

### Atombau und Atombindung

#### Aus der Geschichte der physikalischen Deutung der chemischen Kräfte\*)

Von W. KOSSEL, Tübingen

I. Vor den elektrischen Atommodellen  
II. Der Abschluß der Elektronengruppen

III. Umfang der heteropolaren Erscheinungen  
IV. Das Atom als innerlich bewegtes System

Die Deutsche Chemische Gesellschaft hat bei der Feier ihres 75jährigen Bestehens im vorigen Jahr im besonderem Maße der Zusammenarbeit mit den Nachbarwissenschaften gedacht. Ihr soll auch dieser Vortrag gelten. Wie wurde die chemische Bindung physikalisch gedeutet – welche Stellung hat sie unter den Naturkräften? – Ich möchte dabei zugleich ausführen, was ich schon im vorigen Jahr hervorhob: daß hier nicht einseitig von einer Leistung der Physik für die Chemie die Rede sein kann, daß vielmehr auch die Physik bestimmte neue Erkenntnisse, die sie heute ganz auf eigenem Gebiet verwendet, dem Eingreifen rein chemischer Arbeit verdankt!).

Wir ordnen nach vier Punkten. Zunächst blicken wir auf die Geschichte zurück, die dem Einsatz der heutigen Atommodelle vorangeht: Was erscheint uns heute bezeichnend an den Gedanken von *Berzelius* oder *Helmholtz*? – Wir berühren dann die vor 25 Jahren entwickelten Gedanken, denen Sie im vorigen Jahr Ihre freundliche Anerkennung aussprachen – also den Weg zum Abschlußprinzip, vor allem die Bedeutung der chemischen Tatsachen für die Erkenntnis des Abschlusses der Elektronengruppen hatten. Hier zeichnen sich vermöge der Sicherheit über die physikalischen Kräfte die heteropolaren Verbindungen als entscheidend ab – ihnen gilt der dritte Teil. Nach diesen Bestätigungen kehren wir noch einmal zur Grundfrage nach Atombau und Atombindung in aller Allgemeinheit zurück und sprechen dabei auch von der Stellung, die die homöopolare Bindung, etwa die Verknüpfung eines Paares gleichartiger Atome zu den Begriffen der klassischen Physik einnimmt.

#### I. Vor den elektrischen Atommodellen

Die Geschichte definierter physikalischer Deutung der chemischen Kräfte beginnt 1807 mit *Davy*. Seiner eindrucksvollen und vielbewunderten Entdeckung der elektrischen Zerlegung der Alkalien folgte sogleich der klare, unserer heutigen Vorstellung nahestehende theoretische Gedanke, daß verschiedene Körper einander vermöge der Aufladung, die sie bei Berührung annehmen, auch in den kleinsten Teilen anziehen und zu binden vermögen. Auch für *Berzelius* (1812) stand die einfache Berührungselektrizität am Ausgangspunkt. Dazu fügte er, um die Elemente elektrochemisch zu kennzeichnen, Beobachtungen über ihr Verhalten in der *Volta*-Säule, über ihr Freiwerden in elektrolytischer Zersetzung und – gemäß der *Ritterschen* Erkenntnis von der Identität der *Voltaschen* Spannungsreihe mit der „Ziehkraft zum Sauerstoff“ die Reihe der Abscheidung eines Elementes durch ein anderes aus seiner Salzlösung, die Abstufung der Stärke ihrer Sauerstoffverbindungen als Säuren oder Basen. So vereinigte er rein elektrische schließlich mit rein chemischen Beobachtungen, um eine „elektrochemische Reihe“ von 54 Elementen zu geben, – vom Sauerstoff als dem negativsten bis zum Kalium als dem positivsten aufsteigend.

In seiner Theorie der Bindekräfte nimmt *Berzelius* an, daß jeder Körper beide Polaritäten zeige. Wie eine Magnetnadel

stets Nord- und Südpol besitzt, sei auch schon für die Atome stets ein positiver und ein negativer Pol anzunehmen, und die Abstufung ihrer Polarität rühre lediglich daher, daß stets einer der Pole mehr oder weniger „vorherrschte“. Mit großer Folgerichtigkeit baut er auf diesen Gedanken sein System der chemischen Verbindungen verschiedener Stufe, das sich durch seine ordnende Kraft große Verdienste erwarb. So besteht für ihn „schwefelsaures Natrium nicht aus Schwefel, Sauerstoff und Natrium“ sondern als eine Verbindung zweiter Stufe, aus „Schwefelsäure“ (so nennt er  $\text{SO}_3$ ) „und Natron“ ( $\text{Na}_2\text{O}$ ), zwei Verbindungen erster Stufe, deren eine überwiegend negativ, deren andere überwiegend positiv sei und deren jede wiederum in einen elektropositiven und einen elektronegativen Bestandteil geteilt werden könne.

Beim Vergleich mit der heutigen Vorstellung gewährt man Ähnlichkeiten und grundsätzliche Unterschiede: während wir der durchgängigen Betonung der Polarität heute wieder zustimmen, sehen wir die Gliederung solcher Verbindungen ganz anders: wir sehen darin nicht mehr die selbstständig existenzfähigen Molekeln erster Ordnung wie  $\text{SO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{O}$ , sondern den Komplex des Säurerestes wie  $[\text{SO}_4]^{2-}$  und das Kation.

Die *Berzelius*sche Theorie ist nach jahrzehntelanger Herrschaft, die äußerlich durch die Bedeutung des *Berzelius*schen Lehrbuchs und der *Berzelius*schen Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie gekennzeichnet war, von dem Vordringen der Aufgaben abgelöst worden, die die organische Chemie stellte. Die *Dumas*sche Entdeckung, daß der Wasserstoff in Methan durch Chlor ersetzbar sei, daß also der Platz eines Elements, das im *Berzelius*schen System als ausgesprochen positiv galt, durch ein ausgesprochen negatives eingenommen werden könne, wirkte entscheidend darauf hin, die Vorstellung, daß die Atome durch elektrische Kräfte aneinander gebunden seien, aufzugeben. Sie gilt als Grund dafür, daß man die *Berzelius*sche Theorie um 1850 allgemein verließ. Die glänzende Entwicklung der organischen Chemie drängte dann die Idee polarer Bindung völlig zurück.

