

Werk

Titel: Die chemische Bindung als dynamisches Problem

Autor: Born, Max

Ort: Berlin

Jahr: 1924

PURL: https://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?34557155X_0012|log793

Kontakt/Contact

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

✉ info@digizeitschriften.de

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

Zwölfter Jahrgang

26. Dezember 1924

Heft 52

Die chemische Bindung als dynamisches Problem*).

Von MAX BORN, Göttingen.

Einleitung. Beim heutigen Stande der Physik muß die Frage nach der physikalischen Natur der chemischen Kräfte als ein *Problem der Quantentheorie* aufgefaßt werden. Wir sind in den letzten Jahren unter der Führung von NIELS BOHR zu bestimmten Vorstellungen über den Aufbau der Atome aus Kernen und Elektronen gelangt. Das wichtigste methodische Hilfsmittel hierbei war die Deutung der Linienspektren im optischen und Röntgengebiete im Verein mit direkten Messungen der Energiestufen des Atoms auf Grund des Elektronenstoßverfahrens von FRANCK und HERTZ; andere physikalische Erscheinungen, z. B. die magnetischen, haben eine sekundäre Rolle gespielt. Auf diese Weise konnten die wesentlichsten Züge des periodischen Systems der Elemente, in dem die Chemie ihre gewaltige Erfahrung über die Atome niedergelegt hat, auf physikalische, quantentheoretische Vorstellungen zurückgeführt werden. Der nächste Schritt muß in der quantentheoretischen Deutung der Molekelbildung und des Molekelbaus bestehen. Die Aufgabe meines Vortrages ist es, über die auf diesem Gebiete gewonnenen Ergebnisse und Anschauungen zu berichten.

1. Quantentheoretische Bedeutung der chemischen Energie.

Eine rein theoretische Berechnung der stationären Zustände und Energieniveaus ist außer beim Wasserstoffatom bisher noch bei keinem Atome möglich, da uns die quantentheoretischen Gesetze der Koppelung mehrerer Elektronen nicht bekannt sind. Erst recht ist also eine exakte, deduktive Behandlung der aus mehreren Kernen und Elektronen bestehenden Molekeln unmöglich. Man muß auch hier empirische Kenntnisse zu Hilfe nehmen und sich mit Annäherungen begnügen.

Bei den Molekeln bietet sich nun ganz von selbst ein Gesichtspunkt zur rationellen Aufspaltung des dynamischen Problems in sukzessive Näherungen dar, nämlich die Kleinheit der Elektronenmasse im Verhältnis zur Kernmasse. Für das Wasserstoffatom ist dieser Quotient etwa $\frac{1}{1836}$, für die andern Atome noch kleiner. Da andererseits die Kräfte, die an Elektronen und Kerne angreifen, von gleicher Größenordnung sind, so werden die Geschwindigkeiten der Kerne sehr klein sein gegen die der Elektronen. Daher wird man die Elektronenbewegung in erster Näherung so berechnen können, als ob die

Kerne ruhen. Für die Bestimmung der Energie ergibt sich hieraus folgendes Verfahren:

Die gesamte kinetische Energie der Molekel zerfällt additiv in zwei Teile, die kinetische Energie der Kerne T_K und die der Elektronen T_E ; die potentielle Energie U läßt sich nicht entsprechend spalten. Die Gesamtenergie

$$W = T_K + T_E + U$$

kann man nun in eine Reihe von Gliedern verschiedener Größenordnung zerlegen, entsprechend dem Vorkommen der kleinen Elektronenmasse μ . Die mathematische Untersuchung zeigt, daß als Entwicklungsparameter die Größe $\lambda = \sqrt{\frac{\mu}{m}}$ zu nehmen ist, wo m etwa die Masse des H-Atoms bedeutet. Die Energie in erster Näherung V erhält man nun einfach in der Weise, daß man die Kerne in irgendwelchen Lagen festgehalten denkt und ihre kinetische Energie T_K vernachlässigt; dann bleibt

$$V = T_E + U.$$

Diese Größe hängt einmal von den fest gewählten Koordinaten der Kerne, sodann von den variablen Koordinaten der Elektronen ab.

Nunmehr hat man auf die Elektronenbewegung die Quantentheorie anzuwenden. Wenn wir auch nicht in der Lage sind, diese Rechnungen wirklich auszuführen (nicht nur wegen ihrer Kompliziertheit, sondern vor allem wegen unserer Unkenntnis der wahren Quantengesetze), so können wir doch die Form des Ergebnisses mit Sicherheit angeben: V wird nämlich eine Funktion gewisser Quantenzahlen n_1, n_2, \dots werden. Außerdem bleibt die Abhängigkeit von den willkürlich gewählten Kernlagen bestehen; wir deuten diese an, indem wir als Argumente die Entfernungen $r_{12}, r_{13}, r_{23}, \dots$ der Kerne anschreiben:

$$V(n_1, n_2, \dots; r_{12}, r_{13}, \dots).$$

Der nächste Schritt der Annäherung besteht nun darin, daß man die kinetische Energie der Kerne wieder hinzufügt; dann wird die Gesamtenergie der Molekel:

$$W = T_K + V(n_1, n_2, \dots; r_{12}, \dots).$$

Die mathematische Analyse¹⁾ lehrt, daß dieser Ausdruck richtig ist, wenn man Glieder von der Ordnung $\lambda^2 = \frac{\mu}{m}$ an vernachlässigt (d. h. einen Fehler von der Größenordnung $3 \cdot 10^{-7}$ begeht).

Der gewonnene Ausdruck der Energie zeigt nun, daß bei gegebener Elektronenkonfiguration, d. h.

*) Vortrag gehalten auf der Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte in Innsbruck am 26. September 1924.

gegebenen Quantenzahlen n_1, n_2, \dots die Molekel sich verhält, als wenn zwischen den Kernen eine potentielle Energie bestände, die nur von den gegenseitigen Entfernungen der Kerne abhängt. Damit die Molekel überhaupt existenzfähig ist, muß eine stabile Gleichgewichtskonfiguration der Kerne vorhanden sein, bei der V ein Minimum hat. Alle möglichen Kernbewegungen lassen sich dann auffassen als Übereinanderlagerung von Rotationen bzw. Kreiselbewegungen der als starr gedachten Gleichgewichtskonfiguration der Kerne [wobei noch ein resultierendes Drehmoment der Elektronenbewegung²⁾ zu berücksichtigen ist] und von Schwingungen der Kerne gegeneinander.

Jede Molekel existiert in verschiedenen Modifikationen, die sich durch die Art der Elektronenbahnen und die Werte der zugehörigen Quantenzahlen n_1, n_2, \dots unterscheiden. Die Modifikation mit den kleinsten Quantenzahlen, etwa $n_1 = 1, n_2 = 1, \dots$ ist die stabilste, sie hat ohne äußeren Eingriff unbeschränkte Lebensdauer und stellt den Normalzustand der Molekel dar. Mit diesem Normalzustand haben wir es hier allein zu tun; denn nur er spielt in der gewöhnlichen Chemie eine Rolle. Die Eigenschaften der angeregten Zustände mit höheren Elektronen-Quantenzahlen sind neuerdings zwar auch Gegenstand eingehender Untersuchungen der Physiker (besonders von FRANCK und seiner Schule) geworden, doch soll diese „pathologische Chemie“ hier außer Betracht bleiben.

