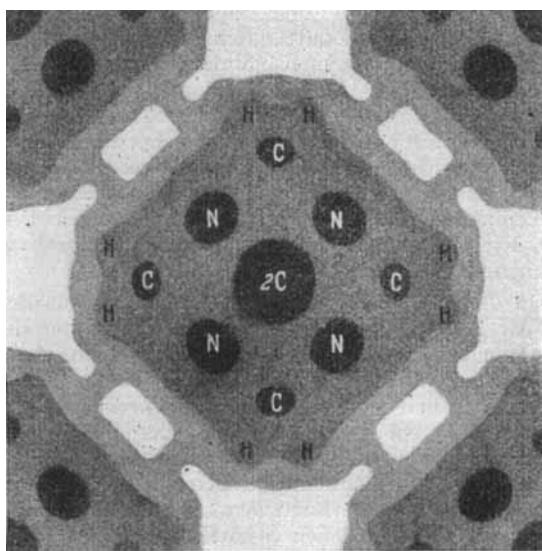


Abb. 5. Projektion der Elektronendichte des $C_6H_{12}N_4$ auf die Würfelebene.

sichtbarer Ausdruck für das sind, was die Chemiker Restaffinitäten zu nennen pflegen. Diese Elektronenbrücken bei Urotropin hängen offenbar mit der Tatsache zusammen, daß Urotropin in ungewöhnlich starkem Maße mit Hunderten von anderen Verbindungen relativ stabile Molekülverbindungen zu bilden vermag. Die Untersuchungen am Urotropin liefern neben der gesuchten Aussage über die Bindungsart 3 z zwei neue Erkenntnisse, nämlich

1. daß man mit Hilfe von Röntgenstrahlen H-Atome sichtbar machen kann und
2. daß eine schwache homöopolare Bindung, welche durch Elektronenbrücken deutlich erkennbar gemacht wird, auch von Molekül zu Molekül gehen kann.

Das Urotropin stellt also keinen reinen Vertreter der Stoffe mit nur zwischenmolekularen Kräften dar. Das Ideal eines solchen Stoffes, das feste Edelgas, bei dem mit Sicherheit zu erwarten ist, daß die Elektronendichte um jedes Atom herum überall auf Null sinkt und bei dem keine Elektronenbrücken vorhanden sind, konnten wir noch nicht experimentell bearbeiten.

Brill, Hermann u. Peters⁹⁾ haben ferner die Bindung im Quarz untersucht. Hierbei ergab sich, daß die Annahme homöopolarer Bindung beim Quarz¹⁰⁾ durch die Existenz einer merklichen Elektronendichte zwischen benachbarten Si- und O-Atomen gerechtfertigt erscheint, daß aber nicht mehr ein gleich hoher Grad von „Homöopolarität“ vorliegt wie beim Diamanten.

3. Vergleich der verschiedenen Bindungsarten.

Die vorgebrachten Experimente bestätigen im wesentlichen die eingangs erwähnten Hypothesen und Theorien über die verschiedenen Bindungsarten. Sie beweisen direkt, daß bei jeder chemischen Bindung Veränderungen im Bau der Elektronenhüllen der verbundenen Atome eintreten, die bei den vier Bindungsarten deutlich verschieden sind, zeigen jedoch außerdem, daß je zwei der vier Bindungsarten einander in bezug auf die Elektronenverteilung im Raum etwas nähern stehen als den beiden andern Bindungsarten. Wie man nämlich in Abb. 6, in der statt des Urotropins schematisch das Argon als 3z-Typ aufgeführt ist, ohne weiteres erkennt, sinken sowohl beim Na-Cl als beim Ar die Elektronendichten auf Null. Man erkennt das auch an den über den schematischen Abbildungen stehenden Diagrammen, in denen die Elektronen-

dichte als Funktion des Atomabstands aufgezeichnet ist. Der Unterschied zwischen beiden Bindungsarten beruht darauf, daß bei den Stoffen mit heteropolarer Bindung, z. B. beim Kochsalz, als Bausteine des Kristalls Ionen mit präformierten Überschussladungen vorliegen, im festen Argon oder im festen Urotropin dagegen elektrisch neutrale Gebilde, Atome bzw. Moleküle. Andererseits sinken sowohl beim Diamanten, dem typischen Vertreter der Riesenmoleküle mit homöopolarer Bindung, als auch beim metallischen Magnesium, einem Stoff mit metallischer Bindung, die Elektronendichten zwischen den verbundenen Atomen nicht auf Null ab, sondern behalten einen erheblichen endlichen Wert. Die beiden Diagramme zeigen das mehrfach in deutlicher Weise. Während jedoch beim Diamanten in der Gegend des kleinsten Atomabstands eine ausgesprochene Elektronenbrücke auftritt, sind beim Magnesium die Elektronen praktisch gleichmäßig über den ganzen Zwischenraum zwischen den Atomen verteilt.