Im geschichtlichen Rückblick von heute darf uns nicht allein dieser Wechsel der Aufgabe entscheidend erscheinen. Daß die Theorie so wehrlos war und die Erwähnung der polaren Erscheinungen für Jahrzehnte zu einem Schatten verblaßte, lag auch an einer inneren Schwäche: an der Unreife der elektrischen Grundbegriffe, die sie anwandte. Man muß sich darüber klar sein, daß *Ohm*s Gesetz, dessen historische Wirkung in der klaren Gegenüberstellung von Strom und Spannung, von Menge und Potential gesehen werden muß, erst 14 Jahre nach *Berzelius*' erster Arbeit (1826) erschien. Wie wichtig diese Scheidung war, zeigt sich zum Beispiel in *Faradays* Beweisführung über die Identität der aus verschiedenen Erzeugungsweisen stammenden Elektrizitäten. Sie beruht völlig darauf, daß er die statische Elektrizität als das Gebiet kleiner Mengen aber hoher Spannungen der chemisch oder thermoelektrisch erzeugten Elektrizität mit ihren großen Mengen aber kleinen Spannungen klar gegenüber zu stellen vermag. Diese sichere Unterscheidung von Menge und Potential fehlt in der *Berzelius*schen elektrochemischen Theorie. Das „Vorherrschen“ eines Pols wird mitunter als größere Menge – also als höhere

\*) Vortrag, gehalten auf der auswärtigen Sitzung der Deutschen Chemischen Gesellschaft in Wien, Dezember 1943.

!) Vgl. diese Ztschr. 55, 265 [1942]

Gesamtladung des gesamten Atoms – mitunter nur als stärkere „Konzentration“ der Ladung an einen Pol – also höheres Potential in seiner Nähe – dargestellt. Der Unterschied wird empfunden aber es kommt zu keiner klaren Entscheidung. *Faradays* Beobachtung, daß alle gleichwertigen Atome gleiche Ionenladungen tragen, erscheint *Berzelius* völlig unglaublich. Wie sollten Na und Ag, die so verschiedene Affinität zeigen, dieselbe Ladung tragen? – Wie schwer es fiel, diese Begriffe mit Sicherheit zu handhaben, zeigt sich lebendig daran, daß selbst *Maxwell* noch in seinem Lehrbuch (1873) Unbehagen darüber empfindet, daß bei verschiedener Zersetzungsspannung, verschiedener Affinität, doch die *Faradaysche* Ionenladung dieselbe zu sein vermag. Selbst er findet es, wie er sagt, außerordentlich schwer, sich von den Verhältnissen bei der molekularen Ladung eine klare Vorstellung zu bilden.

*Faraday* seinerseits, dessen ganze Arbeit ja von dem für jenes Zeitalter bezeichnenden Gedanken von der Verwandtschaft verschiedener Naturkräfte geleitet ist, spricht mehrfach die Überzeugung aus, daß auch chemische Verwandtschaft und Elektrizität völlig aufeinander zurückführbar sein müßten. Er sieht auch, daß seine Beobachtung bedeute, daß äquivalente Atome gleich geladen sein sollten – aber er scheut vor dem Wort Atom selbst zurück, das zwar leicht auszusprechen, aber schwer mit klarer Bedeutung zu gebrauchen sei. Im Gedanken an *Faradays* große Vorstellungskraft erscheint uns diese Abneigung heute verwunderlich. Wir müssen indes bedenken, daß man damals noch mitten in dem Zeitalter der großen Unsicherheit über den Molekel-Begriff stand, das äußerlich durch den Streit um die Schreibweisen der Molekularformeln gekennzeichnet ist und erst in den fünfziger Jahren durch *Clausius* und *Cannizzaro* beendet wurde. Auf der anderen Seite mag die Ablehnung in der Eigenart von *Faradays* Vorstellungswelt begründet sein, die ja nie Korpuskeln, sondern stets kontinuierlich verbreitete Stoffe, ihre Spannungen und Strömungen, vor sich sieht.

So wird lebendig, wie groß *Helmholtz* Leistung war, als er 1881 in seiner Rede auf *Faraday* die Begriffe der mit der Wertigkeit verknüpften Elektrizitätsmenge und des mit der Affinität verknüpften Potentials in aller Klarheit und Schärfe trennte und einander gegenüberstellte. Indem er vom Letzteren, von der Stärke oder Energie der Bindung zunächst absieht, arbeitet er als Erster die wirkliche Bedeutung dessen heraus, was *Faraday* gefunden hat. Es ist die Tatsache, daß die Elektrizitätsmenge ebenso atomistisch aufgebaut ist, wie die Masse, – das Bestehen des elektrischen Elementarquantums. Wie dieser Begriff sich dann durchsetzte, wie im Elektron das freie negative Elementarquantum, dann in den Kernen der positive Gegenspieler entdeckt, wie mittels Zählung von  $\alpha$ -Strahlen und an der Ladung von Tröpfchen der Zahlenwert des Elementarquantums bestimmt wurde, ist bekannt. Es führt in die reine Physik und damit schließlich aus unserer heutigen Gedankenlinie heraus.

Während der Mengenbegriff hier sich so fruchtbar auswirkte, blieb die andere Seite, die Betrachtung der Kräfte, praktisch stehen. Zwar wies *Helmholtz* sogleich auf die ungeheure Überlegenheit der elektrostatischen Kräfte zwischen den Ladungen zweier Ionen über die Gravitationsanziehung zwischen ihren Massen hin, die, da beide in gleicher Weise von der Entfernung abhängen, für alle Abstände dieselbe bleibt. Die elektrische Kraft zwischen zwei  $H^+$ -Ionen ist  $10^{36}$  mal so groß als ihre Schwere-Anziehung. Die alte vom 18. Jahrhundert noch hier und da lebendig gebliebene Idee, die chemische Bindung könne auf die in so enger Nähe vielleicht entscheidend werdende Massen-Anziehung zurückgehen, verlor mit dieser auf *W. Webers* absolute Messung der elektrischen Kräfte zurückgehenden Rechnung jede Aussicht. *Helmholtz* spricht schließlich die Überzeugung aus, es sei, kein Zweifel, „daß bei weitem die mächtigsten unter den chemischen Kräften elektrischen Ursprungs“ seien.

Es ist erstaunlich, wie völlig unfruchtbar eine so klar an so bedeutender Stelle ausgesprochene Anregung blieb. Man erinnere sich etwa, welchen Widerstand noch in den letzten vergangenen Jahrzehnten *Nernst* diesem Gedanken entgegensetzte. Er galt als der „Irrtum von *Berzelius*“, dessen Unfruchtbarkeit feststehe. Zwar warf das Urteil von *Helmholtz* zunächst noch einige Wellen, allein sie verebten völlig. *Richarz* nämlich berechnete 1891 und

*Ebert* 1893, daß die bei der Annäherung von Elementarladungen auf Atomabstände frei werdende Arbeit in die Größenordnung chemischer Wärmetönungen falle – aber diese Bemerkungen, in denen ein Zusammenhang von größter Bedeutung aufgedeckt wurde, blieben völlig unbeachtet – sie wurden z. B. in der damals maßgebenden *Nernstschen* „Theoretischen Chemie“ nicht einmal erwähnt. Sie sind auch mir erst später, nachdem ich diese, mir überaus wichtig erscheinende Feststellung erneut gemacht hatte, durch einen persönlichen Hinweis von *Richarz* und durch eine Zusammenstellung von *Eberts* Arbeiten, die ich nach seinem Tode, als Assistent an seinem früheren Institut, durchführte, bekannt geworden.