Setzen wir $n_1 = 1, n_2 = 1, \dots$ in V ein, so erhalten wir die Energie der normalen Molekel:

$$W = T_K + V(r_{12}, r_{13}, r_{23}, \dots).$$

Die chemische Bildungswärme beim absoluten Nullpunkt ist der Wert V_0 von V im Gleichgewicht. Ferner sind für die Chemie von Wichtigkeit die Gleichgewichtsabstände $r_{12}^0, r_{13}^0, \dots$ und die daraus abzuleitenden Trägheitsmomente, die in die chemische Konstante eingehen, weiter die Schwingungszahlen (bestimmt durch die zweiten Ableitungen von V), die ebenfalls für die chemische Konstante und außerdem für die spezifische Wärme bei hohen Temperaturen maßgebend sind.

Für die Chemie kommt es also keineswegs darauf an, den Gesamtverlauf von V als Funktion der Kernabstände zu kennen, sondern es genügt die Kenntnis einer beschränkten Anzahl aus V abgeleiteter Konstanten (die Gleichgewichtsabstände r_{ik}^0 und die Werte von V und seiner zweiten Ableitungen im Gleichgewicht).

Einen Teil dieser Konstanten kann man durch rein physikalische Messungen direkt bestimmen, nämlich mit Hilfe des Bandenspektrums; dieses liefert die Trägheitsmomente (und daraus in vielen Fällen die r_{ik}^0), die Schwingungszahlen und manchmal sogar noch höhere Ableitungen von V im Gleichgewicht. Aber den Energiewert V_0 , die Bildungswärme, kann man vorläufig direkt so nicht bekommen.

Das Ziel der dynamischen Molekeltheorie ist

die theoretische Berechnung der Funktion V und der daraus abgeleiteten Konstanten, vor allem der Bildungswärme V_0 . Ehe wir darauf näher eingehen, wollen wir kurz darlegen, wie sich vom Standpunkt dieser Theorie die Lehre vom chemischen Gleichgewicht und von der Reaktionsgeschwindigkeit gestaltet.

2. Chemisches Gleichgewicht und Reaktionsgeschwindigkeit.

Die klassische Periode der Lehre vom chemischen Gleichgewicht, die durch die Anwendung rein thermodynamischer Methoden gekennzeichnet ist, wurde durch die Aufstellung des NERNSTschen Theorems zu einem gewissen Abschluß gebracht. Sie hat zu dem Ergebnis geführt, daß die Berechnung von Gleichgewichten und Affinitäten auf Größen zurückgeführt werden kann, die sich durch rein physikalische Messungen bestimmen lassen.

Die Atomphysik stellt die weitergehende Aufgabe, diese Konstanten aus der Dynamik der Elementarprozesse abzuleiten. Zugleich verlangt sie eine statistische Begründung der thermodynamischen Formeln unter Berücksichtigung der Quantentheorie.

Auch dieses Problem kann heute als gelöst bezeichnet werden. Die Quantenstatistik, sei es in einer an die GIBBSschen Verteilungsfunktionen anknüpfenden Form, sei es auf Grund der nur mit Mittelwerten operierenden neuen Methode von DARWIN und FOWLER³⁾, liefert mit Sicherheit und auf einfache Weise jede Formel, durch die ein statistisches Problem beantwortet wird. Hierzu sind folgende Daten notwendig: 1. Die Energiewerte W_1, W_2, \dots der stationären Zustände aller beteiligten Partikeln; 2. die statistischen Gewichte oder Apriori-Wahrscheinlichkeiten p_1, p_2, \dots dieser Zustände; 3. die auf SACKUR und TETRODE zurückgehende Festsetzung, daß im Phasenraum der Translationsbewegung (die keinen Quantenbedingungen unterliegt) jedem Volumen von der Größe h^3 (h ist die Plancksche Konstante) das Gewicht 1 zukommt. Das Nernstsche Theorem in seiner allgemeinsten Fassung ist dann in der Aussage enthalten, daß die niedrigsten Quantenzustände kondensierter Systeme gleiches statistisches Gewicht haben.

Diese Ansätze führen nicht nur auf die Theorie der Gleichgewichte gewöhnlicher Atome und Molekeln, sondern haben sich auch bei der Abspaltung von Elektronen, der Ionisation, bewährt. Ich erinnere an die Erfolge dieser Überlegungen bei der Erklärung der Leuchterscheinungen der Gestirne durch EGGERT, SAHA, FOWLER u. a.

Was nun die chemische Kinetik betrifft, so ist diese von einer befriedigenden Theorie noch weit entfernt. Ich will aber die Gelegenheit ergreifen, hier auf einen Punkt hinzuweisen, der für das Verständnis des Zustandekommens der Verbindung zweier Atome von Wichtigkeit ist.

Bei der Bildung einer Verbindung unter Energieabgabe handelt es sich um den Elementarakt

daß zwei Atome sich anziehen, aufeinander zu stürzen und dann zusammenbleiben; dabei muß natürlich die frei werdende Energie dem reagierenden Atompaar irgendwie entzogen werden. Über die Art, wie das geschieht, sind im wesentlichen zwei Möglichkeiten diskutiert worden: 1. die Energieabgabe durch Strahlung; 2. die Energieabgabe durch einen „Dreierstoß“, d. h. die Übertragung der frei werdenden Energie an ein drittes, an der Reaktion unbeteiligtes, aber in ihrem Wirkungsbereich befindliches Teilchen (Atom oder Molekel).

Die Energieabgabe durch Strahlung kann nur in ganz bestimmten, klar zu übersehenden Fällen eintreten, nämlich dann, wenn es sich um die Vereinigung geladener Teilchen handelt, wobei ein elektrisches Moment entsteht (Einfangen eines Elektrons, Verbindung zweier Ionen). Wir wollen diese Fälle außer Betracht lassen und die Entstehung nicht polarer Molekeln aus neutralen Atomen ins Auge fassen, wo eine Ausstrahlung nicht möglich ist.

Rechnungen von POLANYI und HERZFELD⁴⁾ haben gezeigt, daß die Häufigkeit des Bindungsprozesses mit der Annahme von Dreierstößen im Einklang ist. Um dies theoretisch zu begründen, hat man gewöhnlich so argumentiert: Eine Molekel, die mehr Energie enthält als ihre Dissoziationsarbeit beträgt, zerfällt sofort wieder; da nun beim Zusammenstoß der reagierenden Atome sicherlich eine Energie mindestens gleich der Dissoziationsarbeit zur Verfügung steht, so würden die Atome nicht zusammenbleiben können, wenn nicht durch ein drittes Teilchen der Energieüberschuß abgeführt würde.