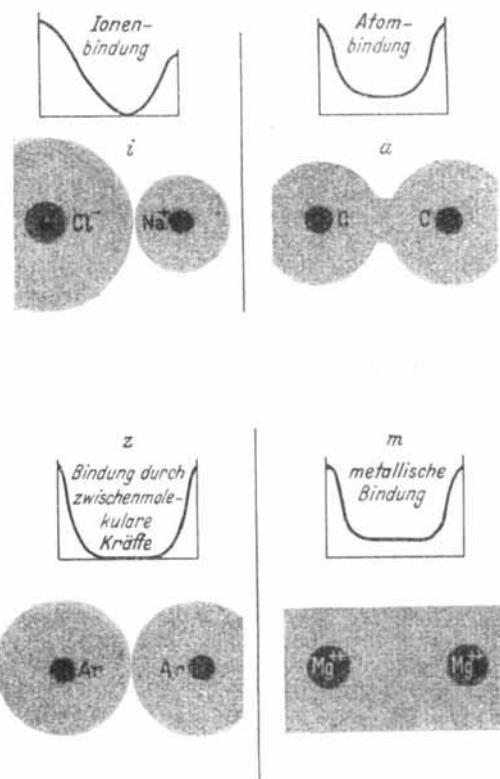


Abb. 6. Schematische Darstellung der Elektronendichte-verteilung bei den 4 Bindungsarten.

Die benutzte neue Methode zur direkten Bestimmung der Bindungsart hat sich somit bei einigen einfach gebauten Substanzen bewährt und darüber hinaus bei dem schon komplizierter gebauten Urotropin zu neuen Erkenntnissen geführt. Sie hat außerdem den schon vor einigen Jahren unternommenen Versuch, alle chemischen Stoffe nach der Bindungsart zu klassifizieren und die Verbindungen vom Typ A_mB_n in einem periodischen System der Verbindungen¹¹⁾ zusammenzufassen gerechtfertigt und auf eine solide experimentelle Basis gestellt, ein Umstand, der uns im nächsten Abschnitt ermöglichen wird, den Zusammenhang der Bindungsart mit dem Bau der verschiedenen, die Verbindungen aufbauenden Atome zu erkennen.

Es steht zu erwarten, daß es mit der neuen Methode auch gelingen wird, unsere Kenntnisse über die chemische Bindung weiter zu vertiefen, z. B. durch Ermittlung der Elektronenverteilung bei Stoffen mit Mehrfachbindungen, bei bestimmten Mesomeriefällen¹²⁾, bei Stoffen, bei denen Resonanzen oder Übergänge zwischen den Bindungsarten zu vermuten sind¹³⁾ und allgemein dort, wo es auf die Ermittlung von Feinheiten in der Elektronenverteilung ankommt.

⁹⁾ H. G. Grimm, diese Ztschr. **47**, 53, 594 [1934].

¹⁰⁾ Eistert, ebenda **52**, 353 [1939].

¹¹⁾ Vgl. L. Pauling: The nature of the chemical bond. H. G. Grimm u. H. Wolff, Sommerfeld-Festschrift B. 178, Leipzig 1928. R. Brill, C. Hermann, Cl. Peters, Naturwiss. **27**, 677, [1939]. (Wasserstoffbindung).

¹²⁾ Naturwiss. **27**, 678 [1939].

¹³⁾ Vgl. H. G. Grimm, ebenda **27**, 1 [1939].