Dies Ausbleiben von Überlegungen über die Wechselwirkungen von Atomladungen fällt im Rückblick um so schärfer auf, als jene Zeit die Ionen-Ladungen selbst mit der Erkenntnis der elektrolitischen Dissoziation (1887) nun fest in die Hand bekam und nicht mehr los ließ. In raschem Fortschritt und gegen mancherlei anfänglichen Widerspruch gewann man die Einsicht, daß überall in dem altvertrauten Spiel von Säuren, Basen und Salzen elektrisch geladene Atome und Atomgruppen auftreten – aber Wechselwirkungen zwischen diesen Ladungen wurden nicht ins Auge gefaßt.

Zwei mächtige Tatsachen sind dabei im Spiel. Einmal die grundsätzliche Abneigung jener Zeit gegen Atomistik. Man befand sich in einer jener immer wiederkehrenden Perioden der theoretischen Entwicklung, in denen man an einen vom Anschaulichen endgültig abführenden in rein mathematische Gestaltung übergehenden Fortschritt glaubt. Die formal thermodynamische Behandlung der Materie stand auf ihrem Höhepunkt. Nach atomistischen Anschauungen zu fragen, galt vielen als überholt, als primitiv oder gar als unbegründete „Metaphysik“. Sie waren nicht überall zu entbehren, wurden dann aber mit Vorsicht und mit Zweifeln an ihrer endgültigen Bedeutung vorgebracht. So wird auch die physikalische Chemie der Elektrolyse durchaus thermodynamisch, mit Konzentrationen und Potentialen angefaßt, und ihre Erfolge bestärken in dieser Methode, bei der die kinetischen atomistischen Züge – etwa der Übergang eines Ions von einer Elektrode in eine Lösung – im Halbdunkel bleiben. Die Frage nach einer unmittelbaren Wechselwirkung zweier einzelner Ionen lag außerhalb dieser Gedankenwelt, die mit ihren Erfolgen und ihrer mathematischen Geschlossenheit eine ungeheure Autorität ausübte.

Es gab freilich dennoch ein Gebiet, wo man Bilder von den Atomen und den zwischen ihnen spielenden Kräften hegte: die Welt der Strukturchemie. Indes liefen das ist die zweite damals entscheidende Tatsache – gerade diese sehr deutlichen Bilder von gerichteten Einzelkräften einer elektrostatischen Deutung durchaus zuwider: Ihre scharfe Gliederung und Lokalisierung und ihre Gleichgültigkeit gegen polaren Charakter schienen mit der nach allen Seiten sich verbreitenden Anziehung und Abstoßung von Ladungen unverträglich.

Ja, die ausgezeichnete Bewährung der Einzelkraftvorstellung in der Kohlenstoffchemie, die dazu geführt hatte, sie überall, auch im anorganischen Gebiet, einzuführen, führte selbst zu Zweifeln, ob die klassische Elektrostatik überhaupt noch in Atomdimensionen gelte. Selbst *Lenard*, dem wir die Entdeckung der elektrischen Felder des Atominnern verdanken, erwog geraume Zeit, ob nicht die von *Helmholtz* entdeckte Elementarladung der Träger einer einzelnen elektrischen Kraftlinie, mithin sogar das elektrische Feld atomistisch aufzubauen sei – gerade die von der organischen Chemie geforderten einzelnen Valenzlinien schienen auf solche Struktur der Kräfte hinzudeuten. Das im Großen beobachtete *Coulombsche* Gesetz von der quadratischen Abnahme der Kraft mit der Entfernung konnte ja rein geometrischen Ursprungs sein – es ergab sich, wenn sich die vielen Kraftlinien der auf den greifbaren Körpern befindlichen, aus sehr vielen Elementarmengen bestehenden, Ladungen gleichförmig nach allen Seiten verteilen.

Als bezeichnendste Äußerung dieser Einstellung erscheint uns heute, daß man die elektrische Ionenladung selbst als Valenz-äußerung des Atoms, als „Elektro-Valenz“ auffaßte. Am klarsten hat das *Nernst* vertreten: aus der *Helmholtzschen* Entdeckung wird unmittelbar eine „chemische Auffassung der Elektrizität“

gefolgert, nach der positive und negative Elementarmengen als zwei neue einwertige Elemente anzusehen und die Ionen als Verbindungen zwischen ihnen und anderen Elementen aufzufassen sind. So entsteht etwa das H-Ion aus dem HCl durch Substitution des positiven Elements  $\oplus$  an Stelle des Chlors als Verbindung  $H\oplus$ , analog aus  $H_2SO_4$  durch doppelte Substitution negativen Elements statt H „die Verbindung  $SO_4\ominus$  ( $= \overline{SO_4}$ ) usw. Die Bildung der freien Ionen ist auf diese Weise dem Valenzschema untergeordnet“.

Wie bereits diese Deutung erkennen läßt, galt damals als selbstverständlich, daß die Ionen ihre Ladung erst im Augenblick ihrer Trennung annehmen. Diese Ansicht war natürlich, weil sie als das Einfachste erschien. Schon die Annahme einer dauernden Anwesenheit geladener Ionen in Elektrolyten, die damals aufgenommen wurde, war ja höchst ungewohnt und erfuhr zunächst viel Widerspruch. Sie schien durch diese Berufung auf die geläufige Valenzfunktion nun etwas besser legitimiert. Die undissoziierte Verbindung aber galt selbstverständlich als innerlich ungeladen.

So wollte noch Abegg (1904) die Dissoziation aus einer Neigung der polaren Elemente verstehen, Ladung anzunehmen. Daß die Ionen gern Komplexe bilden und dann stärker erscheinen, als einzeln, deutet er daraus, daß bei Addition eines Neutralteils an ein Atom – etwa  $AuCl_3$  an  $Cl$  – dessen Aufladung natürlich leichter sei (die Energie eines mit bestimmter Ladung versehenen Systems geht mit wachsender Kapazität herab) – während wir ja heute gerade umgekehrt inmitten solchen „Neutralteils“ das aktive Element, eine starke Ladung (den Rumpf  $Au^{3+}$ ), sehen, die das „Atomion“ ( $Cl^-$ ) zu anderen seines gleichen an sich heranholt. Diese Dinge umzudenken, bot, als es mir später notwendig erschien, zunächst die größte Mühe, ergab freilich dann auch das schönste Material an Beispielen. Für deren Unterlagen ist vor allem A. Werners zu gedenken, der jede theoretische Deutung unterließ, dafür in meisterhafter Weise die Anordnung der Atome beobachtete und feststellte, daß nichts für eine Einzelkraft-Theorie spreche, eine unbefangene Darstellung vielmehr mit allseitiger Anziehung auskomme.