FRANCK und ich⁵⁾ haben bemerkt, daß die Voraussetzung dieser Schlußweise falsch ist: Eine Molekel kann wesentlich mehr Energie enthalten, als ihre Dissoziationsarbeit beträgt. Einmal kann diese Energie durch einen Elektronensprung aufgespeichert sein; das geschieht z. B. bei der Absorption von Licht durch die Wasserstoffmolekel, die bekanntlich ultraviolettes Licht absorbiert (und als Bandenspektrum wieder emittiert), mit einer Energie $h\nu$, die mehrfach größer ist als die Dissoziationsarbeit. Aber man kann weiter zeigen, daß sogar die Bewegungsenergie der Kerne größer werden kann als die Dissoziationsarbeit; so kann bei vorsichtiger Schätzung der Kräfte eine schwingungsfrei rotierende, zweiatomige Molekel das Zwei- bis Dreifache der Dissoziationsarbeit an Rotationsenergie haben, ehe die Zentrifugalkräfte sie zum Platzen bringen. Damit wird das übliche Argument zur Begründung der Notwendigkeit von Dreierstößen hinfällig. FRANCK und ich haben uns überlegt, daß diese Notwendigkeit gleichwohl besteht, nur aus einem anderen Grunde. Dieser beruht auf der Verschiedenheit der Translationsbewegungen und der inneren Bewegungen hinsichtlich der Quantenvorschriften: Während die Translationsbewegung jede beliebige Energie haben kann, sind die inneren Bewegungen durch Quanten-

bedingungen festgelegt und haben diskrete Energieniveaus. Wenn nun zwei Atome aufeinander zulaufen, um sich zu vereinigen, so bewegt sich ihr Schwerpunkt vor und nach dem Zusammenstoß geradlinig gleichförmig; die relative Energie der freien Atome gegen den Schwerpunkt hat vor dem Zusammenstoß irgendeinen beliebigen Wert, nach der Vereinigung aber kann sie nur einen der diskreten Energiewerte haben, die den stationären Zuständen der Molekel (auch Kernschwingungen und Rotationen sind gequantelt!) entsprechen. Es ist unendlich unwahrscheinlich, daß diese beiden Energiewerte übereinstimmen; folglich bleibt ein Energierest, der an ein drittes Teilchen abgegeben werden muß, wenn anders die Molekel überhaupt entstehen soll.

Wir sehen hier, wie die Quantentheorie wesentlich in den Mechanismus der chemischen Kinetik eingreift.

3. Näherungsverfahren zur Berechnung der Bildungsenergie.

Der einzige Fall, wo ein ernsthafter Versuch gemacht worden ist, die Energiefunktion V wirklich zu berechnen, ist das positive Ion der Wasserstoffmolekel H_2^+ . Hier hat man zwei Kerne und ein Elektron, und wenn man die Kerne in erster Näherung als ruhend ansieht, so handelt es sich um das schon von JACOBI gelöste Problem der zwei Zentren. Die Bewegung des Elektrons ist mehrfach-periodisch und erlaubt die Anwendung der am Wasserstoffatom bewährten Quantenregeln. PAULI und NIESSEN⁶⁾, die unabhängig voneinander diese Rechnungen durchgeführt haben, durften erwarten, die richtigen Energiestufen des H_2^+ zu finden; aber diese Hoffnung hat getäuscht, die berechneten Werte lassen sich nicht mit den neueren Messungen der Ionisierungs- und Anregungsspannungen von SMYTH⁷⁾ u. a. in Einklang bringen. Es ist nicht leicht, sich mit diesem negativen Resultat abzufinden. Jedenfalls kommen wir zu dem Schluß, daß unsere Quantenregeln bei gekoppelten Systemen immer versagen, handle es sich um mehrere Elektronen oder um mehrere Kerne. Die Hoffnung, auf dem Wege der strengen Rechnung weiterzukommen, ist also vorläufig sehr gering. Das Wesen der Schwierigkeit offenbart sich schon am zweiteinfachsten Atom, dem Heliumatom. Die beiden Elektronen desselben erzeugen bei ihrer Bewegung Wechselfelder von hoher Frequenz; wir wissen aber, daß die Atome auf die Felder von Lichtwellen, deren Frequenz von derselben Größenordnung ist, ganz unmechanisch reagieren. Darum können wir auch nicht erwarten, daß die Wechselwirkung der Elektronen desselben Atoms nach den Gesetzen der klassischen Mechanik erfolgt. Versuche zur Abänderung der Mechanik in konsequenter Verfolgung der quantentheoretischen Grundideen stecken erst in den primitivsten Anfängen. Ich rechne hierzu einen Formalismus, den HEISENBERG⁸⁾ zur Deutung der anomalen Zeeman-Effekte angegeben hat, und eine

systematische Abänderung der klassischen Störungsformeln (Verwandlung von Differentialgleichungen in Differenzgleichungen), die ich kürzlich vorgeschlagen habe⁹⁾. Die Richtung dieser Bestrebungen liegt klar zutage: es handelt sich darum, mit einer diskontinuierlichen, auf ganzen Zahlen beruhenden Physik des Atoms Ernst zu machen. Aber wir sind noch weit von der Lösung dieser Probleme.

Vorläufig sind wir daher gezwungen, uns mit Näherungsverfahren zu begnügen, die nicht auf rein theoretischer Grundlage ruhen, sondern empirische Befunde mit verwerten. Es liegt hier, bei der Theorie der Molekelbildung, ähnlich wie bei BOHR'S Aufbau des periodischen Systems. Wie BOHR dabei die Linienspektren und andere Atom-eigenschaften benützt, so ziehen wir beim Molekelbau die Bandenspektren, die Kristalleigenschaften u. a. heran.

Bei jedem Annäherungsverfahren ist die Hauptsache, den richtigen Gesichtspunkt zu finden, nach dem die Approximation stattzufinden hat. Ich sehe das Verdienst der KOSSELSchen Anschauungen, von denen auch mein Vorredner, Herr FAJANS, gesprochen hat, gerade in der Angabe dieses Gesichtspunktes. KOSSEL¹⁰⁾ hat nämlich betont, daß es einen Grenzfall gibt, der einer dynamischen Behandlung ohne wesentliches Eingreifen spezieller Quantenvorstellungen zugänglich ist: die extrem polaren Verbindungen, bei denen man annehmen darf, daß die Molekel durch Aneinanderlagerung zweier, vorher durch Elektronenaustausch gebildeter Ionen entsteht. Bei dieser Vereinigung fertiger Ionen treten hauptsächlich die Coulombschen Anziehungskräfte in Wirksamkeit; die Bindungsenergie wird also im wesentlichen durch zwei Konstanten des Ions bestimmt: seine Ladung und sein Volumen. Der Fortschritt gegen den vor mehr als 100 Jahren von BERZELIUS gemachten Versuch, die chemischen Kräfte als elektrostatische aufzufassen, besteht in zweierlei: einmal in der Beschränkung auf die streng polaren Verbindungen, die an Hand des periodischen Systems genau bezeichnet werden, sodann in der Einführung des Ionenvolumens, von dem man vor 100 Jahren ebensowenig etwas wußte wie vom periodischen System. Es ist nötig dies hervorzuheben, weil die KOSSELSche Theorie mißverstanden und darum herabgesetzt worden ist. Die Vorstellung der Ionen als geladener, starrer Kugeln ist natürlich nur ein Grenzfall, der als Ausgangspunkt höherer Näherungen dienen soll; aus KOSSELS Abhandlungen geht hervor, daß er sich dieses Umstandes klar bewußt war, und ich möchte daher nicht Herrn FAJANS beistimmen, der in der Annahme der starren Kugeln das Charakteristische der KOSSELSchen Theorie sehen will. Ob KOSSEL bei den Anwendungen seiner Theorie auf die Komplexverbindungen in der Vereinfachung der Annahmen zu weit gegangen ist, diese Frage liegt außerhalb meiner Kompetenz als Physiker.

