

## Werk

**Titel:** Die Brücke zwischen Chemie und Physik

**Autor:** Born, Max

**Ort:** Berlin

**Jahr:** 1920

**PURL:** [https://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?34557155X\\_0008|log251](https://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?34557155X_0008|log251)

## Kontakt/Contact

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

✉ [info@digizeitschriften.de](mailto:info@digizeitschriften.de)

# DIE NATURWISSENSCHAFTEN

WOCHENSCHRIFT FÜR DIE FORTSCHRITTE DER NATURWISSENSCHAFT, DER MEDIZIN UND DER TECHNIK

HERAUSGEGEBEN VON

DR. ARNOLD BERLINER UND PROF. DR. AUGUST PÜTTER

Achter Jahrgang.

14. Mai 1920.

Heft 20.

## Die Brücke zwischen Chemie und Physik.

Von M. Born, Frankfurt a. M.

### 1. Die Probleme der chemischen Affinitätslehre.

Die wichtigste Aufgabe der physikalischen Chemie ist die Bestimmung der Größe der chemischen Anziehungskräfte oder Affinitäten und die darauf gegründete Voraussage des Verlaufs von Reaktionen. Die Entwicklung dieses Forschungsgebietes zerfällt deutlich in Abschnitte, die mit den Fortschritten der Thermodynamik parallel sind (1<sup>2</sup>).

Der erste Abschnitt wird gekennzeichnet durch die Anwendung des 1. Hauptsatzes der Wärmetheorie, des Satzes von der Erhaltung der Energie, auf die chemischen Prozesse. Berthelot und Thomsen glaubten das Maß der Affinität in der Wärmetönung des Vorgangs entdeckt zu haben; Berthelot formulierte (1867) das Prinzip: „Jede chemische Umwandlung veranlaßt die Entstehung derjenigen Stoffe, bei deren Bildung sich die größte Wärmemenge entwickelt.“ Aber dieses Gesetz bewährte sich nicht; insbesondere konnte es nicht die große Klasse der endothermen Reaktionen erklären; bei denen keine Wärme frei wird, sondern die unter Absorption von Wärme verlaufen.

Der nächste Abschnitt der Affinitätslehre entspricht der Entwicklung des 2. Hauptsatzes der Wärmetheorie, des Satzes von der Entropie. Van't Hoff (1883) erkannte, daß das richtige Maß der Affinität diejenige Arbeit ist, die im günstigsten Falle, nämlich bei umkehrbarer (reversibler) Führung des chemischen Prozesses (bei konstanter Temperatur) gewonnen werden kann. Helmholtz hat diese Arbeit „freie Energie“ genannt; ihr Temperaturkoeffizient ist die Entropie. Die Definition van't Hoffs hat sich durchaus bewährt und ermöglichte die Voransberechnung der chemischen Reaktionen in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur, dem Druck und anderen Umständen mit Hilfe einer geringen Zahl von Messungen. Diese sind — bis auf eine einzige — rein physikalischer Art, nämlich Bestimmungen von Wärmetönungen und von spezifischen Wärmen; die eine Ausnahme aber ist die: man muß für eine Tempe-

ratur die chemische Affinität selber durch Messung bestimmen, erst dann kann man sie durch Rechnung für alle anderen Temperaturen aus den Gesetzen der Thermodynamik ermitteln.

Die Aufgabe, chemische Messungen ganz auszuschalten und die Berechnung der Affinitäten auf rein physikalische Größen zurückzuführen, hat erst Nernst gelöst und damit den dritten Abschnitt in der Entwicklung der Thermochemie eingeleitet. Die Wichtigkeit des Nernstschen Theorems für die Praxis und seine Verknüpfung mit den letzten Prinzipien der Naturerkenntnis (Quantentheorie) rechtfertigen seine Bezeichnung als den 3. Hauptsatz der Wärmelehre<sup>3</sup>). Der Nernstsche Gedanke ist der, daß die noch nötige Bestimmung der Affinität bei einer Temperatur durch einen allgemeinen Satz über das Verhalten bei ganz tiefen Temperaturen ersetzt wird. Nach allgemeinen thermodynamischen Prinzipien treffen sich beim absoluten Nullpunkte die Kurven, welche die Wärmetönung und die Affinität in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur darstellen; nach Nernst sollen sie sich überdies beim absoluten Nullpunkt berühren, d. h. für ganz tiefe Temperaturen soll das Berthelotsche Prinzip wieder zu Recht bestehen. Durch diese Bedingung ist dann der weitere Verlauf der Affinitätskurve für alle Temperaturen festgelegt.

Damit wäre nun in der Tat ein hohes Ziel erreicht: die Bestimmung der chemischen Prozesse mit Hilfe rein physikalischer Messungen. Es scheint eine Verschmelzung der Chemie mit der Physik erzielt zu sein, die nichts zu wünschen übrig läßt.

Und doch ist damit noch nicht diejenige Aufgabe gelöst, die dem Physiker als Ideal vor-schweben muß: der Nachweis der Einheit aller physikalischen und chemischen Kräfte und ihre Zurückführung auf die Wechselwirkungen zwischen den elementaren Bausteinen der Materie, den Elektronen und Atomen bzw. Atomkernen<sup>4</sup>). Die heutige Physik besitzt bereits Bilder der Atome, die sicherlich bis zu einem gewissen Grade der Wahrheit sich annähern, und sie kann damit zahlreiche mechanische, elektrische, magnetische, optische Eigenschaften der Substanzen erklären. Sie darf nun vor den chemischen Eigenschaften nicht Halt machen und muß ver-

<sup>1</sup>) Eine schöne Übersicht über die Entwicklung der Thermochemie bis zum Nernstschen Theorem einschließlich hat kürzlich in dieser Zeitschrift Herr J. Eggert gegeben. (Die Naturw., 7, 883, 1919.) Die eingeklammerten Nummern (*kursiv*) beziehen sich auf das Literaturverzeichnis am Schlusse.

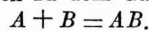
<sup>2</sup>) Man findet Näheres darüber in dem zit. Aufsatze von Eggert.

<sup>3</sup>) Vergl. den Aufsatz des Verfassers: Das Atom (Die Naturw. 8, 213, 1920).

suchen, auch diese auf die Atomkräfte, soweit sie bekannt sind, zurückzuführen. Das Nernstsche Theorem leistet hierfür die wertvollste Vorarbeit, indem es den verwickelten Komplex der chemischen Vorgänge auf eine Reihe einfacher Konstanten zurückführt. Aufgabe des Molekularphysikers ist es nun, diese Konstanten, die für den physikalischen Chemiker durch kalorimetrische und ähnliche Messungen bestimmbar sind, aus den Eigenschaften der Atome zu berechnen; damit beginnt ein neuer und unabsehbar großer Abschnitt der thermochemischen Forschung.

## 2. Die chemischen Elementargrößen.

Um nun zu überblicken, was auf diesem Gebiete schon geleistet ist und was noch der Erledigung harret, wollen wir als typisches Beispiel eine Reaktion betrachten, bei der zwei einatomige Gase  $A$  und  $B$  sich zu dem Gase  $AB$  vereinigen:



Der umgekehrte Prozeß ist die Dissoziation des Stoffes  $AB$  in seine Bestandteile.