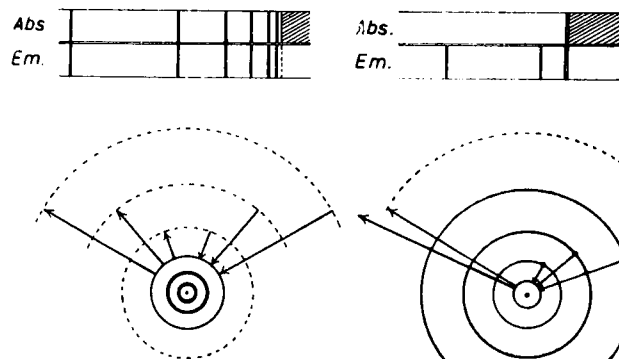
Im übrigen blieb die Frage nach den bindenden Kräften in diesen Jahrzehnten praktisch unberührt. Man hatte im Grunde später noch immer wieder bei Helmholtz anzuknüpfen.

## II. Der Abschluss der Elektronengruppen

1. Wir übergehen mit einem raschen Schritt die rein physikalische Entwicklung der Entdeckung des freien Elektrons, seiner Anwendung als Probekörper für das Atominnere durch Lenard und die Entdeckung des Kerns durch Rutherford. An ihr war für den damals Überlegenden – das tritt in den heutigen Darstellungen nicht mehr deutlich zu Tage – nicht allein die Beobachtung des Kerns selbst von Bedeutung, sondern etwas noch Einfacheres: die sichere Feststellung, daß das Coulombsche Gesetz in den winzigen Abständen innerhalb des Atoms noch gelte. Das war ja gerade in Folge der Valenzerscheinungen zweifelhaft gewesen. Zu den durch das Atom geschossenen  $\alpha$ -Strahlen, auf deren Verhalten Rutherford baute, kamen nun die den Kern umfahrenden eigenen Elektronen des Atoms. Die Deutung der Spektren, zunächst des Wasserstoffspektrums durch Bohr, geschah durch strenge Anwendung des Coulombschen Gesetzes, die an einer der am schärfsten ausmeßbaren Erscheinungen der Physik, den Frequenzen der Spektrallinien, zu prüfen war. Je weiter außen die Elektronenbahn um ein größeres Atom herumführte, desto mehr glich nach Ausweis der Spektren das Feld des Atomrumpfes dem einer einfachen Punktladung. Am andern Ende zeigte der Rutherford'sche Versuch die Gültigkeit der Elektrostatik weit innen im Atom: bei Abständen, die winzige Bruchteile des Atomdurchmessers betragen. So schien mir kein Zweifel daran zu bestehen, daß auch die dazwischen liegende Welt der chemischen Bindung nun noch einmal gründlich darauf zu prüfen war, ob sie denn wirklich Anderes als Elektrostatik enthalte.

2. Auf den Weg zu diesem Problem führte mich die Bemühung, die Barklaschen Röntgenspektren der Elemente (1908), deren Fluoreszenzcharakter ihr Entdecker schon erkannt hatte, an Hand

von Lenards Phosphoreszenz-Vorstellungen mittels abgerissener und zurückkehrender Elektronen zu verstehen<sup>3)</sup>. Bohrs Wasserstoffmodell schien dazu die Möglichkeit zu bieten. Ich kam auf die im Bild 1 dargestellte Vorstellung: Während bei Licht-

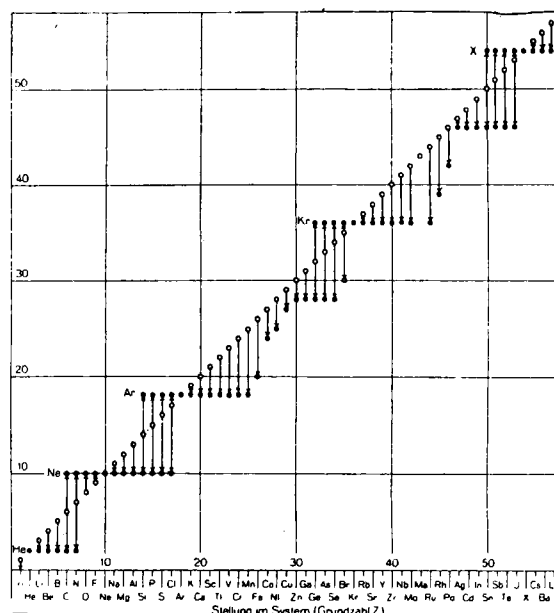


[A 22.1]

Bild 1  
Entstehung von Emissions- und Absorptionsspektren  
bei Licht

erregung Außenelektronen bewegt werden und natürlich, da ihre Schritte nach außen ganz unbehindert sind, eben so gut Absorptions-(Fraunhofer-)Linien ergeben wie Emissionslinien, fehlen, wie ein Vergleich von Barklas Absorptions- und Moseleys Wellenlängenbeobachtungen zeigte, bei den Röntgenspektren die ersteren Absorptionslinien. Augenscheinlich können die herauszuholenden Elektronen, die nach ihren Frequenzen ganz innen liegend zu denken sind, die ersten Schritte nach auswärts nicht machen – sie müssen gleich den großen Schritt bis außerhalb des Atomgebäudes tun – und gerade damit erklärt sich, daß die Anregung härter sein muß, als nachher die Emission bei der Auffüllung der leeren Plätze wird – es erklärt sich die „Stokessche Regel“, der Fluoreszenzcharakter der Röntgenspektren. Der Grund für diese Behinderung konnte nur in Anwesenheit der anderen Elektronen des Atoms gesucht werden: es war zu schließen, daß die Elektronengruppen mit einer gewissen Besetzung abgeschlossen sind, daß es verboten ist, weitere Elektronen in sie einzuführen.

Hier war nun die Stelle, an der die Valenzerscheinungen heranzuziehen waren. Auch die Aufnahme und Abgabe von Elektronen bei der Ionenbildung verrät, wie man am einfachsten graphisch überblickt (Bild 2), die Bildung abgeschlossener Gruppen, die von den voranstehenden Elementen durch Elektronenaufnahme aufgefüllt, von den folgenden bei der Elektronenabgabe unangetastet gelassen werden.



[A 22.2]

Bild 2  
Bildung von Edelgasschalen

Es waren vor allem die vorher als gleichgültige Scheidewände der Perioden dastehenden Edelgase, die plötzlich eine zentrale Bedeu-

<sup>2)</sup> Theoretische Chemie 1893, II. Buch, Kap. 7; in der 3. Aufl. [1900] S. 346.

<sup>3)</sup> W. Kossel, Verh. d. D. Physik. Gesellschaft 1914.

tung erhielten. Sie erwiesen sich als Muster, deren Nachahmung die starke chemische Aktivität der Nachbarlemente gilt. Nähere Prüfung zeigte mir, daß diese Gruppen mit den von den Röntgenspektren angezeigten identisch, die mit He abgeschlossene also, als Trägerin der „K-Strahlung“ als „K-Schale“, die bei Ne abgeschlossene als „L-Schale“ zu bezeichnen war. Damit war die aus den Röntgenerscheinungen nicht zu ermittelnde Zahl der Elektronen in einer Schale festgestellt und es fand sich, daß die erste innerste nur zwei Elektronen erhalte.