Wollen wir das von KOSSEL angeregte Näherungsverfahren in eine mathematische Formel

kleiden, so werden wir die quasi-potentielle Energie V zweier Ionen aufeinander in eine Potenzreihe nach dem reziproken Abstand r der Kerne entwickeln; diese Reihe

$$V = -\frac{e_1 e_2}{r} + \frac{a_2}{r^2} + \frac{a_3}{r^3} + \dots$$

beginnt mit dem Coulombschen Anziehungsglied der gesamten Ionenladungen e_1 und e_2 , die folgenden Glieder stellen die durch das Wechselspiel der Elektronen entstehenden Kräfte dar, die teils anziehend, teils abstoßend sein werden. Im Falle starrer Kugeln hat man nur das erste Glied der Reihe zu nehmen und die übrigen durch die Vorschrift zu ersetzen, daß r nicht kleiner als die Summe der Kugelradien werden kann. Statt dessen kann man aber auch außer dem Coulombschen Gliede ein einziges Abstoßungsglied mit einer hohen Potenz von r^{-1} nehmen, also

$$V = -\frac{e_1 e_2}{r} + \frac{a_n}{r^n}$$

schreiben.

4. Elektrostatische Theorie der Kristallgitter.

Um diesen Ansatz quantitativ zu verwerten, muß man sicher sein, daß man bei der Beschränkung auf die beiden angeschriebenen Glieder keinen großen Fehler begeht. Hier liegt die Wurzel für die Einführung der Kristallgitter in diesen Gedankengang. Denn in einem Ionengitter, in dem, wie z. B. beim Steinsalz, jedes Ion ganz symmetrisch von den übrigen Ionen umgeben ist, können Deformationen der Ionen nur in allseitigen Kompressionen oder Dilatationen bestehen, während bei binären Molekeln, z. B. dem NaCl-Dampf, die einseitig wirkenden Kräfte starke einseitige Verzerrungen erzeugen müssen. Für solche Gitter folgt dann aus bloßen Symmetriebetrachtungen, daß das erste nicht verschwindende Glied nach dem Coulombschen einen hohen Exponenten n haben muß, und man wird versuchsweise sich mit diesem einen Gliede begnügen.

Durch die Heranziehung von Ionengittern mußte es also möglich sein, zu quantitativen Energieberechnungen zu gelangen. Dabei waren gewisse mathematische Schwierigkeiten zu überwinden, die von der schlechten Konvergenz der Reihen herrühren, durch welche die Coulombsche Energie der Ionen eines Gitters dargestellt wird. MADELUNG und EWALD¹¹⁾ haben diese Aufgabe in so vollkommener Weise gelöst, daß man heute für jedes Ionengitter mit relativ geringer Mühe die elektrostatische Energie berechnen kann.

Zur genauen Festlegung des Abstoßungsgliedes, d. h. der Konstanten a_n und des Exponenten n , kann man sichere empirische Daten benutzen, nämlich die röntgenometrisch bestimmte Gitterkonstante und die Kompressibilität. Es hat sich dabei gezeigt, daß der Wert von n für alle Alkalihaloide in der Gegend von 9 herauskommt, was mit der hohen (kubischen) Symmetrie der Ionen und des Gitters im Einklang ist.

Als Resultat dieser Rechnung erhält man eine „Gitterenergie“ genannte Größe, die gleich der Arbeit ist, die man zur Auflösung des Gitters in unendlich weit voneinander entfernte Ionen braucht. Aber diese Gitterenergie ist noch nicht mit der meßbaren Wärmetönung identisch, da diese die Arbeit mißt, die bei der Vereinigung der neutralen Atome verfügbar wird. Man muß also noch die zur Verwandlung der Atome in Ionen erforderliche Arbeit kennen; diese besteht ihrerseits aus der Ionisierungsarbeit der Kationen und der bei der Aufnahme von Elektronen in den Anionen frei werdenden Energie, die man Elektronenaffinität der Anionen nennt. Diese beiden Größen sind Atomkonstanten; bei ihrer Bestimmung läßt sich die Quantentheorie nicht umgehen. Aber sie gehören auch gar nicht in das Kapitel von der Molekelbildung, sondern in die Lehre von der Atomstruktur. Man sieht also, daß ein wesentlicher Vorteil der Beschränkung auf polare Verbindungen in der Möglichkeit zu erblicken ist, die Bildungsenergie in zwei Teile zu zerlegen¹²⁾: der eine Teil besteht in Atomkonstanten (Ionisierungsspannung, Elektronenaffinität), der andere Teil (Gitterenergie) erlaubt eine äußerst einfache Berechnung mit Hilfe der Elektrostatik, wobei die quantentheoretischen Eigenschaften der Ionen sich durch eine einfache Abstoßungskraft mit empirisch bestimmbar Konstanten ausdrücken lassen. Den Zusammenhang dieser Teilenergien mit der meßbaren Wärmetönung übersieht man am besten mit Hilfe einfacher Kreisprozesse.

Fragen wir nun, ob die Atomtheorie wirklich imstande ist, die hier gebrauchten Atomkonstanten zu liefern, so ist das leider nur für die eine der beiden Arten der Fall, die Ionisierungsarbeit der Kationen, die beim Wasserstoff aus dem Bohrschen Modell berechnet, in anderen Fällen mit elektrischen oder optischen Methoden gemessen werden kann. Für die Elektronenaffinität der Anionen haben wir keine direkten Bestimmungsmethoden; eine von FRANCK¹³⁾ vorgeschlagene spektroskopische Methode führt nach neuen Untersuchungen von OLDENBERG¹⁴⁾ nicht zum Ziel. Um trotzdem die Theorie prüfen zu können, muß man die Elektronenaffinitäten durch Benutzung anderer Messungen eliminieren; das ist in der Tat möglich auf Grund einer von FOOTE und MOHLER, genauer von KNIPPING¹⁵⁾ ausgeführten Untersuchung, die mit Hilfe der Elektronenstoßmethode die Zerlegungsarbeit der Halogenwasserstoffe in die Atomionen gemessen haben. Die einzige Unsicherheit der empirischen Daten zur Prüfung der Gitterenergien ist die Dissoziationswärme des Wasserstoffs; wählt man diese gleich 80 kcal, so erhält man eine so gute Übereinstimmung zwischen den elektrostatisch und den aus Messungen berechneten Gitterenergien, daß man umgekehrt hieraus auf die Richtigkeit dieser Wahl schließen darf (s. Tab. 1).

Die elektrostatische Rechnung scheint also brauchbar zu sein. Leider ist sie bei komplizierteren Gittern mühsam und auf solche Fälle be-

Tabelle I.
Gitterenergie U in kcal.

	U elektrostatisch	U aus Beobachtungen
NaCl . . .	183	182
NaBr . . .	170	171
NaJ . . .	159	158
KCl . . .	165	162
KBr . . .	154	155
KJ . . .	144	144
RbCl . . .	161	155
RbBr . . .	151	148
RbJ . . .	141	138

schränkt, wo die Ionen keine einseitigen Deformationen erleiden. Die Nützlichkeit des Begriffes der Gitterenergie zur Aufklärung chemischer Beziehungen reicht aber weiter als die elektrostatische Berechnungsmethode; man kann ja die Gitterenergie mit Hilfe von Kreisprozessen aus meßbaren Größen ableiten und dann untersuchen, ob sich nicht Gesetzmäßigkeiten beim Vergleich verschiedener Klassen von Verbindungen zeigen. Diesen Weg hat Herr GRIMM¹⁶⁾ mit vielem Erfolge beschritten; es hat sich gezeigt, daß tatsächlich die Gitterenergie viel einfachere und deutlichere Regelmäßigkeiten zeigt als die meßbare Wärmetönung, die sich aus verschiedenen Anteilen (Ionisierungsspannung, Elektronenaffinität, Sublimationswärme, Gitterenergie) aufbaut.