Beide Vorgänge führen zu einem Gleichgewichte, bei dem alle drei Stoffe mit ganz bestimmten Partialdrücken  $p_A$ ,  $p_B$ ,  $p_{AB}$  vorhanden sind; für dieses Gleichgewicht gilt das Massenwirkungsgesetz, wonach der Quotient

$$\frac{p_A p_B}{p_{AB}} = K_p \quad \dots \quad (1)$$

bei gegebenem Gesamtdrucke  $p$  einen ganz bestimmten Wert hat, der nur noch von der absoluten Temperatur abhängt. Diese Temperaturfunktion läßt sich nun nach den 3 Hauptsätzen der Thermodynamik ermitteln, und zwar findet man

$$\log K_p = -\frac{Q_0}{RT} + \frac{c}{R} \log T + C, \quad \dots \quad (2)$$

wo  $R$  die absolute Gaskonstante (etwa 2 cal.) ist und  $Q_0$ ,  $c$ ,  $C$  drei Konstanten sind, die folgende Bedeutung haben:

1.  $Q_0$  ist die Wärmetönung des Vorganges beim absoluten Nullpunkte, d. h. die Wärmemenge, die bei der Vereinigung von 1 Mol  $A$  und 1 Mol  $B$  zu 1 Mol  $AB$  bei ganz tiefen Temperaturen frei werden würde;  $Q_0$  läßt sich also nur durch Extrapolation aus den bei höheren Temperaturen gemessenen Wärmetönungen finden.
2.  $c$  ist die algebraische Summe der spezifischen Wärmen (bei konstantem Drucke) der drei reagierenden Gase:  

$$c = c_A + c_B - c_{AB}.$$
3.  $C$  ist die algebraische Summe der von Nernst sogenannten chemischen Konstanten der Gase:  

$$C = C_A + C_B - C_{AB}.$$

Die chemische Konstante eines Gases hängt mit dem Sättigungsdrucke  $p$  zusammen, den das Gas im Gleichgewicht über seinem Kondensat hat. Dieser Druck  $p$  nimmt mit der Temperatur sehr

schnell ab, und zwar gilt für tiefe Temperaturen die zu (2) ganz analog gebaute Formel

$$\log p = -\frac{\lambda_0}{RT} + \frac{\gamma}{R} \log T + C,$$

wo  $\lambda_0$  der Grenzwert der Verdampfungswärme für abnehmende Temperaturen und  $\gamma$  ihr Temperaturkoeffizient ist ( $\lambda = \lambda_0 + \gamma T$ ). Die hier auftretende Größe  $C$  ist die chemische Konstante des Gases. Sie läßt sich empirisch für jedes einzelne Gas durch Messungen des Sättigungsdruckes bestimmen.

Diese Zusammenstellung zeigt, daß die drei Konstanten  $Q_0$ ,  $c$ ,  $C$  prinzipiell meßbar sind, d. h. sich aus direkt meßbaren Größen zusammensetzen; damit ist auch die Konstante  $K_p$  des Massenwirkungsgesetzes auf rein physikalische Messungen zurückgeführt.

Jetzt aber beginnt die Aufgabe der Atomistik, die drei Konstanten  $Q_0$ ,  $c$ ,  $C$  bzw. ihre Bestandteile aus den Eigenschaften der Atome  $A$  und  $B$  vorherzusagen. Gelöst ist diese Aufgabe für  $c$  und  $C$ . Die spezifischen Wärmen der Gase sind durch die kinetische Gastheorie schon seit langem auf die einfachsten Eigenschaften der Gasatome zurückgeführt worden, nämlich auf die Anzahl von Bewegungsfreiheiten oder Freiheitsgraden, die das Atom besitzt. Ein einatomiges Gas hat z. B. 3 Freiheitsgrade, nämlich die Verschiebungsmöglichkeiten nach 3 zueinander senkrechten Richtungen; dann ergibt die kinetische Gastheorie für die spezifische Wärme bei konstantem Drucke den Wert  $5/2 R$ . Man kann ganz allgemein behaupten, daß das Problem der atomistischen Berechnung der spezifischen Wärmen vollständig gelöst ist, übrigens nicht nur für Gase, sondern auch für feste Körper.

Auch die chemischen Konstanten  $C$  sind theoretisch einwandfrei berechenbar. Die ersten Ableitungen wurden von Sackur (2) und Tetrode (3) durchgeführt auf Grund quantentheoretischer Überlegungen, denen eine gewisse Willkür anhaftet. Sodann aber hat O. Stern (4) gezeigt, daß man durch ein völlig sicheres Verfahren, bei dem Thermodynamik und kinetische Theorie der Materie in sinnreicher Weise kombiniert werden, zu denselben Formeln für  $C$  gelangt. Obwohl die Größe  $C$  durch die oben angegebene Formel für den Sättigungsdruck definiert ist, hängt sie doch nicht vom Kondensat, sondern nur vom Gase ab, und zwar ist für ein einatomiges Gas:

$$C = \log \frac{(2\pi)^{3/2} R^{3/2}}{N^4 h^3} + 3/2 \log \mu,$$

wo  $\mu$ , das Atomgewicht, die einzige für das Gas charakteristische Größe ist, während sonst nur universelle Konstanten vorkommen, nämlich außer der Gaskonstante  $R$  die Anzahl  $N$  der Molekeln im Mol (Avogadro'sche Zahl) und die Plancksche Konstante  $h$ .

Bei mehratomigen Gasen gelten ähnliche Formeln, wobei noch die Trägheitsmomente der

Molekel und die Schwingungszahlen der Atome in der Molekel gegeneinander eingehen.

Jetzt bleibt noch die Größe  $Q_0$  zu diskutieren. Hier liegt nun in der Tat für die Atomistik ein fundamentales Problem vor, von dessen allgemeiner Lösung wir noch weit entfernt sind. Doch sind in letzter Zeit einige viel versprechende Ansätze dazu gemacht worden, die vielleicht den Ausgangspunkt des letzten, vierten Abschnitts der Affinitätslehre bilden werden. Darüber will ich hier kurz berichten.

### 3. Die Bindungsenergie zweiatomiger Molekeln.

Die Wärmetönung beim absoluten Nullpunkte  $Q_0$  kann man auch definieren als Differenz der potentiellen Energie<sup>1)</sup> der getrennten Atome  $A$  und  $B$  gegen die Molekel  $AB$ , oder als die Arbeit, die man aufwenden muß, um die Molekel in die Atome  $A$  und  $B$  zu zerreißen (natürlich multipliziert mit der Zahl  $N$  der Atome im Mol). Um sie zu berechnen, muß man also die Anziehungskräfte kennen, mit denen die Atome  $A$  und  $B$  aufeinander wirken. Leider ist aber unser Wissen über diese Kräfte sehr beschränkt; nur in einem Falle haben wir nähere Kenntnis über die Natur der Atomkräfte, und zwar bei denjenigen Substanzen, deren Molekeln leicht in Ionen spaltbar sind. Man nennt diese Verbindungen nach Abegg (5) *heteropolar*; Beispiele dafür sind die Salze vom Typus  $\text{NaCl}$ , die in die Ionen  $\text{Na}^+$  und  $\text{Cl}^-$  zerfallen, oder die zugehörigen Säuren wie  $\text{HCl}$ , bei deren Zerfall statt des Metallions das  $\text{H}^+$  auftritt. Verbindungen, die nicht diesen elektropolen Charakter haben, heißen *homöopolar*; typische Vertreter dieser Art sind die elementaren Gase  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  usw. oder Verbindungen wie  $\text{BrJ}$ , deren Bestandteile einander gleich oder äußerst ähnlich sind. Welcher Art die Kräfte sind, die die homöopolaren Verbindungen zusammenhalten, darüber hat man kaum mehr als Vermutungen. Dagegen liegt es nahe, anzunehmen, daß die Kräfte zwischen den Komponenten einer heteropolaren Verbindung elektrischer Natur sind. Kossel<sup>2)</sup> (6) hat diesen Gedanken systematisch durchgeführt und nachgewiesen, daß ein großer Teil der anorganischen Chemie dadurch physikalisch verständlich wird.