Diese geringe Zahl war überraschend. Denn – hier mußte man wieder zu den Röntgenspektren hinübergreifen – die ganz unperiodische gleichförmige Zunahme der Härte der Röntgenlinien mit der Ordnungszahl des Elements zeigte, daß an der Anordnung der innersten Elektronen nichts mehr geändert werden dürfe. Es mußte also für alle Elemente bei zwei innersten Elektronen bleiben. An sich hatte nahe gelegen, das periodische System der Elemente so zu deuten, daß das Elektronengebäude unter wachsender Elektronenzahl immer wieder einmal instabil werde und sich innerlich umordne. So hatte *J. J. Thomson* seine Modelle angeordnet und auch *Bohr* war diesem Gedanken gefolgt. Es lag theoretisch nahe, daß mit wachsender Feldstärke des Kerns die innerste Gruppe mehr und mehr Elektronen aufnehme – daß sie etwa wie in *Bohrs* Entwurf des periodischen Systems erst 2, dann 8, dann 18 Elektronen erhalte. Kombinierte man indes die Aussagen der Röntgen-Vorgänge und der Valenzerscheinungen, so mußte das Innere des Atoms unperiodisch bleiben, nur das Äußere den wiederkehrenden Wechsel der Eigenschaften tragen – als Prinzip des Systems erschien daher nicht periodische Umwandlung des Atomgebäudes, wie die bisherigen Vorschläge sie wollten, sondern sein stetiger Aufbau unter regelmäßigen Abschluß der Elektronengruppen.

3. Es war nun eine spannende Frage, ob man die Abschlußerscheinung, auf der das Auftreten der Valenzen beruht, auf andere, physikalisch bereits anerkannte Prinzipien zurückführen können. So haben wir Alle mit großem Interesse fünf Jahre später die Darlegungen *Bohrs* (1921) aufgenommen, in denen er den Gedanken prüfte, den Abschlußerscheinungen mittels der inzwischen von ihm entwickelten Überlegungen von der Korrespondenz klassischer und quantenhafter Vorgänge eine theoretische Begründung zu geben. Das hätte ja eine korrespondenzmäßige Theorie des Periodischen Systems bedeutet. Dabei sollten die Periodizitätseigenschaften der Zustände benutzt, also etwa das Verbot des Eintritts eines dritten Elektrons in die K-Schale daraus hergeleitet werden, daß keine der beteiligten Bewegungen einen diesem Übergang korrespondierenden Anteil enthalte. Viele Anregungen im Einzelnen sind hieraus in unserem heutigen Bild des periodischen Systems erhalten. Der Grundgedanke, den Abschluß aus Korrespondenz herzuleiten, hat sich indes nicht durchführen lassen. Auch die für ihn bezeichnenden hochsymmetrischen Bahnordnungen – nach denen z. B. die Periodenlänge 8 (kleine Periodenlänge) in  $4 + 4$ , 18 (große Periodenlänge) in  $6 + 6 + 6$ , 32 (Periode der seltenen Erden) in  $8 + 8 + 8 + 8$  Bahnen aufzulösen war –, konnten, nachdem sie mit der Entdeckung des Elements Hafnium zuerst zu einem wichtigen Erfolg geführt hatten, gegenüber der wirklichen Struktur der Spektren nicht festgehalten werden.

Das Abschlußprinzip blieb daher reiner Erfahrungssatz. Es wurde mit wachsender Erschließung der Quantenstruktur der Spektren, bei der *Sommerfelds* vollständige Quantisierung der Atomzustände leitend war, auf immer kleinere Untergruppen angewandt und führte zunächst zu der Erkenntnis, daß jeder dieser Bewegungszustände, wie in der K-Schale, nur von einem Paar von Elektronen vertreten werde (*Stoner* 1924). Schließlich ist es 1925 von *Pauli* bis zum einzelnen Elektron herab ausgedehnt worden. In dieser Form und der daran anknüpfenden Formulierung von *Fermi* hat es seine höchste Anwendbarkeit erreicht – überall, vor allem auch im Festkörper, in Isolator und Metall, wird seitdem von abgeschlossenen Zuständen, ihrer Besetzung oder den Lücken in ihnen Gebrauch gemacht.

Das eine der beiden Phänomene aber, an denen es zuerst bemerkt worden war, hatte auf rein chemischem Gebiet gelegen. Es war die Erscheinung, die immer als auszeichnender Zug der chemischen Begriffswelt gegolten hatte: die Absättigung der

Valenz. Sie war uns am reinsten in der valenzchemischen Entschlossenheit der Elemente entgegengetreten, die man deshalb praktisch stets als das wichtigste Maß bei der Bestimmung von Valenzzahlen gebraucht hatte, der ausgesprochen negativen, des Sauerstoffs und der Halogene – in der Bildung der Edelgasabschlüsse.

4. Für die ursprüngliche Begründung des Abschlußphänomens vermochte indes die chemische Erfahrung noch weit mehr zu geben als allein die Tatsache der Sättigung: die Eigenschaften der Verbindungen selbst mußten die Folgen seines Wirkens erkennen lassen. Es war nicht nötig, sich auf die durch Bild 2 gekennzeichnete Feststellung zu beschränken, daß der Elektroneninhalt der Nachbarlemente sich leicht auf diese ausgezeichneten Zahlen einstelle – (diese Vorstellung wurde kurz danach auch von *Lewis* veröffentlicht) man konnte und mußte diese ungewohnten Vorstellungen daran prüfen, ob diese abgeschlossenen Formen sich auch innerhalb ihrer Umgebung als abgeschlossene Einheiten verhielten.

Eine ganze Reihe von Eigenschaften – vor allem optische und magnetische – mußte dem angenommenen geladenen Zustand entsprechen. Das ergab die Gruppe der sogenannten Verschiebungssätze, deren erster den Magnetismus der Ionen betraf, während ich den letzten, den spektroskopischen, einige Jahre später mit einem verehrten Lehrer *Sommerfeld* bearbeiten konnte, dessen Feinstrukturtheorie uns erlaubte, auch die quantitativen Beziehungen von Atom zu Atom zu verfolgen.

Ferner aber mußten diese abgeschlossenen Formen bezeichnende Kräfte aufeinander ausüben. Sie trugen ja vermöge des Elektronenaustauschs Ladung, sie waren also Ionen, aber nicht nur im genauen Sinne dieses Wortes, nämlich »Wandernde«, sondern schon vor der Dissoziation, in der Verbindung selbst. Daraus folgten ganz bestimmte Konsequenzen für die Kraft zwischen ihnen und für zu ihrer Trennung nötige Arbeit – Konsequenzen, die um so leichter zu überblicken waren, je mehr die Einzelnen als abgeschlossene geladene Körper gelten durften. Dafür kam ein Teil der anorganischen Chemie in Frage, der an die Ionenbildner, die Elektrolyte anschloß. Wie groß sein Umfang war, konnte nur Erprobung zeigen. Es war also die Theorie von Ionenverbindungen zu entwickeln und mit der Erfahrung zu vergleichen. Davon handelte der zweite Teil meiner damaligen Arbeit.