GRIMM und HERZFELD¹⁷⁾ haben ferner die Frage aufgeworfen und weitgehend beantwortet, auf welche Weise sich die gewöhnliche Valenztheorie mit ihren festen, gerichteten Bindungskräften auf Grund der dynamischen Auffassung rechtfertigen läßt, ob nicht die letztere weiter führt und Ausnahmen der strengen Valenzregeln zu erklären gestattet. Sie befolgen die Methode, daß sie neben den wirklich vorkommenden Verbindungen „virtuelle“ Verbindungen betrachten und deren Gitterenergie theoretisch (schätzungsweise) berechnen; dann zeigt es sich, daß die als Maß der Stabilität geltende Bildungswärme im allgemeinen bei den existierenden Verbindungen ein ausgeprägtes Maximum hat. So erhält man z. B. für die einwertigen Chloride:

Tabelle II.
Bildungswärmen der einwertigen Chloride.

ClNe — 254	ClNa 98,6	ClMg 18
ClA — 126	ClK 104,1	ClCa 52
ClKr — 95	ClRb 105,0	ClSr 57

Man erkennt hieraus die Unmöglichkeit der Edelgaschloride, die hohe Stabilität der Alkalichloride und eine, wenn auch sehr geringe Stabilität der Chloride von Calcium und Strontium, die nach der Theorie der festen Valenzen nicht existieren dürften; tatsächlich ist die Verbindung CaCl beobachtet worden.

Leider lassen sich vorläufig mit dieser energetischen Methode nur solche Verbindungen untersuchen, bei denen große Energiemengen umgesetzt werden; denn nur dann reicht die Genauigkeit

unserer theoretischen Energiebestimmungen aus. Aber der Gedanke der dynamischen Auffassung der chemischen Affinität, wie er hier zum ersten Male verwirklicht worden ist, wird sicher noch eine große Rolle spielen.

5. Die Ionendeformation.

Nachdem durch diese Untersuchungen die Methode einigermaßen sichergestellt war, konnte der nächste Schritt über KOSSELS ursprünglichen Ansatz heraus versucht werden, nämlich die Berücksichtigung der wechselseitigen Deformation der Elektronenbahnen in den Ionen. Eine solche muß z. B. schon bei den Molekeln der Salzdämpfe eintreten, worauf wir oben hingewiesen haben.

Herr FAJANS¹⁸⁾ hat das große Verdienst, auf die Wichtigkeit dieser Ionendeformation aufmerksam gemacht und ein großes chemisches Material von diesem Standpunkt aus durchgearbeitet zu haben, worüber er selbst soeben ein Referat erstattet hat. Ich brauche daher auf diese interessanten Fragen, die unsere Untersuchungen vielfach berühren, nicht einzugehen; der Klarheit halber möchte ich aber hervorheben, welches der Unterschied zwischen der von Herrn FAJANS eingeschlagenen Arbeitsrichtung und der unsrigen ist. Herr FAJANS richtet sein Augenmerk hauptsächlich darauf, daß ein und dasselbe Ion in verschiedenen Verbindungen etwas verschieden ist; als Kriterium hierfür benutzt er die Deformierbarkeit der Ionen, gemessen durch die Molrefraktion. So ist z. B. das Cl-Ion in den Verbindungen HCl und NaCl merklich verschieden, wie aus einer Diskussion der Refraktionskonstanten zu schließen ist. Hierauf gründet FAJANS eine Systematik der wechselseitigen Beeinflussung der Ionen und zieht daraus mannigfaltige und wichtige chemische Folgerungen.

Die Richtung unserer Betrachtungen führt auf einen etwas anderen Gesichtspunkt. Die wechselseitige Deformation der Ionen war für quantitative Energieberechnungen zunächst ein störendes Moment; man mußte sie überall befürchten, und es kam gerade darauf an, Fälle zu suchen, wo sie geringfügig und einfach darstellbar wäre. Diese Fälle wurden in den hochsymmetrischen Salzkristallen gefunden, wo es sich nur um eine allseitige Deformation handeln konnte. Die übrigbleibenden Unterschiede in der Refraktion der Ionen von Kristall zu Kristall sind ein Anzeichen dieser allseitigen Deformation, durch welche eben die dem Lichtfelde widerstehenden Kräfte etwas geändert werden. Für Energieberechnungen kommt es aber hierauf gar nicht an. Es handelt sich vielmehr darum, in solchen Fällen, wo infolge mangelnder Symmetrie mit beträchtlichen, einseitigen Deformationen zu rechnen ist, diese bei der Wechselwirkung der Ionen zu berücksichtigen. Es kommt also nicht darauf an, wie groß die in der fertigen Verbindung vorhandene, durch Refraktionsänderungen meßbare Deformation ist, sondern wie groß die „Deformierbarkeit“ des isolierten Ions ist. Diese Deformierbarkeit wird durch eine (oder

mehrere) Konstante gemessen, die neben Ladung und Volumen (bzw. Abstoßungsexponenten n) in die Entwicklung der Energiefunktion V nach Potenzen von r^{-1} eingehen.

Die einfachste Art der Deformation ist die, welche durch ein homogenes elektrisches Feld \mathcal{E} erzeugt wird; dabei entsteht ein dem Felde proportionales, elektrisches Moment $p = \alpha \mathcal{E}$ und eine Energie

$$W = \frac{\alpha}{2} \mathcal{E}^2.$$

Die Konstante α ist ein Maß der Polarisierbarkeit des Atoms oder Ions.

Vom Standpunkte der älteren Atomtheorie, die mit quasielastisch gebundenen Elektronen operiert (z. B. in der Dispersionstheorie), ist diese Polarisierbarkeit ohne weiteres verständlich. Aber auch die Quantentheorie führt zu demselben Ergebnis. Hier ist allerdings eine Ausnahme vorhanden, nämlich das neutrale Wasserstoffatom (und die ebenso gebauten Ionen). Bei diesem erzeugt ein elektrisches Feld eine Zusatzenergie, die dem Felde proportional ist und davon herrührt, daß die im feldfreien Zustande (bei Vernachlässigung der Relativitätskorrektur) ruhende Keplerellipse des Leuchtelektrons säkulare Bewegungen ausführt; im Spektrum entspricht dem der Starkeffekt der Wasserstofflinien. Bei allen anderen (nicht angeregten) Atomen aber bewegen sich die Elektronen des Atoms in einem nicht-coulombschen Zentralfelde und besitzen also auch ohne äußeres Feld bereits starke Perihelbewegungen. Die vom äußeren Felde erzeugte Zusatzenergie wird daher kein dem Felde proportionales Glied enthalten, da sich dieses wegmittelt, sondern die Form $W = \frac{\alpha}{2} \mathcal{E}^2$

haben; es gibt also hier nur einen kleinen quadratischen Starkeffekt, wie ihn z. B. LADENBURG¹⁹⁾ am Natriumatom beobachtet hat. Aus der Energie leitet sich das elektrische Moment durch Differenzieren ab; man erhält

$$p = \frac{dW}{d\mathcal{E}} = \alpha \mathcal{E},$$

wie wir oben angesetzt haben.