Die grundlegende Hypothese ist dabei die, daß die heteropolaren Molekeln eigentlich „Ionenverbindungen“ sind, d. h. sie entstehen durch zwei aufeinander folgende Vorgänge: Zuerst tauschen die neutralen Atome ein Elektron (oder mehrere) aus und werden dadurch zu Ionen, sodann ziehen

sich diese Ionen wegen ihrer entgegengesetzten Ladungen nach dem Coulombschen Gesetze der Elektrostatik an und lagern sich aneinander. Nur dieser zweite Vorgang wird also mit bekannten physikalischen Kräften gedeutet; der erste ist vorläufig theoretisch nur in den wenigen Ausnahmefällen faßbar, wo man ein gut fundiertes Atommodell zur Verfügung hat<sup>1)</sup> (wie beim neutralen H-Atom und dem  $\text{He}^+$ -Ion). Wir wollen nun annehmen, daß als Ausgangsmaterial 1 Mol positive Ionen, etwa  $\text{H}^+$ , und 1 Mol negative Ionen, etwa  $\text{Cl}^-$ , beide Arten in unendlicher Verdünnung (als „Ionengase“), gegeben seien und wollen die Wärmetönung bei der Vereinigung dieser zu 1 Mol Molekeln ( $\text{HCl}$ -Gas) auf Grund der Kosselschen Hypothese berechnen. Um das Anziehungsgesetz zu veranschaulichen, denken wir uns etwa das  $\text{Cl}^-$ -Ion festgehalten und entwerfen ein Diagramm (Fig. 1), in dem die Ent-

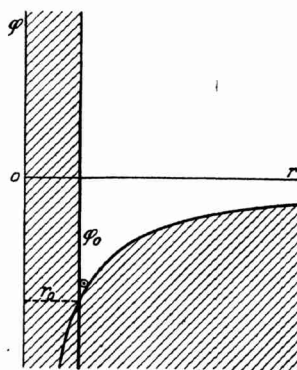


Fig. 1. Zur Veranschaulichung des Anziehungsgesetzes

$$\varphi = -\frac{e^2}{r}; \quad r > r_0.$$

fernung  $r$  des  $\text{H}^+$ -Ions vom  $\text{Cl}^-$ -Ion die Abszisse und die potentielle Energie  $\varphi$  der elektrischen Anziehung zwischen beiden die Ordinate ist. Die Ionenladung sei  $e$ . Nach dem Coulombschen Gesetze wird  $\varphi$  durch die gleichseitige Hyperbel

$$\varphi = -\frac{e^2}{r} \quad (3)$$

dargestellt, die ganz unterhalb der Abszissenachse verläuft. Man kann sich die Wirkung dieser potentiellen Energie dadurch klar machen, daß man sich das  $\text{H}^+$ -Ion als unendlich kleine Kugel vorstellt, die auf der  $\varphi$ -Hyperbel wie auf einer Rutschbahn rollt; dann wird die Kugel offenbar auf das  $\text{Cl}^-$ -Ion zu rollen, bis sie durch dessen Volumen aufgehalten wird. Ist dieses eine Kugel vom Radius  $r_0$ , so entspricht ihm in unserer Figur eine Parallele zur Achse  $r = 0$ , im Abstände  $r_0$ , die das rollende  $\text{H}^+$ -Ion nicht überschreiten darf; es wird daher im Schnittpunkt dieser Geraden mit der Hyperbel liegen bleiben, und die Ordinate dieses Punktes  $\varphi_0$  ist die bei

<sup>1)</sup> Vgl. das unten im Abschnitt 6 Gesagte.

<sup>1)</sup> Wärmemengen, Energie- und Arbeitsbeträge rechnen wir als Größen derselben Art und messen sie in kg-cal., wobei die mechanischen Größen durch Division mit dem Wärmeäquivalent umzurechnen sind.

<sup>2)</sup> Kossel hat über seine Theorie kürzlich in dieser Zeitschrift Bericht erstattet, in dem Aufsatz: Über die physikalische Natur der Valenzkräfte. Die Naturwiss., 7, S. 339, 1919.

der Vereinigung der beiden Ionen nach außen abgegebene Energie (Wärme). Man hat also

$$\varphi_0 = -\frac{e^2}{r_0} \quad (4)$$

Nun ist aber dieses Bild der Atomkräfte noch zu roh; denn es ist nicht anzunehmen, daß die Ionen sich wie unendlich harte Kugeln verhalten, sonst müßten ja die aus ihnen gebildeten Flüssigkeiten oder festen Körper (wie NaCl usw.) vollständig inkompressibel sein. Statt der starren Schale wird man also lieber eine Abstoßungskraft annehmen, die bei großen Entfernungen verschwindend klein ist, aber nicht unendlich schnell ansteigt. Dafür legt die Analogie mit der Coulombschen Kraft den Ansatz für die potentielle Energie

$$\varphi = +\frac{\beta}{r^n} \quad (5)$$

nahe, wo  $\beta$  und  $n$  Konstanten sind. Das ist eine hyperbelartige Kurve (Fig. 2), die oberhalb der

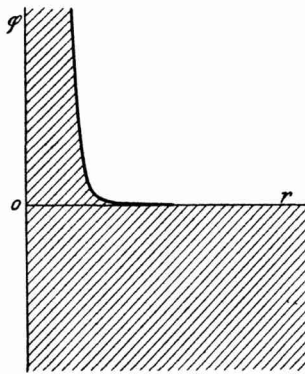


Fig. 2. Zur Veranschaulichung des Abstoßungsgesetzes

$$\varphi = \frac{\beta}{r^n}$$

Abszissenachse verläuft und um so schneller ansteigt, je größer der Exponent  $n$  ist. Stellen wir diese Kurve wieder als Rutschbahn vor, so wird die darauf gelegte  $H^+$ -Kugel ins Unendliche fortrollen, wodurch der Charakter der Abstoßungskraft anschaulich wird.

In Wirklichkeit werden Anziehung und Abstoßung sich überlagern; die potentielle Energie wird durch die Formel

$$\varphi = -\frac{e^2}{r} + \frac{\beta}{r^n} \quad (6)$$

dargestellt sein, deren Bild man erhält, indem man die Ordinaten der beiden einzelnen (gestrichelten) Kurven (Fig. 3) algebraisch addiert. Es entsteht die ausgezogene Kurve, die an einer bestimmten Stelle ein Minimum hat; dort wird die darauf gelegte  $H^+$ -Kugel im Gleichgewichte liegen bleiben, mit der Abszisse  $r_0$  und der Ordinate  $\varphi_0$ . Nach den Regeln der Differentialrechnung findet man zwischen diesen die Beziehung

$$\varphi_0 = -\frac{e^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (7)$$

Die erste, primitive Formel (4) ist also um den Faktor  $1 - \frac{1}{n}$  zu verbessern.

Um diese Formel (7) für die Bindungsenergie anwenden zu können, müßte sowohl  $r_0$  wie  $n$  bekannt sein. Nun weiß man aber bei Gasmolekeln wie HCl von  $n$  gar nichts, und vom Gleichgewichtsabstande  $r_0$  der verbundenen Ionen hat man nur rohe Schätzungen.

Daher ist die Theorie in dieser Form noch nicht zu gebrauchen. Ein Fortschritt über Kossels Gedanken in quantitativer Richtung war erst möglich, als die skizzierten Überlegungen auf die aus Ionen aufgebauten Kristalle übertragen wurden (7).

#### 4. Die Energie der Kristallgitter.

An Stelle der Säuren (HCl) wird man die zugehörigen Alkalisalze (NaCl) betrachten, die als

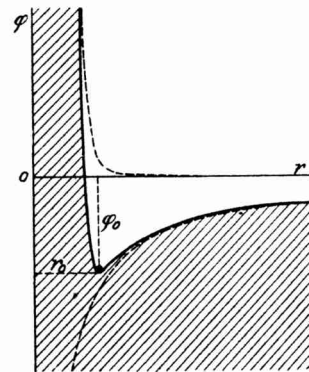


Fig. 3. Zur Veranschaulichung der gegenseitigen Überlagerung von Anziehung und Abstoßung

$$\varphi = -\frac{e^2}{r} + \frac{\beta}{r^n}$$

reguläre Kristalle mit wohlbekannter Gitterstruktur vorkommen. Man weiß, daß das Gitter aus den Ionen ( $Na^+$  und  $Cl^-$ ) schachbrettartig (Fig. 4) aufgebaut ist<sup>1)</sup>, und man hat zahlreiche Gründe anzunehmen, daß die Kohäsionskräfte, die das Gitter zusammenhalten, vollkommen wesensgleich sind mit den chemischen Kräften, die etwa im Dampfe des Salzes die Molekel (NaCl) zusammenhalten. Zwischen irgend zwei Ionen wird also eine potentielle Energie derselben Art (6) bestehen, wie wir sie oben für die beiden Ionen einer HCl-Molekel angesetzt haben, nämlich ein Ausdruck von der Form:

$$\varphi = \pm \frac{e^2}{r} + \frac{\beta}{r^n}$$

wobei nur zu beachten ist, daß gleichnamige Ionen ( $Na^+$ ,  $Na^+$  oder  $Cl^-$ ,  $Cl^-$ ) sich abstoßen, also im ersten, elektrostatischen Gliede das positive Vorzeichen zu nehmen ist, während bei ungleich-

<sup>1)</sup> Vergl. M. Born, Vom mechanischen Ather zur elektrischen Materie, diese Zeitschrift, 7, S. 136, 1919.

namigen Ionen ( $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$ ) wieder das negative Zeichen (Anziehung) gilt. Da immer benachbarte Ionen von verschiedener Art sind, wird das erste Glied in Summa ein Kontraktionsbestreben geben; das zweite Glied stellt dann die entgegenwirkende Kraft dar, die das Zusammenstürzen der Ionen verhindert.