II. Bindungsart und Bau der verbundenen Atome.

Die aus dem bisher Vorgetragenen sich erhebende Frage, wovon es denn abhängt, welche der vier Bindungsarten von den sich bindenden Atomen eingenommen wird, wollen wir zunächst an einigen Elementen besprechen, bei denen ja als Sonderfall nur gleich gebaute Atome miteinander verbunden sind. Betrachtet man z. B. die Elemente der 2. Periode

1	2	3	4	5	6	7	8	Gruppe
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Element
3m	3m	3m	3a	0a 3z	0a 3z	0a 3z	3z	Bindungsart

dann sieht man sofort, daß links vom Kohlenstoff Stoffe mit metallischer Bindung, rechts vom Kohlenstoff zweiatomige Moleküle mit homöopolarer Bindung stehen, die als Ganzes (ebenso wie Ne) noch *van der Waalssche Kräfte* aufeinander

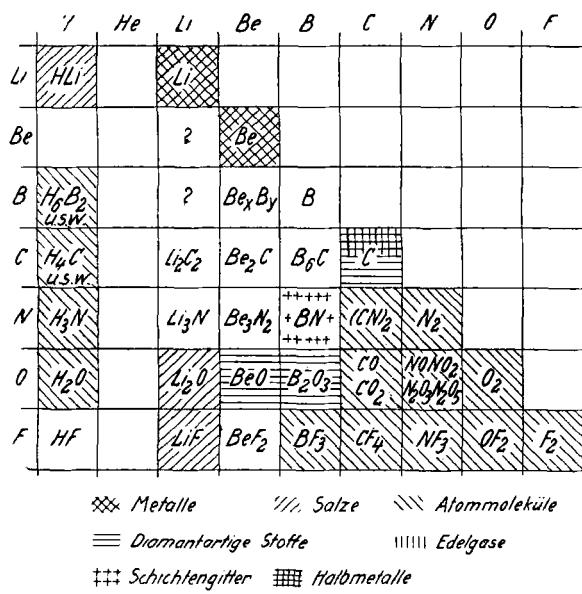


Abb. 7.

ausüben, und daß der Diamant 3a in der Mitte die Bindungsarten 3m und 0a 3z scharf scheidet. Die bekannte Periodizität der Eigenschaften der chemischen Elemente bezieht sich offenbar auch auf die Bindungsart, welche die verschiedenen Eigenschaften der Verbindungen erst bestimmt. Wenn wir nun die Elemente der 2. Periode miteinander zu den Verbindungen $A_m B_n$ aus zwei verschiedenen Atomarten zusammen treten lassen und die Bindungsart zuordnen, dann zeigt sich,

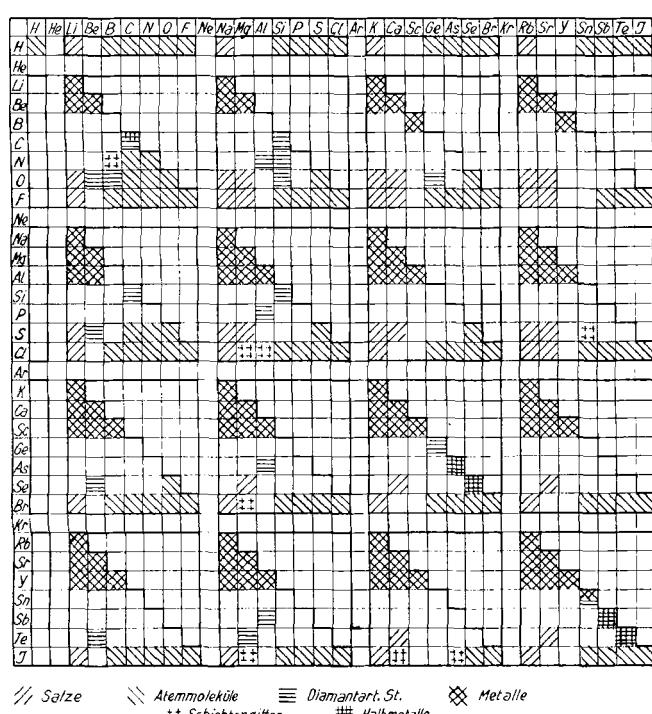


Abb. 8.