Das einfachste Ergebnis der Elektrostatik, daß eine kugelsymmetrische Ladungsanordnung nach außen so wirkt wie ein in der Mitte liegender Punkt mit ihrer Gesamtladung, lag bereit, aber selbstverständlich wagte ich zunächst kaum, diesen einfachen Satz schon auf Nachbar-Ionen anzuwenden, sie einfach als zwei im Abstand ihrer Mittelpunkte stehende Punktladungen zu behandeln – zu sehr war man an die Einzelstrichbilder, die als unumgänglich nötig galten, gewöhnt. Erst mit wachsender Durcharbeit des Materials, mit wachsender Bewährung der Grundidee wuchs der Mut, alle Spuren der Strichschemata wegzulassen, mit der gleichförmigen Verteilung der Kräfte anzufangen und nur da besondere Richtungserscheinungen einzuführen, wo sie nötig waren.

### III. Umfang der heteropolaren Erscheinungen

5. Man hatte sich zunächst klar zu machen, daß die Annahme von Ionen durchaus nicht notwendig auf Verbindungen zu beschränken ist, die in wäßriger Lösung oder Schmelze Ione abgeben. In einer Kette wie



sehen wir überall auf der positiven Seite den neonähnlichen Rumpf von 10 Elektronen. Seine Ladung wächst in dieser Reihe von 1 auf 5. Wie weit verhält er sich als selbständiger Körper? – Am Anfang löst er sich als freies Ion ( $\text{Na}^+$ ) ab, wenn man die Verbindung in Wasser bringt. Dann aber scheint sich mit Hydrolyse und schließlich völliger Umsetzung zu zwei Säuren:  $\text{P Cl}_5 + 4 \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{PO}_4 + 5 \text{H Cl}$ , – ganz Anderes zu ereignen. Ein Ion  $\text{P}^{5+}$  ist nicht mehr zu beobachten. Elektrostatisch gesehen aber ist der Ablauf folgerichtig: so wie  $\text{Na}^+$  das  $\text{Cl}^-$  entließ, gibt auch  $\text{P}^{5+}$  seine Chlorionen auf, um zwischen die höher geladenen Sauerstoffe des Wassers zu treten. Seine höhere Ladung hat indes zur

Folge, daß nicht allein die  $O^{2-}$  gefesselt, sondern auch die daran hängenden  $H^+$  fortgestoßen werden:  $P^{5+}$  erscheint nicht einfach mehr als hydratisiertes Ion, sondern als Kern des Säurerestes  $[PO_4]^{3-}$ , — es dissoziierte zwar ebenso wie  $NaCl$ , hat aber das angelagerte Wasser zerstört — so hoch geladene Ionen verträgt das Wasser nicht.

Aus solchen Beispielen folgte, daß es durchaus sinnvoll ist, von Ionen zu sprechen, deren Ladung weit über die von wäßrigen Elektrolyten gewohnten hinausgeht. Vor allem galt dies, falls die Maximalvalenz beteiligt wird, also z. B. für Rumpfe  $Si^{4+}$  in Silikaten,  $S^{6+}$  in Sulfaten. Es besteht immer wieder Scheu vor der Annahme so hoher Ladungen und Neigung, ihr so bald wie möglich durch Annahme homöopolarer Verknüpfung auszuweichen. So gut indes, wie sich die Polarität in diesen Gruppen passiv, im Reagieren auf Ultrarot, äußert, ist sie auch aktiv, in der Feldwirkung auf die Nachbarschaft zu beachten. Ein Edelgas-Rumpf wie  $S^{6+}$  gilt ja durchaus auch der wellenmechanischen Rechnung als abgeschlossenes Gebilde.

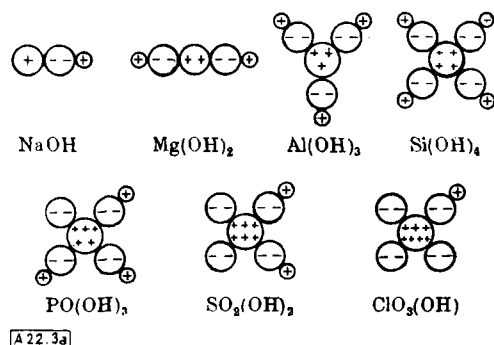
Solchen hochgeladenen, einzeln nicht freiwerdenden Ionen mußte nun die entscheidende Rolle in der Erscheinung zugeschrieben werden, die damals das große Rätsel des Valenzgebietes bildete und in unserer Auffassung als das gerade Gegenspiel der elektrolytischen Dissoziation zu gelten hat: in der Komplexbildung. Sie besteht darin, daß Ionen und Verbindungen, die valenzchemisch gesättigt sein sollten, zu engeren Gruppen zusammentreten — etwa  $Cl^-$  — und  $AuCl_3$  zu  $[AuCl_4]^-$ . Nach der älteren — Abegg'schen — Auffassung addiert das Ion einen „Neutralteil“ — seine Ladung findet gewissermaßen Gelegenheit, sich auf eine größere Kapazität zu verteilen, wobei natürlich Energie frei wird. Nachdem Werner herausgearbeitet hatte, daß in der Tat stets ein Atom des Neutralteils — das höchstwertige, hier Au, — eine zentrale Rolle spielt, und das Wesentliche des Vorgangs darin besteht, daß es zu den Atomen, die es bereits in korrekter Valenzbetätigung gebunden hat (3 Cl), ein oder mehrere von gleicher Art fesselt, ergab sich für unsere Auffassung, daß diese Rolle des Zentralatoms aus seiner höheren Wertigkeit zwangsläufig folgt, wenn man sie als höhere Ladung deutet.

Die Komplexbildung folgte demnach gerade aus der Eigenschaft der elektrostatischen Kräfte, um deren Willen man sie vorher zur Deutung der Valenzerscheinungen abgelehnt hatte: sie kennen keine Sättigung, jede Ladung wirkt auf eine andere. Die Sättigung war ja nun die Angelegenheit des vorangegangenen Elektronenaustausches: Gold war durch Abgabe dreier Elektronen auf eine abgeschlossene Form abgebaut, Chlor durch Annahme eines Elektrons zur Argon-Form ergänzt. Die Frage, wie viele der so auf Grund des Abschlußprinzips entstandenen einfach negativen Ionen ein dreifach geladenes positives um sich versammelt, bis ihre gegenseitige Abstoßung dem Energiegewinn eine Grenze setzt, war dann einfache Angelegenheit der Potentialtheorie. Die Rechnung findet, daß diese „energetische Koordinationszahl“ 4 ist, — für ein 4-wertiges Zentralatom; für das Pt des  $PtCl_4$ , ist sie 6, dem durch die Wernerschen Betrachtungen klassisch geworden  $[PtCl_6]^{2-}$  — Ion entsprechend. Dies waren die ersten Beispiele dafür, daß man nunmehr auf dem Valenzgebiet zu rechnen vermochte.