Nun erwächst die mathematische Aufgabe, aus der Wirkung je zweier Ionen aufeinander die potentielle Energie des ganzen Gitters zu berechnen. Man sieht leicht ein, daß die Lösung die Form haben muß

$$\Phi = -\frac{a}{\delta} + \frac{b}{\delta^n}, \quad \dots \quad (8)$$

wo  $\delta$  die Gitterkonstante, d. h. der Abstand eines Ions vom nächsten gleichen Ion auf der Würfelkante (Fig. 4) ist, und  $a, b$  Konstanten sind, die durch den Summationsprozeß aus  $e^2$  und  $\beta$  entstehen. E. Madelung (8) hat ein einfaches Verfahren angegeben, um die Konstante  $a$  des elektrostatischen Gliedes zu berechnen; sie wird

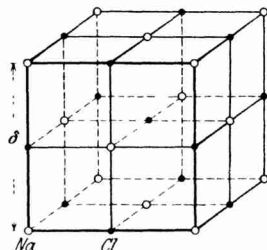


Fig. 4. Das Kristallgitter des Kochsalzes;  $\circ$  Natriumionen,  $\bullet$  Chlorionen.

natürlich mit  $e^2$  proportional und hängt nur von der Struktur des Gitters ab. Für die Gitter vom Typus des NaCl ergibt sich z. B.

$$a = 13,94 e^2, \quad \dots \quad (9)$$

wenn  $\Phi$  die potentielle Energie pro Elementarwürfel (mit der Kante  $\delta$ ) bedeutet.

Man sieht nun, daß  $\Phi$  von  $\delta$  in genau derselben Weise abhängt, wie vorher  $\varphi$  von  $r$  (Formel 6); daher kann man alle Überlegungen mutatis mutandis auf den Fall des Gitters übertragen. Insbesondere findet man folgende Beziehung zwischen dem Gleichgewichtswerte  $\delta_0$  der Gitterkonstanten und der zugehörigen Energie pro Elementarwürfel, vergl. Formel (7):

$$\Phi_0 = -\frac{a}{\delta_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right), \quad \dots \quad (10)$$

Jetzt ist man aber in der Lage, mit dieser Formel etwas anzufangen. Denn die Gitterkonstante  $\delta_0$  für den Kristall in seinem natürlichen, un deformierten Zustande ist genau bekannt; sind  $\mu_+$  und  $\mu_-$  die Atomgewichte der beiden Ionenarten, so ist  $\frac{\mu_+ + \mu_-}{N}$  die Masse einer Molekel ( $\text{NaCl}$ ), und da der Elementarwürfel deren 4 enthält (s. Fig. 4), so ist die in diesem Würfel enthaltene Masse

$$\frac{4(\mu_+ + \mu_-)}{N} = \varrho \delta_0^3, \quad \dots \quad (11)$$

wo  $\varrho$  die Dichte des Kristalles ist. Daraus kann man  $\delta_0$  berechnen.

Aber auch der Exponent  $n$  läßt sich scharf bestimmen; denn er hängt offenbar mit der Steilheit der Abstoßungskurve (Fig. 2) zusammen. Denken wir noch einmal an das Bild mit der Kugel auf der Rutschbahn; wenn wir die Kugel aus der Gleichgewichtslage (Fig. 3) nach dem andern Ion hin verschieben, müssen wir sie den steilen Anstieg heraufbefördern, den die Figur zeigt, und der offenbar von  $n$  abhängt. Beim Kristall entspricht diesem Prozesse eine Verkleinerung der Gitterkonstanten, also eine Kompression. Man erkennt so, daß der Exponent  $n$  mit der Kompressibilität  $\kappa$  des Kristalls eng verknüpft sein wird; in der Tat liefert die Rechnung die Formel:

$$\kappa = \frac{9 \delta_0^4}{a(n-1)}, \quad \dots \quad (12)$$

aus der man  $n$  bestimmen kann, wenn  $\kappa$  durch die Messung bekannt ist.

Es hat sich nun ergeben<sup>1)</sup>, daß für alle Alkalihalogensalze des Typus NaCl mit genügender Annäherung

$$n = 9$$

gesetzt werden darf.

Damit ist nun alles bekannt, was zur Berechnung der Energie  $U$  erforderlich ist, die ein Mol eines solchen Salzes bei der Bildung aus den Ionen (als Wärme) abgibt (9). Man bekommt  $U$  aus  $\Phi_0$  durch Multiplikation mit  $-N/4$ , weil der Elementarwürfel 4 Ionenpaare (Molekel) enthält:

$$U = -\frac{Na}{4 \delta_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right); \quad \dots \quad (13)$$

setzt man hier die Werte für  $a$  und  $\delta_0$  aus (9) und (11) sowie die bekannten Zahlenwerte für die Avogadrosche Zahl  $N$  und das elektrische Elementarquantum  $e$  ein, so findet man

$$U = 545 \sqrt[3]{\frac{\varrho}{\mu_+ + \mu_-}} \text{ kg-cal.} \quad \dots \quad (14)$$

Indem man hier für verschiedene Salze die Atomgewichte der Elemente und die Dichten der Salzkristalle einsetzt, erhält man ihre Bildungswärme aus den Ionen. (Diese beziehen sich auf den absoluten Nullpunkt der Temperatur, da die Ionen in ihren Gleichgewichtslagen als ruhend angenommen sind.) Leider sind diese Größen  $U$  nicht direkt einzeln meßbar. Es gibt aber verschiedene Wege, sie mit beobachtbaren Wärmetönungen und anderen Energiegrößen in Beziehung zu setzen.

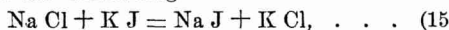
##### 5. Reaktionen zwischen binären Salzen.

Zunächst wird man solche chemische Prozesse heranziehen, die sich als Austausch von Ionen auffassen lassen, ohne daß sonst dabei irgend

<sup>1)</sup> Vergl. den S. 376 zit. Bericht des Verfassers.



etwas geschieht; die Wärmetönung eines solchen Prozesses muß sich additiv aus den entsprechenden  $U$ -Werten zusammensetzen (9). Betrachten wir z. B. die Umsetzung



so kann man diese so vorgenommen denken: Zunächst werden je 1 Mol der festen Kristalle NaCl und KJ in ihre freien Ionen  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{J}^-$  zerlegt, wozu die Arbeit  $U_{\text{NaCl}} + U_{\text{KJ}}$  aufgewandt werden muß; aus den freien Ionen  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{J}^-$  werden dann je 1 Mol der Kristalle NaJ und KCl aufgebaut, wobei die Energie  $U_{\text{NaJ}} + U_{\text{KCl}}$  frei wird. Die im ganzen frei werdende Wärme, die meßbare Wärmetönung, ist also

$$Q = U_{\text{NaJ}} + U_{\text{KCl}} - U_{\text{NaCl}} - U_{\text{KJ}}. \quad (16)$$