dass sich die Periodizität der Eigenschaften der Elemente in bestimmtster Weise auch bei den Verbindungen wiederholt. Man sieht in Abb. 7, daß die Stoffe mit den Bindungsarten 3m, 3a, 0a 3z und 3z bestimmte Bereiche der Tabelle einnehmen, und daß die Salze 3i neu hinzutreten. Ordnen wir in gleicher Weise sämtlichen bekannten Verbindungen $A_m B_n$ auf Grund ihrer Eigenschaften Angaben über die Bindungsart zu, dann erhalten wir ein ganzes System von Tabellen, von denen wir in Abb. 8 diejenigen auswählen, die entstehen, wenn wir alle Atome miteinander kombinieren, die 1–7 Stellen vor einem Edelgas stehen. Hier sieht man deutlich, daß dem Periodischen System der Elemente ein Periodisches System der einfachen Verbindungen¹¹⁾ entspricht, in dem die Periodizität der Bindungsarten und damit der Eigenschaften in den höheren Perioden, z. B. bei $SnCl_4$, $SbCl_3$, $TeCl_2$, JCl besser erkennbar ist als bei den Elementen Sn, Sb, Te, J, die deutlich metallische Eigenschaften aufweisen. Den Inhalt dieses Periodischen Systems der Verbindungen fassen wir durch das System der Abb. 9 zusammen, welches zeigt, daß Metalle, diamantartige Stoffe und homöopolar gebundene Nichtmetallmoleküle überall ihre bestimmten Plätze haben, daß der Bereich der Salze dagegen „umstritten“ ist. Eine genauere Untersuchung zeigt, daß der Bereich der Salze am größten ist, wenn die Anionen klein und die Kationen groß sind, daß der Salzbereich dagegen klein ist bzw. verschwindet, wenn kleine Kationen oder solche mit hoher Außen elektronenzahl wie Cu^+ , Ag^+ mit großen Anionen wie J^- zusammentreten. Der vorliegende Zusammenhang zwischen der Bindungsart mit der Zahl der Valenzelektronen der verbundenen Atome A und B läßt sich kurz folgendermaßen zusammenfassen:

Atom A	Atom B	Bindungsart
Valenzelektronenzahl < 4	< 4	3m
Valenzelektronenzahl = 4	= 4	3a
Valenzelektronenzahl > 4	> 4	0a 3z oder 3z
Valenzelektronenzahl < 4	> 4	3a oder 3i

Auf den ersten Blick könnte es scheinen, daß mit den Verbindungen $A_m B_n$ nur ein kleiner Teil der chemischen Stoffwelt erfaßt sei und eine etwa vorhandene Periodizität der Eigenschaften bei Stoffen aus drei oder mehr Atomarten immer schwerer übersehbar werden müsse. Wenn man aber beachtet, daß die typischen Eigenschaften heteropolarer Verbindungen auch erhalten bleiben, wenn die Ionen zu Komplexionen werden, oder wenn sie isomorph vertreten werden oder Doppelsalze bilden, so kann man mit der Formel $A_m B_n$ sinngemäß wahrscheinlich auch alle Salze mit mehr als zwei Atomarten umfassen.

Ähnliches ist für die der heteropolaren Bindung 3i verwandte Bindung durch *van der Waalssche Kräfte* 3z zu sagen, bei der Edelgase oder Moleküle der allgemeinen Formel $(A)_x$ in Bindungsart und Eigenschaften grundsätzlich nicht geändert werden, wenn $(A)_x$ in $(A_m B_n C_o \dots)_x$ übergeht, wenn also z. B. Edelgasgemische kondensiert oder Molekülverbindungen hergestellt werden. Auch bei den metallischen Verbindungen $A_m B_n$ dürften Bindungsart (3m) und Eigenschaften nicht grundsätzlich wechseln, wenn sich im Elektronengas statt ein oder zwei Arten von Kationen mehr als zwei befinden. Die gleiche Überlegung gilt für diamantartige Stoffe mit reiner homöopolarer Bindung 3z, die z. B. im Diamanten, SiC , BeO , AgJ , SiO_2 vorliegt, deren Charakter auch nicht völlig geändert wird, wenn einzelne Atome „isomorph“ ersetzt werden, z. B. Ag durch Cu in AgJ oder SiO_2 durch Al_2O_3 in Silikaten (unter Änderung der Ladungsverhältnisse). Bei den Silikaten gelangen wir dann allerdings an die Grenze dessen, was man unter der Formel $A_m B_n$ zusammenfassen kann und überschreiten diese Grenze bei den organischen Verbindungen. Über diese bleibt nur die allgemeine Aussage möglich, daß auch bei ihnen das Symbol für die Bindungsart (0a 3z) erhalten bleibt, wenn man von $A_m B_n$ zu $(A_m B_n C_o \dots)$, d. h. zur Welt der organischen Moleküle übergeht.

III. Das Wesen der chemischen Bindung.

Wir können nunmehr zusammenfassend über das Wesen der chemischen Bindung folgendes aussagen:

1. Die sich bindenden Atome verändern gegenseitig ihre Elektronenhüllen und erzeugen elektrische Kräfte, die zu chemischer Bindung führen.