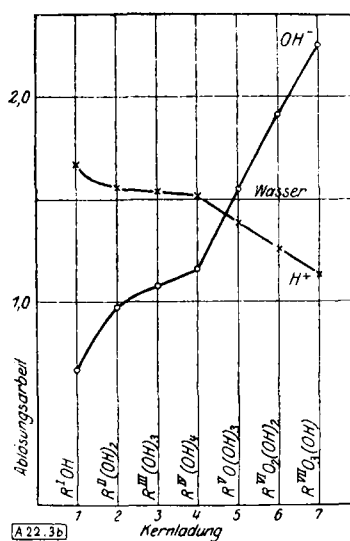
Äußerte sich demnach in der Komplexbildung, im Hinausgehen der Bindungen über die nach der alten Valenztheorie erlaubte Form, ein erster Grundzug der elektrostatischen Kräfte, ihre Wirkung auf alle Ladungen, so besteht ein zweiter ebenso bezeichnender darin, daß sie nicht allein Anziehung ergeben, sondern ebenso oft Abstoßung. Man hat also von ihnen chemisch nicht allein Bindung zu erwarten, sondern ebenso oft auch Lockerung. Wiederum wirken gerade die Zentralatome der Komplexe mit ihrer hohen Ladung besonders stark. Addiert  $SO_3$  eine Molekel  $H_2O$ , so trennt sich dessen  $H^+$  nunmehr weit leichter von seinem Sauerstoff, da von dessen anderer Seite nunmehr der stark positive Schwefel abstoßend herüberwirkt. Das  $H$ -Ion ist „stärker“ geworden, als es im Wasser war. Der Körper ist Säure. Wir erinnern an den bezeichnenden Gang der  $H^+$  — und  $OH^-$  — Ionen-Ablösearbeit in den einfachsten Modellen der maximalen Hydroxyde — (Bild 3). Die wachsende Festigung des  $OH^-$ , und die zunehmende Lockerung des  $H^+$  erscheinen als Folge der steigenden positiven Ladung des zentralen Atoms. In dem bezeichnenden

Gang von Basis zu Säure äußern sich fesselnde wie abstoßende elektrische Wirkungen.

Man hat mitunter geglaubt, hier sogleich mehr ins einzelne gehen, nämlich von vornherein die elektrostatischen Deformationen der Elektronenhülle ins Spiel bringen zu sollen. Selbstverständlich spielen diese mit — allein sie sind ja selbst erst eine Wirkung



A 22. 3a



A 22. 3b

Bild 3

a) Einfachste Modelle der Hydroxyde

b)  $H^+$  — und  $OH^-$  — Ionen Ablösearbeit bei verschiedenen Hydroxyden

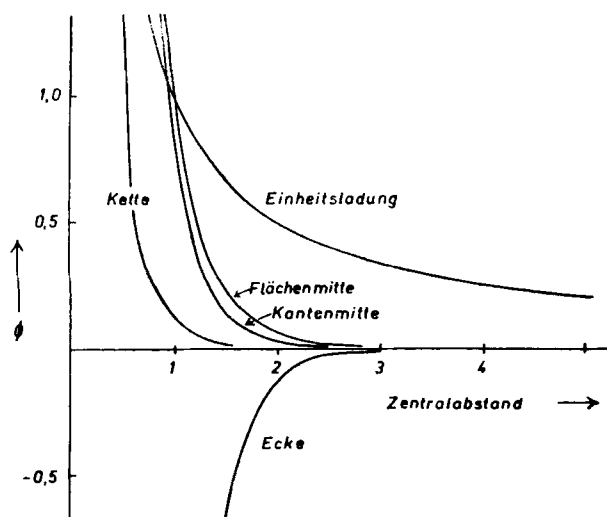
der elektrostatischen Felder der gesamten Ionenladungen. Zuerst muß man diese überblicken. Die maßgebenden Erscheinungen müssen in solchen Betrachtungen planmäßig Schritt um Schritt eingeführt werden. Allzu früher Reichtum des Bildes rächt sich durch Unbestimmtheit.

Wir werden es darin halten wie in der Gasttheorie. Obgleich wir wohl wissen, das es kein streng ideales Gas gibt, ja ganze Erscheinungsgebiete nur durch Abweichung vom idealen Verhalten zu deuten sind, greifen wir jede Frage zunächst mit dem Bild des idealen Gases an, das die grundlegenden Vorgänge in reiner Form voraussetzt und die Zusammenhänge der maßgebenden Größen am einfachsten überblicken läßt. Es wäre augenscheinlich unsachgemäß, jede Betrachtung gleich mit einer allgemeinen Gasgleichung mit beliebigen Virialkoeffizienten anzufangen, bevor geklärt ist, wieweit die einfache Zustandsgleichung des idealen Gases führt. Nur da, wo sie nicht ausreicht, hat man das Recht, verwickeltere Verhältnisse einzuführen. So wird man sich auch hier stets als erstes die Kräfte der ganzen Ionenkörper aufeinander klar machen und erst aus Abweichungen davon auf feinere Einzelheiten schließen.

6. Als dritten bezeichnenden Zug führen wir an, daß die Überlagerung von Anziehung und Abstoßung an Gruppen, die beide Vorzeichen enthalten, zu äußerst schneller Abnahme der elektrostatischen Kräfte mit der Entfernung führt, sobald die Anordnung nur einigermaßen symmetrisch ist. Die elektrostatischen Felder nehmen dadurch den für die molekulare Welt bezeichnenden Charakter von „Nahwirkungen“ an.