Die Prüfung der Theorie auf diesem Wege ist nur möglich, wenn sowohl die  $U$ -Werte, als auch der Wert von  $Q$  recht genau bekannt sind; denn die Summen  $U_{\text{NaJ}} + U_{\text{KCl}}$  und  $U_{\text{NaCl}} + U_{\text{KJ}}$  sind nahezu gleich, ihre Differenz also durch die Ungenauigkeiten der  $U$ -Werte relativ stark belastet. Berechnet man die  $Q$ -Werte aus den Bildungswärmen der einzelnen Kristalle, wie ich zuerst versucht habe (9), so werden diese aus demselben Grunde sehr ungenau. Herr Fajans (10)

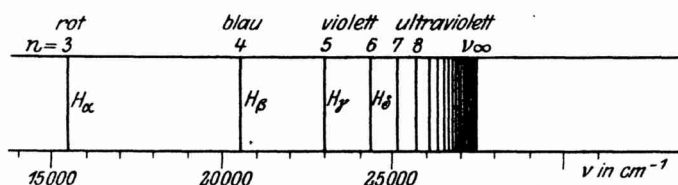


Fig. 5. Balmerische Wasserstoffserie.

hat eine wesentliche Verbesserung der Genauigkeit von  $Q$  dadurch erreicht, daß er  $Q$  auf dem Umwege über die Lösungswärmen berechnet hat, die sich scharf bestimmen lassen. Man denke sich die Verwandlung von NaCl und KJ in NaJ und KCl so vorgenommen: Zunächst werden die Salze NaCl und KJ in viel Wasser aufgelöst, wobei die Lösungswärme (pro Mol)  $L_{\text{NaCl}} + L_{\text{KJ}}$  frei wird. In der Lösung sind die Salze vollständig dissoziiert, die Ionen  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{J}^-$  vollkommen frei; die Auflösung der beiden Salze KCl und NaJ würde also genau dieselbe Lösung geben, wobei die Wärme  $L_{\text{KCl}} + L_{\text{NaJ}}$  frei würde. Schafft man also die Ionen aus der Lösung heraus und setzt sie zu den Kristallen KCl und NaJ zusammen, so muß man die Energie  $-(L_{\text{KCl}} + L_{\text{NaJ}})$  aufwenden. Bei der Verwandlung des einen Salzpaars in das andere auf dem Umwege über die Lösung wird also im ganzen die Wärme

$$Q = L_{\text{NaCl}} + L_{\text{KJ}} - L_{\text{KCl}} - L_{\text{NaJ}}. \quad (17)$$

frei. Mit Hilfe dieser Formel (17) hat Herr Fajans  $Q$  aus den bekannten Lösungswärmen berechnet und mit dem theoretischen Werte (16), der aus der Gittertheorie stammt, verglichen. Die folgende Tabelle zeigt das Ergebnis:

Tabelle 1.

| Reaktion  | $Q$ aus der Gittertheorie | $Q$ aus den Lösungswärmen |
|---|---------------------------|---------------------------|
| $\text{KCl} + \text{LiBr} = \text{KBr} + \text{LiCl}$ | 4                         | 3,6                       |
| $\text{KCl} + \text{LiJ} = \text{KJ} + \text{LiCl}$   | 7                         | 7,2                       |
| $\text{KCl} + \text{NaBr} = \text{KBr} + \text{NaCl}$ | 3                         | 2,0                       |
| $\text{KCl} + \text{NaJ} = \text{KJ} + \text{NaCl}$   | 5                         | 3,4                       |

Die Übereinstimmung ermutigt dazu, die Theorie weiter zu verfolgen.

#### 6. Die Ionisierungsenergie der positiven Ionen.

Dann wird es aber notwendig, außer der Ionenvereinigung auch noch den Prozeß der Ionenbildung näher zu untersuchen. Die Theorie des Vorgangs der Elektronenabspaltung, also der Bildung positiver Ionen, steht etwa auf derselben Stufe der Entwicklung wie die eben dargestellte Theorie der Ionenvereinigung. Wie bei dieser die Vereinigungswärme  $U$  nicht vollständig aus den Eigenschaften der Atome oder Ionen erschlossen werden konnte, sondern Messungen der Dichte und der Kompressibilität herangezogen werden mußten, so kann man auch (bis auf wenige Ausnahmefälle) die Abtrennungsarbeit

eines Elektrons vom Atom nicht rein rechnerisch aus dessen Konstitution herleiten, aber man kann sie auf optische Messungen zurückführen, die eine hohe Genauigkeit zulassen. Dieser fundamentale Zusammenhang ist durch die Untersuchungen von Franck und Hertz (11) zu Tage gefördert worden und beruht theoretisch auf den Vorstellungen über die Konstitution der Atome, die Niels Bohr (12) entwickelt hat.

Bekanntlich lassen sich die Linienspektren der Elemente nach Serien anordnen, deren Schwingungszahlen Gesetzen von folgender Form gehorchen:

$$\nu_n = \nu_\infty - f(n); \quad (18)$$

dabei ist  $n$  die Nummer der Serienlinie und  $f(n)$  eine Funktion, die für wachsende  $n$  sich der Null nähert. Die Linien der Serie häufen sich also gegen die „Serien-grenze“  $\nu_\infty$  an. Für die bekannte Balmerische Serie des Wasserstoffs ist z. B.

$$\nu_n = \nu_\infty - \frac{K}{n^2}, \quad (19)$$

wo  $K = 3,291 \cdot 10^{15} \text{ sec}^{-1}$  die sogenannte Rydbergsche Konstante und  $\nu_\infty = \frac{1}{4} K$  ist. Fig. 5 zeigt diese Serie; man sieht, wie die Linien im Ultraviolett immer näher aneinanderrücken und an der Serien-grenze  $\nu_\infty$  sich anhäufen.

Diese Gesetzmäßigkeit deutet nun *Bohr* in folgender Weise: Wie in der klassischen Elektrodynamik nimmt er an, daß der Energieaustausch zwischen dem Atom und der Strahlung durch ein Elektron vermittelt wird, das wir das „optische Elektron“ nennen wollen. Aber im Gegensatz zu allen Lehren der klassischen Theorie soll das Atom eine Reihe von „stationären“ Zuständen besitzen, bei denen das Elektron ohne Ausstrahlung von Energie auf bestimmten Bahnen kreist. Die Energien dieser Zustände sind um endliche Beträge verschieden. Man mißt sie am besten durch die Arbeit  $W$ , die notwendig ist, um das optische Elektron vom Atom loszureißen und in unendlicher Entfernung zur Ruhe zu bringen; rechnet man die Energie des Atoms in diesem „ionisierten Zustand“ gleich Null, so ist sie in einem andern stationären Zustand gleich  $-W$ . Wie gesagt, soll das Atom in den stationären Zuständen keine Energie ausstrahlen; wenn es aber von einem der stationären Zustände  $Z'$  zu einem andern  $Z$  übergeht, so soll eine Strahlungsabsorption oder -emission stattfinden, je nachdem der Arbeitsaufwand  $W' - W$  positiv oder negativ ist.

Für das Gesetz dieser Ausstrahlung kann nun *Bohr* natürlich nicht die Regeln der klassischen Elektrodynamik gelten lassen, sondern er zieht die *Plancksche Quantentheorie*<sup>1)</sup> (13) heran, wonach zwischen der Frequenz  $\nu$  einer Strahlung und ihrer Energie  $E$  die Beziehung besteht:

$$h\nu = E; \quad \dots \quad (20)$$

dabei ist  $h$  die von *Planck* entdeckte universelle Konstante, deren Wert ist:

$$h = 6,55 \cdot 10^{-27} \text{ erg sec.} \quad \dots \quad (21)$$

Dementsprechend behauptet *Bohr*, daß der Übergang vom Zustande  $Z'$  zum Zustande  $Z$ , für den die Abtrennungsarbeit  $W$  größer ist als die  $W'$  des Zustandes  $Z'$ , mit der Emission einer Frequenz  $\nu$  verknüpft ist nach der Formel

$$h\nu = W - W', \quad \dots \quad (22)$$

und daß der umgekehrte Übergang nur durch Absorption von Strahlung der Frequenz  $\nu$  hervorgerufen werden kann. Nimmt man nun für  $Z'$  der Reihe nach die Zustände  $Z_1, Z_2, \dots$  und läßt das System aus diesen in ein und denselben Endzustand  $Z$  übergehen, dessen Energie natürlich kleiner sein muß als die aller Ausgangszustände (also  $W$  größer als alle  $W_n$ ), so erhält man die Frequenzen

$$\nu = \frac{1}{h} (W - W_n), \quad \dots \quad (23)$$

und diese Formel wird mit dem Seriengesetze (18) identisch, wenn man setzt:

$$W = h\nu_\infty, \quad W_n = hf(n). \quad \dots \quad (24)$$

Die Glieder der Serienformel liefern also direkt durch Multiplikation mit der Planckschen Konstanten  $h$  die Abtrennsarbeiten des Elektrons,

<sup>1)</sup> Eine Übersicht über die Plancksche Quantentheorie vermittelt das Planck-Heft dieser Zeitschrift, 6. Heft 17, S. 195—263, 1918.

die die einzelnen stationären Zustände charakterisieren.