Leider ist man noch in keinem Fall in der Lage, die Konstante α aus Rechnungen am Atommodell abzuleiten und muß sich mit empirischen Bestimmungen begnügen. Hierfür ist seit langem das Verfahren bekannt, die mit α proportionale Refraktion zu messen. Bei neutralen Atomen oder Molekeln führt dies zu guten, eindeutigen Resultaten. Handelt es sich aber um die Polarisierbarkeit von Ionen, so liefert die optische Messung zunächst die Summe der α -Werte aller vorhandenen Ionen und es entsteht die Aufgabe, die α -Werte der einzelnen Ionen daraus abzuleiten. Soweit die Refraktionen sich tatsächlich additiv verhalten, genügt offenbar die Bestimmung des Absolutwerts von α für ein Ion, um die α -Werte aller Ionen aus den gemessenen Summen zu finden. An Lösungen sind solche Messungen von HEYDWEILLER²⁰⁾ und WASASTJERNA²¹⁾ ausgeführt wor-

den; FAJANS und JOOS¹⁸⁾ benutzen daneben die Refraktionen der festen Salze. Die zur Bestimmung der Absolutwerte nötige Annahme besteht gewöhnlich darin, daß der α -Wert der kleinsten Kationen, wie H^+ , Li^+ , neben dem der Anionen vernachlässigt wird. HEISENBERG und ich²²⁾ haben daneben noch ein ganz unabhängiges Verfahren eingeschlagen, das für einfache Metallionen direkt die einzelnen α -Werte liefert. Es benutzt die Serienspektren, die bei der Neutralisation dieser Ionen durch Einfangung eines Elektrons ausgesandt werden. Würde das Ion, das hier als Atomrumpf gegenüber dem Leuchtelektron auftritt, starr sein, so müßte das Spektrum so lange fast genau mit dem des Wasserstoffatoms übereinstimmen, als das Elektron weit außerhalb des Rumpfes umläuft. Die tatsächlichen Abweichungen des gemessenen Spektrums vom Wasserstoffspektrum für solche äußere Bahnen liefern also ein Maß für die Polarisierbarkeit α des Rumpfes, d. h. des Ions. HEISENBERG und ich haben ferner gefunden, daß diese α -Werte innerhalb gleichgebauter Ionenreihen einem einfachen Gesetze folgen. Verringert man nämlich die Atomnummer Z der Ionen einer solchen Reihe (z. B. O^{--} , F^- , Ne , Na^+ , Mg^{++} , Al^{+++} , Si^{++++}) sämtlich um dieselbe Abschirmungszahl s und bildet damit die „effektive“ Kernladungszahl $Z_{eff} = Z - s$, so wird α mit Z_{eff}^{-3} proportional; dabei liegt s sehr nahe an der Abschirmungszahl, die für die Darstellung der Röntgenterme brauchbar ist. Dies ist im Grunde nichts anderes als der schon in der alten Clausius-Mosottischen Theorie bekannte Satz, daß α die Dimension eines Volumens hat; denn in der Bohrschen Theorie sind die linearen Dimensionen der Atome mit Z_{eff}^{-1} proportional. Die Figur zeigt diese Gesetzmäßigkeit; sowohl Z_{eff} wie α sind in logarithmischer Skala aufgetragen, die Relation zwischen ihnen wird daher durch gerade Linien veranschaulicht.

Die Konstante α spielt noch in anderen Gebieten der Atomphysik eine Rolle; ich erinnere nur an die elektrische Deutung der VAN DER WAALSschen Kohäsionskräfte durch DEBYE und KEESOM²³⁾.

6. Elektrische Energie der polaren Molekeln.

Für unsere Theorie der chemischen Bindung müssen wir feststellen, welchen Einfluß die Polarisierbarkeit auf die Reihenentwicklung der quasipotentiellen Energie V nach r^{-1} hat; man sieht leicht, daß sie ein Glied der Ordnung r^{-4} erzeugt. Fügt man dieses in den in der Kristalltheorie bewährten Gliedern hinzu, so bekommt man

$$V = \frac{e_1 e_2}{r} + \frac{\alpha_1}{r^4} + \frac{\alpha_2}{r^4},$$

wobei $\alpha_4 = -\frac{1}{2}(\alpha_1 e_2^2 + \alpha_2 e_1^2)$ ist.

Die unmittelbarste Anwendung dieser Formel betrifft die Bildungsenergie der Dampfmolekeln binärer Salze, deren Struktur, wie wir schon oben bemerkten, wegen der einseitigen Richtung der Wechselwirkung merklich durch die Polarisierbarkeit der Ionen bedingt sein muß. Dieselbe Größe

ist offenbar gleich der Differenz von Gitterenergie und Sublimationswärme. Da letztere von v. WARTENBERG und seinen Schülern²⁴⁾ für die Alkali-haloide gemessen worden ist, konnten HEISENBERG

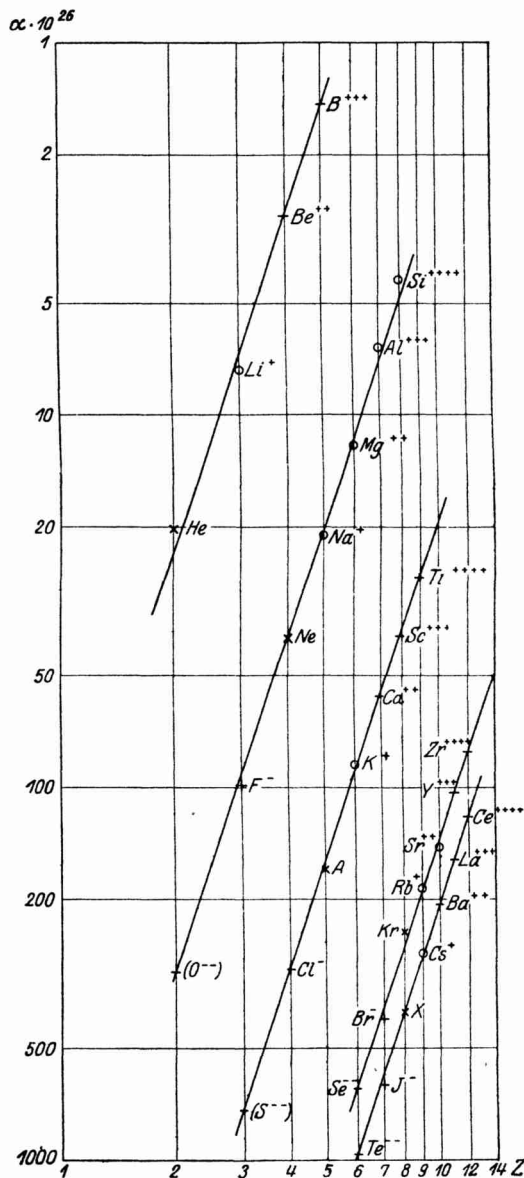


Fig. 1.

und ich²²⁾ die Theorie direkt an der Erfahrung prüfen. Das Ergebnis zeigt folgende Tabelle.

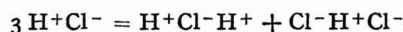
Die Übereinstimmung ist recht gut und liefert zugleich einen neuen, unabhängigen Beweis für die Richtigkeit der Gitterenergien der festen Salze.

