

Fresenius Z. Anal. Chem. 304, 271 (1980) — © by Springer-Verlag 1980

## Compton spektroskopische Untersuchung kovalenter Bindungen

P. Bachmann und W. Weyrich

Inst. f. Physik. Chemie, Techn. Hochschule,  
Petersenstraße 20, 6100 Darmstadt

### Compton Spectroscopic Investigation of Covalent Bonds

**Key words:** Bindungen, kovalente; Compton spektr. Untersuchung

Sowohl im Ortsraum als auch im Impulsraum werden die überlagerten Eielektronendichten kovalent gebundener Atome durch einen Interferenzbeitrag modifiziert. Ursache hierfür ist die Phasenkorrelation (Kohärenz) von Orbitalen der beiden an der Bindung beteiligten Atome. Die Auswirkung dieses als Interferenz der an den Atomen gestreuten de Broglie-Wellen der Elektronen interpretierbaren Beitrags auf die Ortsdichten ist verhältnismäßig gering. Der Interferenzbeitrag zu den Impulsdichten ist dagegen von der gleichen

Größenordnung wie der Beitrag der Atome selbst und beeinflusst daher auch die eindimensionale Projektion von  $\rho(\vec{P})$ , das Comptonprofil  $J(\vec{P}_Z)$ , sehr stark. Über die Fourier-Transformierte von  $J(\vec{P}_Z)$ , den reziproken Formfaktor  $B(\vec{R})$ , ist es möglich, die Kohärenz in Form der Autokorrelation der Orbitale direkt zu untersuchen.

Über die Zerlegung experimentell bestimmter, sphärisch gemittelter Comptonprofile und reziproker Formfaktoren einer Serie von 30 organischen Molekülen in Bindungsinstrumente für (C-C)- $\sigma$ -, (C-C)- $\pi$ -, (C-H)-, (C-O)- $\sigma$ -, (C-O)- $\pi$ - und (O-H)-Bindungen war es uns möglich, die Interferenzbeiträge zu (C-C)- und (C-O)-Bindungen erstmals experimentell direkt zu beobachten. Die Ergebnisse unserer Untersuchungen zeigen über den Vergleich von (C-C)- mit (C-O)-Bindungen die Veränderungen des Interferenzbeitrags zu kovalenten Bindungen mit dem interatomaren Abstand. Der Vergleich zwischen diesen und den aus theoretischen Comptonprofilen von Smith u. Whangbo [1] berechneten Interferenzbeiträgen ermöglichte es uns, die Diskrepanzen zwischen theoretischen und experimentellen Comptonprofilen näher zu untersuchen.

### Literatur

1. Smith, V. H., Whangbo, M. H.: Chem. Phys. 5, 234 (1974)

Fresenius Z. Anal. Chem. 304, 271–272 (1980) — © by Springer-Verlag 1980

## Zur Frage der Vierbindigkeit des Schwefels bei Schwefeldiimiden

A. Gieren, V. Lamm, R. C. Haddon\*, M. L. Kaplan\*,  
M. J. Perkins\*\* und P. Flowerday\*\*Max-Planck-Inst. f. Biochemie, Abt. Strukturforschung I,  
Am Klopferspitz, 8033 Martinsried

### On the Question of the Quadrivalence of Sulphur in Sulphur Diimides

**Key words:** Schwefeldiimide; Vierbindigkeit des Schwefels

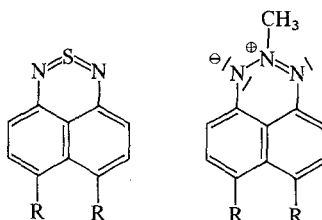
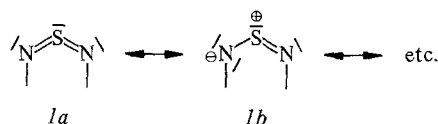
Ob bei der Formulierung der Bindungsverhältnisse von Schwefeldiimiden die Hetero-Kumulenschreibweise *1a* verwendet werden darf oder statt ihrer ausschließlich polare Grenzstrukturen des Typs *1b* erlaubt sind, ist umstritten. Kürzlich wurde durch eine nahezu Deckungsgleichheit der Elektronen- und Photoelektronenspektren von 2 und 3 mit den Triazinen 5 und 6 geschlossen, daß generell Valenzstrukturen des Typs *1a* bei Schwefeldiimiden zu vernachlässigen sind [1]. Die von uns durchgeführten Einkristallröntgenstrukturanalysen der Verbindungen 4 und 7 zeigen jedoch, daß die Bindungsverhältnisse in ähnlichen Verbindungspaaren merk-

bar unterschiedlich sein können und daher diese Aussage nicht zu verallgemeinern ist.

Die Verbindungen 4 und 7 kristallisieren in der triklinen Raumgruppe *P*1.

4:  $a = 16,327$ ,  $b = 9,099$ ,  $c = 7,541$  Å,  $\alpha = 115,23$ ,  
 $\beta = 104,12$ ,  $\gamma = 102,72^\circ$ ;  $Z = 4$ ,  $R = 0,061$ , 3456 Reflexe.

7:  $a = 8,622$ ,  $b = 8,874$ ,  $c = 7,274$  Å,  $\alpha = 113,32$ ,  
 $\beta = 101,17$ ,  $\gamma = 81,34^\circ$ ;  $Z = 2$ ,  $R = 0,052$ , 1893 Reflexe.



	R =	
2	H	5
3	CH <sub>2</sub> -	6
4	CH=	7

Der S-N-Abstand in 4 hat eine Länge von 1,572 Å. Er liegt damit deutlich näher bei einem Doppelbindungsabstand (1,53 Å [3]) als der vergleichbare N-N-Abstand in 7 mit

\* Bell Laboratories, Murray Hill, N. J., USA

\*\* Kings College, London, England