Insbesondere ist durch die Seriegrenze  $\nu_\infty$  die Abtrennsarbeit für die Endbahn des optischen Elektrons bestimmt, auf die es bei der Emission aller Linien einer Serie zurückspringt. Die Endbahn kann irgend eine stationäre Bahn des Atoms sein; für jede solche Endbahn erhält man dann eine andere Serie mit anderer Grenze. Das Auftreten dieser Serien hängt von den Erregungsbedingungen ab; es ist anders in Flammen, anders in Geißlerschen Röhren, anders in Funken. Denn damit eine Bahn häufig als Endbahn auftritt, muß durch äußere Energiezufuhr, durch elektrische Entladungen, Temperaturerhöhung oder Lichtabsorption erreicht werden, daß ein beträchtlicher Teil der Atome sich im Mittel in dem Zustande befindet, bei dem das Elektron auf dieser Endbahn läuft.

Wenn aber gar keine äußere Energiezufuhr stattfindet, so befindet sich das optische Elektron auf derjenigen Bahn, die dem normalen, unerregten Zustande des Atoms entspricht; absorbiert es in diesem Zustande, so entsteht eine Serie, deren Grenze  $\nu_\infty$  durch Multiplikation mit  $h$  die Abtrennsarbeit des Elektrons aus dem unerregten Atome liefert; das ist aber die *Ionisierungsarbeit*. Damit ist ein fundamentaler Zusammenhang aufgedeckt:

Die Ionisierungsarbeit  $J$  erhält man aus der Formel

$$J = h\nu_\infty, \quad \dots \quad (25)$$

wo  $\nu_\infty$  die Grenze der Serie ist, die das Atom im natürlichen, unerregten Zustande absorbiert.

Dieses Gesetz ist nun durch die Arbeiten von *Franck* und *Hertz* (11) und ihrer Nachfolger glänzend bestätigt worden. Die direkte Messung der Ionisierungsarbeit beruht darauf, daß man einen Strahl von Elektronen von bestimmter Geschwindigkeit in das Gas schickt und feststellt, wieviele davon und mit welcher Endgeschwindigkeit die Gasschicht passieren. Ist das Gas elektropositiv (Edelgas, Metaldampf), so verlaufen die Zusammenstöße der Elektronen mit den Atomen elastisch, solange die Elektronengeschwindigkeit unter einer bestimmten Schwelle bleibt, nämlich ihre kinetische Energie unterhalb der Differenz

$$W - W_1 = h\nu_1,$$

die die Arbeit darstellt, die bei der Absorption der ersten Linie der Absorptionsserie aufgebracht wird. Sobald die Elektronen diese Energie erreicht haben, geben sie sie bei dem Zusammenstoß an die Atome ab, die sie dann als Lichtemission wieder verlieren. Diese Tatsache wurde von *Franck* und *Hertz* zuerst an der Quecksilberlinie 2536 Å festgestellt (14). Entsprechendes wiederholt sich bei den Energiebeträgen, die den andern Serienlinien ent-

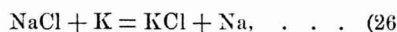


sprechen, allerdings in so abgeschwächtem Maße, daß eine Beobachtung kaum möglich ist. Deutlich aber tritt der Energieverlust der bombardierenden Elektronen bei derjenigen Geschwindigkeit hervor, die zur vollständigen Ionisierung des Atoms nötig ist. Man mißt diese Ionisierungsenergie durch die Angabe derjenigen elektrischen Spannung in Volt, die das Elektron frei durchlaufen muß, um die zur Ionisierung nötige Endgeschwindigkeit zu erreichen. Die *Ionisierungsspannungen* sind mit dieser Methode des Elektronenstoßes für viele Elemente gemessen worden, und immer hat sich das Gesetz (25) bestätigt. Da aber die Seriengrenzen mit außerordentlicher Genauigkeit bekannt sind, die weit über das elektrisch Erreichbare hinausgeht, so hat man damit eine optische Präzisionsmessung der Ionisierungsarbeiten elektropositiver Elemente. In der folgenden Tabelle sind für die Alkalimetalle die Frequenzen  $\nu_\infty$  (in cm Lichtweg) und die daraus berechneten Ionisierungsarbeiten  $J$  pro Mol (in kg-Kal.) zusammengestellt.

Tabelle 2.

| Element | $\nu_\infty$ | $J$   |
|---------|--------------|-------|
| Li      | 43 484       | 123,0 |
| Na      | 41 445       | 117,0 |
| K       | 35 006       | 99,0  |
| Rb      | 33 685       | 95,1  |
| Cs      | 31 407       | 88,6  |

Diese Werte  $J$  treten neben die Gitterenergien  $U$  als gleichberechtigte thermochemische Fundamentalgrößen. Man wird nun nach solchen chemischen Reaktionen suchen, deren Wärmetönung durch diese beiden Größenarten  $U$  und  $J$  allein bestimmt ist. Das ist der Fall bei Prozessen wie



wenn man dabei die Metalle K und Na im Dampfzustande gegeben denkt. Denn die Wärmetönung ist offenbar

$$Q = U_{\text{KCl}} - U_{\text{NaCl}} + J_{\text{Na}} - J_{\text{K}}. \quad \dots \quad (27)$$

Sie läßt andererseits sich aus der gemessenen Wärmetönung der zwischen den festen Metallen und den Salzen ablaufenden Reaktion und den Verdampfungswärmen der Metalle bestimmen, und dadurch kann man die Theorie prüfen (9).

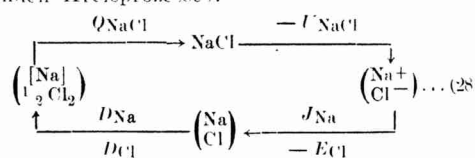
### 7. Die Elektronenaffinität der elektronegativen Atome.

Zu derselben Prüfung gelangt man aber auch auf einem Umwege, der zugleich die dritte Fundamentalgröße der Thermochemie in die Betrachtung einführt, nämlich die bei der Bildung der negativen Ionen auftretende Energie. Man darf auf Grund zahlreicher chemischer Erfahrungen, die *Kossel* (6) in ein durchsichtiges System gebracht hat, vermuten, daß die Anlagerung eines Elektrons an das Atom eines elektronegativen

Elements, z. B. an ein Halogenatom, mit Energieabgabe verbunden ist; das negative Ion ist also stabiler als das neutrale Atom, das letztere besitzt eine *Affinität zum Elektron*. Als Maß der *Elektronenaffinität* hat die Arbeit  $E$  zu gelten, die nötig ist, um das Elektron dem Ion zu entreißen.

Leider kennt man kein Verfahren, um die Elektronenaffinitäten der elektronegativen Elemente direkt zu messen oder aus Vorstellungen über den Atombau zu berechnen. Daher wird man umgekehrt versuchen müssen, mit Hilfe der Gitterenergie  $U$  der Salze und der Ionisierungswärmen  $J$  der Metalle die Elektronenaffinitäten  $E$  zu bestimmen (15) (16). Ergeben sich dabei etwa für  $E_{\text{Cl}}$  aus verschiedenen Cl-Salzen (wie NaCl, KCl, ...) dieselben Werte, so ist damit zugleich, wie leicht zu sehen, eine Bestätigung der Formel (27) gewonnen.