Man kann auch viele andere Eigenschaften dieser Salzmolekeln berechnen, wie Trägheitsmoment, Schwingungszahl usw.; doch liegen keine Beobachtungen hierüber vor.

Tabelle III.
Bildungsenergie der Salzdämpfe.

	Gitterenergie minus Sublimationswärme	Bildungsenergie berechnet
NaF . . .	165	161
NaCl . . .	138	139
NaBr . . .	133	133
NaJ . . .	121	126
KF . . .	149	140
KCl . . .	123	124
KBr . . .	118	120
KJ . . .	108	113
RbF . . .	123	122
RbCl . . .	118	119
RbBr . . .	112	115
RbJ . . .	103	110
CsF . . .	135	129
CsCl . . .	109	115
CsBr . . .	102	110
CsJ . . .	94	105

Ehe ich noch einige weitere Anwendungen bespreche, möchte ich auf einen Einwand eingehen, den Herr NERNST in der neuen Auflage seines verbreiteten Lehrbuchs gegen die Kosselsche Theorie erhoben hat. Er behauptet, daß nach dieser z. B. im Chlorwasserstoff neben den Molekeln HCl auch dreiatomige Ionen der beiden Typen $\text{H}^+\text{Cl}^-\text{H}^+$ und $\text{Cl}^-\text{H}^+\text{Cl}^-$ auftreten mußten. In der Tat, berechnet man die Wärmetönung der Umsetzung



unter der Annahme, daß die Ionen starre, geladene Kugeln sind, so sieht man leicht, daß der Wert Null herauskommt; im Gleichgewicht müßten also jene Ionen in großer Menge vorhanden sein, was doch sicherlich nicht der Fall ist. Natürlich beruht dieser Einwand wesentlich auf der Annahme der Starrheit; läßt man ihn fallen und führt die Deformierbarkeit der Ionen ein, so kommt etwas ganz anderes heraus. Da die Rechnung mit den punktförmigen H^+ -Ionen, die in die Anionen merklich eindringen, zu unsicher ist, hat Herr HEISENBERG²⁵⁾ sie für NaCl-Dampf durchgeführt; er fand eine Wärmetönung von etwa 50 kcal und einen entsprechend winzigen Dissoziationsgrad (Größenordnung 10^{-8}). In derselben Arbeit hat Herr HEISENBERG eine Betrachtung über die Existenz von elektrischen Momenten bei den Molekeln vom Typus H_2O oder CO_2 angestellt; diese Momente bestimmen nach DEBYE²⁶⁾ die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante und sind von JONA²⁷⁾ experimentell nachgewiesen worden. Man erklärt sie gewöhnlich durch die Annahme, daß die drei Atome der Molekel ein Dreieck bilden, und es soll durchaus nicht behauptet werden, daß diese Annahme unrichtig sei, da manche Einzelheiten der ultraroten Banden für sie sprechen. Aber man kann zeigen, daß unter Umständen auch geradlinige Molekeln ein Moment haben können, da infolge der Deformation der Ionen eine asymmetrische Lage stabiler sein kann als die symmetrische. Beim Wasserdampf scheint nach neueren

Rechnungen von Herrn HUND die Dreiecksform allerdings die stabilste zu sein. Jedenfalls kann man diese Fragen der Molekelstruktur mit unseren Methoden angreifen und bei vorsichtiger Benutzung der empirischen Daten, besonders der Absorptionsbanden, zu recht sicheren Ergebnissen kommen.

Ein weites Anwendungsgebiet dieser Art bilden die Radikationen wie CO_3 , NO_3 , ClO_3 , SO_4 usw., deren Eigenschwingungen Herr SCHAEFER mit seinen Schülern²⁸⁾ untersucht hat. Man erkennt diese Schwingungen daran, daß sie in allen Verbindungen des Ions fast unverändert auftreten, handle es sich dabei um gelöste Körper oder feste Kristalle. In letzterem Falle ist es überdies manchmal möglich, die Schwingungsrichtungen dadurch festzulegen, daß man polarisiertes Licht mit einer gegen die Kristallstruktur festgelegten Schwingungsebene benutzt. Eine umfassende, theoretische Studie dieser Schwingungen von Molekeln und Kristallen auf Grund der Symmetrieverhältnisse hat auf meine Anregung Herr BRESTER²⁹⁾ durchgeführt. Nach dieser Arbeit ist es möglich, für jede gegebene Struktur Anzahl und Richtung jeder Eigenschwingung vorherzusagen. Daß man auch darüber hinaus zu quantitativen Aussagen kommen kann, zeigt eine Arbeit von Herrn KORNFIELD³⁰⁾ über die Schwingungen des CO_3 -Ions; dieses wird dabei als gleichseitiges Dreieck von O^{--} -Ionen mit dem C^{+++} -Ion im Mittelpunkt angenommen. Die Dimensionen des Dreiecks kennt man ungefähr aus der Röntgenaufnahme des Kalkspats (CaCO_3); ferner weiß man aus den Messungen SCHAEFERS, daß von den drei optisch wirksamen Eigenschwingungen der CO_3 -Gruppe die mit der kleinsten und der größten Wellenlänge parallel zur Dreiecksebene schwingen, die mittlere senkrecht dazu. Genau das folgt bei vernünftiger Wahl der Polarisierbarkeit α der O-Ionen aus KORNFELDS Theorie, und auch die numerische Übereinstimmung der Schwingungszahlen ist nicht schlecht.

Ähnliche Rechnungen sollen für andere Radikationen gemacht werden, wo allerdings das empirische Material nicht so vollständig ist.

Als letztes Anwendungsgebiet unserer Theorie erwähne ich die feineren Eigenschaften der Kristalle, nämlich die, bei denen die Polarisierbarkeit der Ionen ins Spiel kommt. Hierzu gehören gewisse Elastizitätskonstanten, die Piezoelektrizität u. a. Das vollständigste Beobachtungsmaterial hierüber ist für die Zinkblende (ZnS) vorhanden; Herr HECKMANN hat die theoretische Bearbeitung dieses Kristalls in Angriff genommen und es scheint, daß seine Ergebnisse wertvolle Aufklärungen über die Tragweite unserer Annahmen liefern werden.

Schlußbetrachtung. Wie diese Theorie sich weiter entwickeln muß, ist wohl ohne weiteres klar. Ausgehend von der streng polaren Verbindung wird man allmählich zu solchen Molekeln fortzuschreiten suchen, deren polarer Charakter nicht so ausgeprägt ist; dabei wird man nach Einführung der einseitigen Deformierbarkeit (Polarisierbarkeit) α

der Reihe nach verwickeltere Arten der Deformation ins Auge fassen. Es gibt Fälle, wo solche optisch faßbar sind, z. B. wird bei starken elektrischen Feldern das elektrische Moment nicht nur linear, sondern quadratisch vom erregenden Felde abhängen (oder, was dasselbe ist, α wird nicht konstant, sondern eine Funktion des Feldes sein). Das äußert sich nach POCKELS und VOIGT³¹⁾ bei azentrischen Kristallen in einer dem Felde proportionalen elektrischen Doppelbrechung. Die Konstanten dieser Erscheinung, für die allerdings nur spärliches Beobachtungsmaterial vorliegt, müssen dann in die chemische Bindungsenergie eingeführt werden.