2. Der verschiedene Bau der beteiligten Atome, insbes. die Zahl der Elektronen in den beiden äußersten „Schalen“, die Größe und die Polarisierbarkeit der Elektronenhüllen, bewirken, daß die Veränderungen der Elektronenhüllen sehr verschiedenartig sind und zu den vier verschiedenen Arten chemischer Bindung führen.

Schließlich zeigt eine Betrachtung der energetischen Verhältnisse, daß die an einfachen Verbindungen tatsächlich beobachteten Bindungsarten vor anderen denkbaren Bindungsarten in den meisten Fällen energetisch stark bevorzugt sind. Die folgenden Zahlen geben z. B. an, wieviel Energie in kcal/Mol den Halogenen zugeführt werden müßte, wenn sie in Ionenverbindungen, und einigen Alkalihalogeniden wenn sie in zweiatomige Moleküle verwandelt werden sollten.

Übergangsenergie . . .	F ₂	+ 156 kcal/Mol
Atommolekül	Cl ₂	+ 106
→ Ionenverbindung	Br ₂	+ 93
	J ₂	+ 8
Übergangsenergie . . .	NaF	+ 126
Ionenverbindung . . .	KCl	+ 96
→ Atommolekül	RbBr	+ 85
	CsJ	+ 73

Mit andern Worten ausgedrückt haben wir uns den Vorgang der chemischen Bindung so vorzustellen, daß 1. gleiche oder verschiedene Atome in Reaktionsweite geraten, daß sie 2. ihre Elektronenhülle je nach ihrem Bau gegenseitig beeinflussen, daß sie 3. verschiedenartige elektrische Kräfte erzeugen, und dann 4. diejenige unter den möglichen Bindungsarten wählen, bei der die meiste Energie abgestoßen werden kann. Je nach den Bedingungen der Temperatur und des Drucks kann dann noch Kondensation zu Flüssigkeiten bzw. Kristallen eintreten, deren Eigenschaften durch die Bindungsart entscheidend vorweg bestimmt sind. Noch kürzer gesagt gilt schließlich:

Der Atombau der Verbindungspartner bestimmt die Bindungsart, und diese erst bestimmt die physikalischen Eigenschaften der Verbindungen.

IV. Die Bedeutung der chemischen Bindung.

Dieser Zusammenhang der Bindungsart mit den Eigenschaften der verschiedenen Stoffe läßt ohne weiteres deutlich werden, daß Forschungsergebnisse über das Wesen der chemischen Bindung direkte Bedeutung haben, und zwar sowohl für die wissenschaftliche als auch für die technische Chemie. Die Wissenschaft erhält u. a. eine neue rationelle Systematik¹⁴⁾

¹⁴⁾ H. G. Grimm, Z. ges. Naturwiss. 1, 178 [1935].

Zellstoff und Zellwolle — ein Celluloseproblem. II¹⁾

Von Dipl.-Ing. R. E. DÖRR und Mitarbeitern

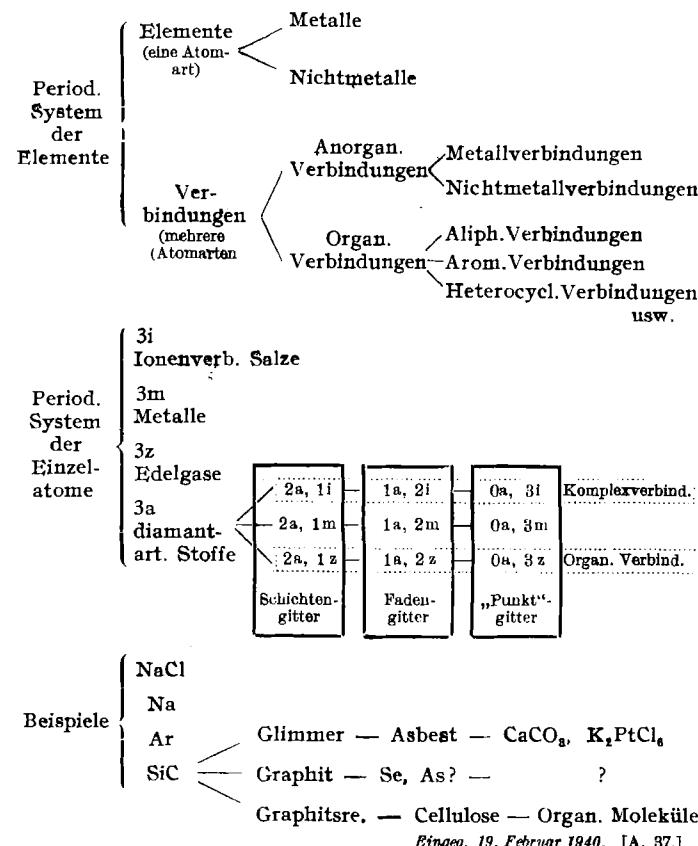
Aus den Forschungsinstituten der Phrix-Gesellschaft m. b. H.