Die Bestimmung von  $E$  gelingt mit Hilfe der Bildungswärmen der Salze aus den Elementen. Man übersieht dies am besten an der Hand des folgenden Kreisprozesses:



Dabei denken wir uns etwa 1 Mol festes NaCl in die freien Ionen  $\text{Na}^+$  und  $\text{Cl}^-$  zerlegt, diese durch Austausch des Elektrons in die neutralen Atome Na und Cl verwandelt, dann den Na-Dampf zu festem  $[\text{Na}]$  kondensiert und je 2 Cl-Atome zu  $\frac{1}{2}$  Mol  $\text{Cl}_2$ -Molekeln verbunden; von hier aus gelangt man dann zu dem NaCl unter Gewinnung der Reaktionswärme  $Q_{\text{NaCl}}$  zurück. Bei jedem Übergange ist die dabei frei werdende Energie angeschrieben; außer den schon definierten Bezeichnungen sind noch die Zeichen  $D_{\text{Na}}$  für die Verdampfungswärme des Metalls und  $D_{\text{Cl}}$  für die Dissoziationswärme von  $\frac{1}{2}$  Mol des  $\text{Cl}_2$ -Gases in 1 Mol Cl-Atome gebraucht. Man liest nun aus dem Kreisprozeß ab, daß

$$Q_{\text{NaCl}} - U_{\text{NaCl}} + J_{\text{Na}} - E_{\text{Cl}} + D_{\text{Na}} + D_{\text{Cl}} = 0 \quad (29)$$

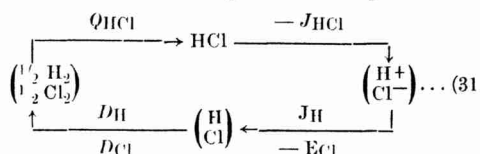
ist. Hier ist alles bekannt, außer  $E_{\text{Cl}}$ ; man kann diese Größe also aus den andern berechnen. Geht man statt vom Na-Salze von einem andern Alkalisalze des Chlor aus, so erhält man mehrere unabhängige Bestimmungen von  $E_{\text{Cl}}$ , die innerhalb der Messungsgenauigkeit der einzelnen Daten übereinstimmen müssen. Die Durchrechnung hat nun ergeben, daß das in der Tat der Fall ist, und darin liegt eine Bestätigung der Theorie. Die Mittelwerte der einzelnen Bestimmungen der Elektronenaffinitäten sind (in kg-cal.):

$$E_{\text{Cl}} = 119, E_{\text{Br}} = 84, E_{\text{I}} = 77. \quad \dots \quad (30)$$

Entsprechend allen chemischen Erfahrungen nehmen die Werte mit wachsendem Atomgewichte ab.

## 8. Die Ionisierungsenergie der Halogenwasserstoffe.

Wir kommen nun zum Schlusse auf das Problem der gasförmigen Halogenwasserstoffe zurück, das den Ausgangspunkt unserer Betrachtungen über die Vereinigungsenergie der Ionen gebildet hat (15) (16). Wir haben nämlich jetzt alle Daten, um diese zu bestimmen; wir bezeichnen die bei der Aneinanderlagerung eines Mols  $H^+$ -Ionen und eines Mols  $Cl^-$ -Ionen zu  $HCl$ -Molekeln frei werdende Energie mit  $J_{HCl}$ . Sodann haben wir den folgenden Kreisprozeß:



Das Schema ist wohl ohne weiteres verständlich. Doch muß ein Wort über die Ionisierungsenergie  $J_H$  des  $H$ -Atoms gesagt werden; denn diese ist nicht direkt durch Messungen gewonnen, sondern mit Hilfe der Bohrschen Atomtheorie berechnet. Das  $H$ -Atom gehört zu den wenigen Fällen, bei denen die Bohrsche Theorie die Bahnen des optischen Elektrons vollständig beherrscht; denn dieses Elektron ist das einzige, das überhaupt um den positiven Atomkern umläuft und bewegt sich daher unter dem Einfluß der Coulombschen Anziehung des Kernes auf Kreisen oder Ellipsen nach genau denselben Keplerschen Gesetzen, wie die Planeten um die Sonne. Allerdings sind nicht alle Keplerschen Ellipsen möglich, sondern durch eine der Planckschen Quantentheorie entlehnte Bedingung wird eine bestimmte Reihe ausgesondert, und diese Bahnen sind die „stationären Zustände“ des Atoms. Die Energie der  $n$ -ten Bahn hat den Betrag

$$W_n = \frac{K h}{n^2}, \dots (32)$$

wo  $K$  die schon oben erwähnte Rydbergsche und  $h$  die Plancksche Konstante ist. Es können also die Serien

$$\nu_n = K \left( \frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \dots (33)$$

auftreten, deren Grenzen die Schwingungszahlen

$$\nu_\infty = \frac{K}{m^2} \dots (34)$$

haben; unter diesen befindet sich die schon oben erwähnte Balmerische Serie (19), die man für  $m=2$  erhält, bei deren Emission also das Elektron von der  $n$ -ten Bahn auf die zweite zurückspringt.

Dem unerregten Zustande des  $H$ -Atoms entspricht die erste Bahn, für die  $\nu_\infty = K$ , also die Ionisierungsarbeit  $J = hK$  ist. Daraus ergibt sich die Ionisierungsenergie eines Mols  $H$ -Atome zu

$$J_H = N h K = 310 \text{ kg-cal.} \dots (35)$$

Diese Zahl ist es, die in unserem Kreisprozeß

(31) benützt ist. Alle anderen darin vorkommenden Energiewerte außer  $J_{HCl}$  sind bekannt, teils durch Messung, teils, wie  $E_{Cl}$ , durch die vorher mitgeteilte Theorie (Formel 30); man kann also  $J_{HCl}$  aus der Gleichung

$$J_{HCl} = Q_{HCl} + D_H + D_{Cl} + J_H - E_{Cl} \dots (36)$$

berechnen. So findet man (in kg-cal.)

$$J_{HCl} = 320, J_{HBr} = 311, J_{HI} = 302. \dots (37)$$

Es ist sehr merkwürdig, daß diese Größen nicht nur untereinander fast gleich herauskommen, sondern auch fast gleich sind mit der Ionisierungsspannung des  $H$ -Atoms, für die wir soeben aus der Bohrschen Theorie den Wert  $J_H = 310 \text{ kg-cal.}$  (Formel 35) gefunden haben. Die Ablösung eines negativen Ions wie  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$  vom  $H^+$ -Ion erfordert also nahezu ebensoviel Energie wie die Ablösung eines Elektrons vom  $H^+$ -Ion. Auf die Wichtigkeit dieses Zusammenhangs für die Erkenntnis des Baus der Atome hat Herr *Haber* (17) zuerst aufmerksam gemacht.

Das gefundene Ergebnis ist eine Vorhersage von Größen, die der direkten Messung zugänglich sind. Denn man kann die Halogenwasserstoffmolekeln gerade so durch Elektronenstoß in ihre Ionen spalten, wie etwa ein Metallatom in das positive Metallion und ein Elektron. Wenn es gelänge, auf diesem Wege die theoretisch vorausgerechneten Werte (37) zu bestätigen, so könnte man umgekehrt aus den gemessenen Werten die Wärmetönung  $Q$  der Halogenwasserstoffe berechnen und hätte dann zum ersten Male die chemische Fundamentalgröße, die Wärmetönung beim absoluten Nullpunkt, für eine Gasreaktion theoretisch bestimmt. Dies ist der erste Schritt in das Gebiet, das wir als den vierten Abschnitt der physikalischen Chemie bezeichnet haben.