Man darf erwarten, daß man auf diesem Wege noch ein ganzes Stück weiterkommen wird. Bis zu den extrem nicht polaren Verbindungen, deren einfachste die Wasserstoffmolekel ist, wird man aber natürlich mit diesen Methoden niemals vordringen; man kann eben nicht den Gesamtverlauf einer Funktion mit Hilfe einer Potenzreihe um einen bestimmten Punkt (hier der Entwicklung von V nach Potenzen von r^{-1}) beherrschen. Für solche Molekeln ist erst von der Weiterbildung der Quantentheorie ein Ergebnis zu erhoffen.

Soll man aber deswegen, wie Herr NERNST zu wünschen scheint, auf den schon jetzt gangbaren, von KOSSEL gewiesenen Weg verzichten? Mir scheint das eine Beschränkung, die durch nichts gerechtfertigt wird. Der Widerstand, den unsere dynamische Theorie der polaren Molekeln bei manchen Chemikern findet, ist leicht verständlich. Es fehlt das allen geläufige Bild der festen gerichteten Valenzen (aber die Wernersche Koordinationslehre und andere Erfahrungen haben ja schon lange die festen Valenzen erschüttert) und schon bei einfachen Verbindungen gibt es recht verwickelte Rechnungen unter Benutzung physikalischer Messungen, wie Röntgenstrukturen, ultrarote Schwingungen und Bandenspektren (aber die chemische Bindungsenergie ist eben nur eine von zahlreichen, gleichberechtigten Konstanten der Molekel, und was das Rechnen betrifft, so sind wir theoretischen Physiker ja dazu da). Bei manchen scheint die Ablehnung unserer Gedankengänge auf dem unbegreiflichen Gefühl zu beruhen, daß die Grundannahmen unserer Theorie eigentlich zu simpel sind; mit elektrostatischen Anziehungen, Deformationen u. dgl. hätte man ja im Grunde schon vor der Entstehung der quantentheoretischen Atomphysik rechnen können. Hiergegen ist zu sagen, daß erst die Atomphysik die begrifflichen Grundlagen und vor allem sicheres Zahlenmaterial geliefert hat; ohne Begriff und Größe der Ionisierungsspannung, ohne Analyse der Bandenspektren usw. wäre eine Prüfung unserer Theorie undenkbar. Darum dürfen wir hoffen, daß jedes neue Resultat der Atomphysik auch der Lehre vom Molekelbau zugute kommen wird.

Literatur:

- 1) M. BORN und W. HEISENBERG, Ann. d. Phys. **74**, 1. 1924.
- 2) H. A. KRAMERS, Zeitschr. f. Phys. **13**, 343. 1923. H. A. KRAMERS und W. PAULI, Zeitschr. f. Phys. **13**, 351. 1923.
- 3) C. G. DARWIN und R. H. FOWLER, Phil. Mag. **44**, 450 u. 823. 1922; Proc. Cambridge Phil. Soc. **21**, 391 u. 730. 1923; R. H. FOWLER, Phil. Mag. **45**, 1 u. 497. 1923.
- 4) M. POLANYI, Zeitschr. f. Phys. **1**, 337. 1920; K. F. HERZFELD, Zeitschr. f. Phys. **8**, 132. 1922.
- 5) Demnächst im Paschen-Heft der Ann. d. Phys. veröffentlicht.
- 6) W. PAULI JUN., Ann. d. Phys. **68**, 177. 1922; F. F. NIESSEN, Diss. Utrecht 1922.
- 7) H. D. SMYTH, Proc. Roy. Soc. **105A**, 116. 1923.
- 8) W. HEISENBERG, Zeitschr. f. Phys. **26**, 291. 1924.
- 9) M. BORN, Zeitschr. f. Phys. **26**, 379. 1924.
- 10) W. KOSSEL, Ann. d. Phys. **49**, 229. 1916.
- 11) E. MADELUNG, Phys. Zeitschr. **19**, 524. 1918; P. P. EWALD, Ann. d. Phys. **64**, 253. 1921.
- 12) M. BORN, Verh. d. Dtsch. phys. Ges. **21**, 13 u. 679. 1919; K. FAJANS, Verh. d. Dtsch. phys. Ges. **21**, 539 u. 549. 1919.
- 13) F. FRANCK, Zeitschr. f. Phys. **5**, 428. 1921.
- 14) O. OLDENBERG, Zeitschr. f. Phys. **25**, 136. 1924.
- 15) P. D. FOOTE und F. L. MOHLER, J. Amer. Chem. Soc. **42**, 1832. 1920. — P. KNIPPING, Zeitschr. f. Phys. **7**, 328. 1921.
- 16) H. G. GRIMM, Zeitschr. f. phys. Chem. **102**, 113, 141 u. 504. 1922; H. G. GRIMM und K. F. HERZFELD, Zeitschr. f. Phys. **16**, 77. 1923.
- 17) H. G. GRIMM und K. F. HERZFELD, Zeitschr. f. Phys. **19**, 141. 1923.
- 18) K. FAJANS, Die Naturwissenschaften **10**, 165. 1923. K. FAJANS und G. JOOS, Zeitschr. f. Phys. **23**, 1. 1924.
- 19) R. LADENBURG, Zeitschr. f. Phys. **28**, 51. 1924.
- 20) A. HEYDWEILLER, Ann. d. Phys. **41**, 499. 1913; **48**, 681. 1915; **49**, 653. 1916; Verh. d. Dtsch. phys. Ges. **16**, 722. 1914.
- 21) J. A. WASASTJERNA, Comm. Fenn. **1**, S. 7, Nr. 37. 1913.
- 22) M. BORN und W. HEISENBERG, Zeitschr. f. Phys. **23**, 388. 1924. Siehe ferner D. R. HARTREE, Proc. Cambridge Phil. Soc. **22**, 409, 464. 1924; Proc. Roy. Soc. A. **106**, 552. 1924.
- 23) P. DEBYE, Phys. Zeitschr. **21**, 178. 1920; W. H. KEESOM, Phys. Zeitschr. **22**, 129. 1921.
- 24) H. V. WARTENBERG und TH. ALBRECHT, Zeitschr. f. Elektrochem. **27**, 162. 1921; H. V. WARTENBERG und H. SCHULZ, Zeitschr. f. Elektrochem. **27**, 568. 1921.
- 25) W. HEISENBERG, Zeitschr. f. Phys. **26**, 196. 1924.
- 26) P. DEBYE, Phys. Zeitschr. **13**, 97. 1912.
- 27) M. JONA, Phys. Zeitschr. **20**, 14. 1919.
- 28) CL. SCHAEFER und M. SCHUBERT, Ann. d. Phys. **50**, 283. 1916; Zeitschr. f. Phys. **7**, 297, 309 u. 313. 1921; CL. SCHAEFER und M. THOMAS, Zeitschr. f. Phys. **12**, 330. 1923.
- 29) C. J. BRESTER, Diss. Utrecht 1923; Zeitschr. f. Phys. **24**, 324. 1924.
- 30) H. KORNFELD, Zeitschr. f. Phys. **26**, 205. 1924.
- 31) F. POCKELS, Neues Jahrb. f. Min. Beil. **7**, 203 u. 224. 1890; Gött. Abh. **39**. 1893; W. VOIGT, Magneto- u. Elektrooptik (Leipzig 1908), IX. Kap.