In verschiedenen Aufsätzen und Vorträgen, insbesondere in der I. Mitteilung in dieser Zeitschrift¹⁾, wurde wiederholt darauf hingewiesen, daß die Herstellung einer Textilfaser von hohem Gebrauchswert von der Anwendung und vom Einsatz hochqualifizierter Ausgangsmaterialien abhängig ist. Es wurde weiter eindeutig festgestellt, daß zur Erreichung dieses Ziels Zellstoff und Zellwolle als untrennbare Einheit betrachtet werden müssen, was zwangsläufig in der modernen Zellwolleindustrie — wie bekannt — zur kombiniert arbeitenden Zellstoff- und Zellwollefabrikation führt.

Nachdem die Kunstfaserindustrie in ihren Anfängen ausschließlich auf Baumwollinters — also einer nahezu 100%igen Cellulose — aufbaute, drang man sehr bald auf die Verwendung heimischer Rohstoffe. Es war daher ganz natürlich, auf die hochentwickelte Sulfitzellstoffindustrie zurückzugreifen, um deren Holzzellstoff als Ausgangsmaterial zur Erzeugung von Textilfasern heranzuziehen.

¹⁾ R. E. Dörr, diese Ztschr. 53, 18 [1940].

aller Verbindungen, durch die viele neue, experimentell lösbare Fragen aufgeworfen werden. Die Bedeutung für Technik und Praxis ergibt sich daraus, daß man jetzt z. B. erkennen kann, daß alle Schleifstoffe, wie Diamant, Borcarbid, Korund usw., kleine Atome mit homöopolarer Bindung in den drei Richtungen des Raumes haben müssen, Schmierstoffe, wie Talk, Graphit, dagegen die homöopolare Bindung nur in zwei Richtungen des Raumes haben dürfen. Man erkennt die praktische Bedeutung der Kenntnis über die Bindungsarten weiterhin, wenn man der alten Härteskala die Bindungsart zuordnet, wenn man sich bei Baustoffen, elektrischen Leitern und Nichtleitern, bei Textilien, Treibstoffen und allen andern technisch bedeutsamen Stoffklassen klarmacht, daß in jedem Fall bestimmte Voraussetzungen erfüllt sein müssen, die letzten Endes auf die Bindungsart zurückgehen. Die Einsicht in diese Zusammenhänge ermöglicht es der Forschung jetzt schon, plausibler vorzugehen als bisher, wenn es sich darum handelt, Naturstoffe zu ersetzen und möglichst in ihrer Brauchbarkeit zu übertreffen, z. B. bei der Herstellung von Kunststoffen oder neuen Gläsern, Asbest, Glimmer und andern technisch wichtigen Silikaten.



¹⁾ R. Runkel, Papierfabrikant 30, 682 [1932]; G. Schwalbe, ebenda 25, 481 [1927].

Die Herstellung des Zellstoffs, die zunächst nicht auf die Bedürfnisse der Kunstfaserindustrie, sondern auf die der Papier- und Pappenindustrie zugeschnitten war, mußte eine entsprechende Umstellung erfahren. Ebenso war auch die Charakterisierung des Materials den neuen Forderungen anzupassen.

Der Unterschied des Kunstfaser- und des Papierzellstoffs zeigt sich z. B. im Gehalt an Hemisubstanzen. Während der Papierfabrikant in vielen Fällen das Vorhandensein von Hemisubstanzen begrüßt²⁾, die unter anderem als verkittendes Element wirken und somit die Reißfestigkeit eines Papiers erhöhen und dabei gleichzeitig eine hohe Kocherausbeute ermöglichen, wünscht die Textilfaserindustrie ein von Begleitstoffen möglichst freies Material. Das Vorhandensein großer Mengen Hemisubstanzen stellt für die Faserfabrikation eine zusätzliche Belastung dar, da sie herausgelöst und in umständlichen Verfahren aus dem Arbeitsprozeß ausgeschieden

²⁾ R. Runkel, Papierfabrikant 30, 682 [1932]; G. Schwalbe, ebenda 25, 481 [1927].