## 9. Die Verdampfungswärme der einwertigen Metalle.

Wenn wir uns nun umsehen, wohin die nächsten Schritte führen, so müssen wir eine sehr interessante Arbeit *Habers* (18) erwähnen, der die Verdampfungswärme  $D$  von einwertigen Metallen, also die Energie eines typisch homöopolaren Prozesses, mit Hilfe der Gitterenergie berechnet hat; das gelingt ihm dadurch, daß er sich das feste Metall gerade so aus positiven Metallionen und Elektronen konstituiert denkt, wie die Salze vom Typus  $NaCl$  aus positiven Metallionen und negativen Halogenionen. Dann kann man den Prozeß der Verdampfung zerlegen in die heteropolare Reaktion der Auflösung des Gitters in positive Ionen und Elektronen und darauf folgende Wiedervereinigung dieser zu neutralen Metallatomen. Man setzt also

$$D = U - J,$$

wo  $U$  die Gitterenergie und  $J$  die Ionisierungsspannung des Metalls ist. Zur Berechnung von  $U$  ist noch die Kenntnis des Abstoßungsexponenten  $n$  erforderlich; diesen gewinnt man, wie bei den Salzen, mit Hilfe der Kompressibilität,

doch findet man nicht durchweg  $n = 9$ , sondern verschiedene Werte, für die Alkalien zwischen 2,5 und 3,5, für Kupfer 8,0, für Silber 9,0. Die mit diesen  $n$ -Werten berechneten Energien  $U$  geben, vermindert um  $J$ , Verdampfungswärmen  $D$ , die mit den beobachteten in ausgezeichnete Übereinstimmung sind.

Mag man auch manche Einwände gegen die Habersche Hypothese der Metallstruktur vorbringen können, so scheint sie doch einen starken Kern an Wahrheit zu enthalten.

#### 10. Ausblick.

Auch in anderer Richtung ist die Theorie im Ausbau begriffen. So bemüht sich besonders *Fajans* (19) darum, aus ihr genauere Kenntnisse über die Größe, Energie und Beweglichkeit der Ionen in wässrigen Lösungen zu schöpfen.

Von physikalischer Seite her läßt sich die elektrostatische Auffassung der Gitterenergie  $U$  dadurch stützen, daß man andere physikalische Eigenschaften der Kristalle mit Hilfe derselben Voraussetzungen über die Atomkräfte berechnet.

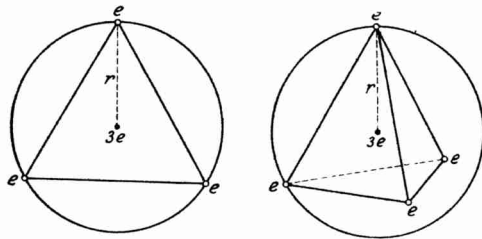


Fig. 6 und 7.

Zur Veranschaulichung des Begriffes der Elektronenaffinität.

Auch dabei habe ich in einigen Fällen gute Übereinstimmungen erhalten (20), in andern Fällen deutliche Hinweise, wie die Theorie zu verfeinern ist (21). Außer den Kristallen der Halogenalkalisalze sind noch Flußspat ( $\text{CaF}_2$ ) und Zinkblende ( $\text{ZnS}$ ) genauer untersucht worden; die dabei gewonnenen Ergebnisse sind für die Thermochemie zweiwertiger Elemente wichtig. So konnte gezeigt werden, daß das Schwefelatom eine Affinität zu 2 Elektronen vom Betrage  $E = 50 \text{ kg-cal.}$  hat (22).

Für das Problem des Atombaus ist die Bestimmung der Elektronenaffinität der Halogenatome von größtem Werte. Es scheint auf den ersten Blick unmöglich, mit rein elektrischen Kräften ein Atom zu konstruieren, das im neutralen Zustande weniger stabil ist als nach Aufnahme eines Elektrons. Aber *Kossel* (6) hat, allerdings in anderem Zusammenhange, gezeigt, daß so etwas doch denkbar ist. Um ein Beispiel zu geben, so stellen wir uns als rohes Bild des Atoms eine starre Kugel vom Radius  $r$  und der positiven Ladung  $3e$  vor; führen wir dieser Elektronen zu (die wir punktförmig annehmen), so werden diese sich in regulären Figuren auf der Kugelober-

fläche anlagern. 3 Elektronen, die dem neutralen Atom zukommen, bilden ein gleichseitiges Dreieck (Fig. 6); 4 Elektronen, die dem negativen einwertigen Ion zukommen, bilden ein reguläres Tetraeder (Fig. 7). Nun ergibt sich leicht aus den Figuren für die elektrostatische Energie dieser beiden Konfigurationen:

$$\varphi_3 = -\frac{e^2}{r} (9 - \sqrt{3}) = -\frac{e^2}{r} 7,269,$$

$$\varphi_4 = -\frac{e^2}{r} \left( 12 - \frac{3\sqrt{3}}{\sqrt{2}} \right) = -\frac{e^2}{r} 9,326.$$

Es ist also  $\varphi_4 < \varphi_3$ , d. h. das Ion ist stabiler als das neutrale Atom.

Natürlich hat dieses Modell im übrigen keinen Anspruch auf Naturtreue, aber es erläutert den Begriff der Elektronenaffinität in anschaulicher Weise. Von der Bohrschen Atomtheorie müssen wir die richtige Lösung des Problems erwarten.

Überblicken wir den zurückgelegten Weg, so wird uns bewußt, daß er noch nicht tief in das gewaltige Reich der Chemie eindringt; aber er läßt doch bereits in der Ferne die Pässe sichtbar werden, die die Physik überschreiten muß, will sie die Nachbarwissenschaft ihren Gesetzen unterwerfen.

#### Literatur.

- 1) *J. Eggert*, Die Naturwissenschaften 7, S. 883, 1919.
- 2) *O. Sackur*, Nernst-Festschrift S. 405, 1912; Ann. d. Phys. 40, S. 67, 1913.
- 3) *H. Tetrode*, Ann. d. Phys. 38, S. 434, 1912; 39, Seite 255, 1912.
- 4) *O. Stern*, Phys. Z. 14, S. 629, 1913; Ztschr. für Elektrochemie 25, S. 66, 1919.
- 5) *R. Abegg*, Ztschr. f. anorg. Chem. 50, S. 309, 310, 1906.
- 6) *W. Kossel*, Ann. d. Phys. (4), 49, S. 229, 1916; Die Naturwissenschaften 7, S. 339, 1919.
- 7) *M. Born und A. Landé*, Verh. d. D. Phys. Ges. 20, S. 210, 1918.
- 8) *E. Madelung*, Phys. Z. 19, S. 524, 1918.
- 9) *M. Born*, Verh. d. D. phys. Ges. 21, S. 13, 1919.
- 10) *K. Fajans*, Verh. d. D. phys. Ges. 21, S. 539, 1919.
- 11) *J. Franck und G. Hertz*, Verh. d. D. Phys. Ges. 13, S. 967, 1911; 14, S. 167, 1912; 15, S. 34, 373, 613, 929, 1913; 16, S. 12, 457, 1914. — Zusammenfassende Darstellungen mit Literaturübersicht: Physik. Z. 17, S. 409, 430, 1916; 20, S. 132, 1919.
- 12) *N. Bohr*, Phil. Mag., Ser. 6, Vol. 26, S. 1, 476, 1913.
- 13) *M. Planck*, Vorles. über die Theorie der Wärmestrahlung (Leipzig, Joh. Ambr. Barth, 1913). Eine Übersicht über den heutigen Stand der Quantentheorie bietet das Planckheft der Naturwissenschaften 6, Heft 17, S. 195, 1918.
- 14) *J. Franck und G. Hertz*, Verh. d. D. Phys. Ges. 16, S. 512, 1914.
- 15) *M. Born*, Verh. d. D. phys. Ges. 21, S. 679, 1919.
- 16) *K. Fajans*, Verh. d. D. phys. Ges. 21, S. 714, 723, 1919.
- 17) *F. Haber*, Verh. d. D. phys. Ges. 21, S. 750, 1919.
- 18) *F. Haber*, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. 30, S. 506, 1919.
- 19) *K. Fajans*, Verh. d. D. phys. Ges. 21, S. 549, 709, 1919.
- 20) *M. Born*, Verh. d. D. phys. Ges. 21, S. 533, 1919.
- 21) *M. Born und E. Bormann*, Verh. d. D. phys. Ges. 21, S. 733, 1919.
- 22) *M. Born und E. Bormann*, Z. f. Phys. 1, S. 250, 1920.