Wieder sind zentrierte Gruppen instruktiv. Ein völlig polar gebautes Modell für  $SF_6$ : eine 6fach positive Zentralladung, umgeben von einem regelmäßigen Oktaeder einfacher negativer Ionen, zeigt nach den drei bezeichnendsten Richtungen, Ecke, Kantenmitte und Flächenmitte des Oktaeders, den in Bild 4 Mitte gekennzeichneten Potentialabfall. Natürlich ist das Potential außer-

halb der negativ geladenen Ecke negativ – die Kurve liegt unter der Nulllinie – während andererseits an der Flächenmitte, inmitten des Dreiecks der  $F^-$ -Ionen, der positive Kraftfluß des zentralen  $S^{6+}$ -Ions am stärksten hervorbricht. Alle Potentiale aber fallen nach außen schnell zu geringfügigen Werten ab, verglichen mit de-

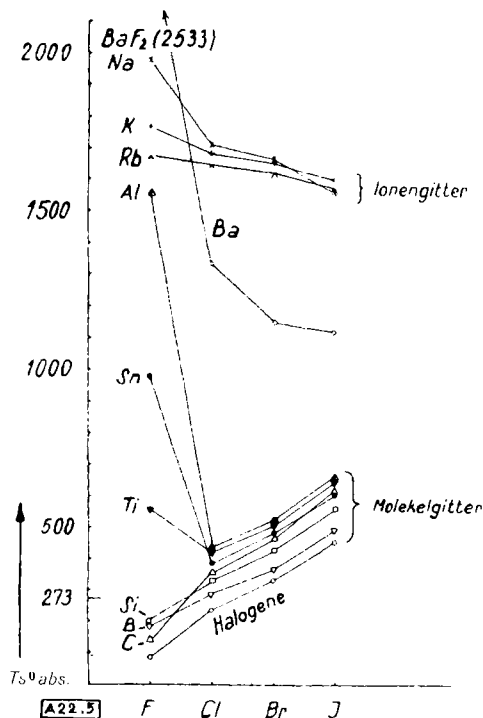


A 22.4

Bild 4

Streufelder der einfachen Kette und der Gruppe  $AVIB_6$  im Vergleich zum Feld der Einzelladung

nen, die eine einzige einfache Ladung im Mittelpunkt der Molekel erzeugen würde. Obwohl das zentrale Ion 6 mal so hoch geladen ist, werden seine Kraftlinien von den umgebenden 6 Gegenladungen auf so kurzem Wege abgefangen, daß nach außen nur ein geringfügiges Streufeld übrigbleibt. Die Deformation der  $F^-$ -Ionen, die das Streufeld noch weiter herabsetzen würde, ist in der Rechnung noch nicht einmal beachtet.



A 22.5

Bild 5

Siedepunkte der Halogenide bei Ionen- und bei Molekel-Bindung

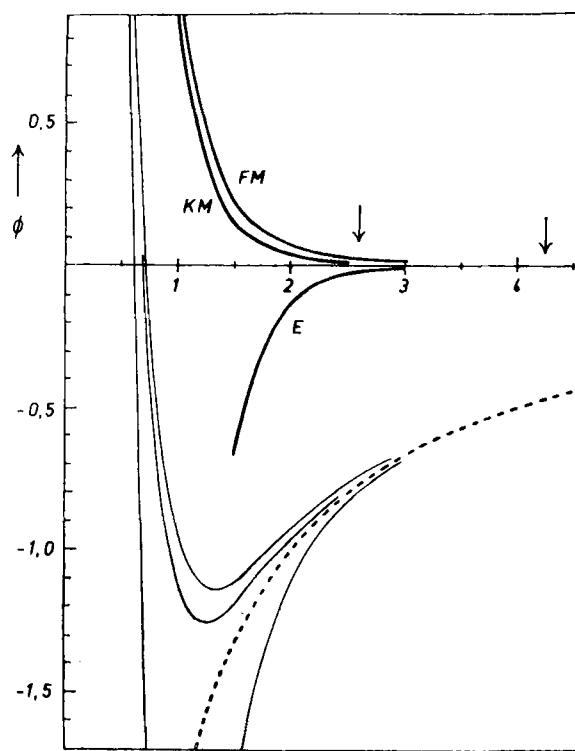
Die Äußerungen dieser Feldverteilung solcher „Multipol“-Gruppen reichen weit und sind von verschiedener Art – zum Teil sind sie rein physikalisch. So bricht in der Reihe der Halogenide benachbarter Elemente wachsender Wertigkeit der feste Zusammenhalt der ersten Gitter in der Mitte plötzlich zusammen: auf schwerflüchtige Körper folgen Gase – obwohl doch immer stärkere Ladungen ins Spiel kommen:

	NaF	MgF <sub>2</sub>	AlF <sub>3</sub>	SiF <sub>4</sub>	PF <sub>5</sub>	SF <sub>6</sub>
verdampft bei:	1695	2269	1291	-65	-75	-68 °C

Der Grund liegt darin, daß die höherwertigen positiven Atome sich mit fremden Halogenionen nicht mehr verknüpfen, da sie be-

reits von eigenen umgeben sind. Die Außenfelder dieser zentrierten Gruppen sind aber überaus schwach. Daß sie in der Tat nur noch mit den Streufeldern der Halogenatome selbst aufeinanderhaften, sieht man anschaulich, wenn man die verschiedenen Halogenide vergleicht<sup>4)</sup>. (Bild 5). Während bei den schwerflüchtigen Alkali-halogeniden (oben) der Siedepunkt in der Reihe der Halogene abnimmt, wie es der mit wachsendem Ionenabstand schwächer werdenden Ionenbindung entspricht, läuft umgekehrt bei den Stoffen, die wir für Molekelgitter halten (unten), der Siedepunkt von Fluorid zu Jodid aufwärts, in unmittelbarer Parallele zu dem der reinen Halogene (unterste Kette). Hier ist also nichts anderes mehr im Spiel, als auch in diesen wirkt, – das Streufeld der Zentralladungen tritt völlig zurück: Ich schlug daher früher bei der Ordnung der Bindearten im festen Körper<sup>1)</sup> vor, hier von „homöopolarer Kohäsion“ zu sprechen – inzwischen ist die sehr treffende Bezeichnung „van der Waalssche Kräfte“ üblich geworden.

Früher wurde aus dieser Flüchtigkeit mitunter geschlossen, die Verbindungen seien unpolar. Das Feldbild der vollen Ionenladungen Bild 4 zeigt, wie übereilt solcher Schluß ist. Es beleuchtet ebenso einen wieder mehr der Chemie angehörenden Gegenstand: die Felder komplexer Ionen. Da sich die Ladungsverteilung im Säurerest  $[PtCl_6]^{2-}$  von der in  $SF_6$  nur darin unterscheidet, daß an Stelle einer 6fachen eine 4fache Zentralladung tritt, erhält man ihr Feldbild aus dem bisher betrachteten einfach dadurch, daß man das Bild einer im Mittelpunkt sitzenden doppelt negativen Punktladung darüber lagert. (Bild 6 unten). Natürlich ist dies Punktfeld dem geringfügigen Streufeld schon in kurzem Abstand völlig überlegen. Die Gruppe wirkt schon in kurzem Abstand einfach gemäß ihrer Gesamtladung, also wie ein zweiwertiges Atomion. Bild 7a erläutert dies an einem Schnitt durch die Potentialflächen: das verwinkelte Feld des Inneren glättet



A 22.6

Bild 6

Streufelder der Molekel  $AVIB_6$  und des Ions  $[AVIB_6]^{2-}$

sich bald zu geschlossenen Hüllen, die sich schnell der für die Einzelladung geltenden Kugelform nähern. Analog gibt Bild 7b die Potentialverteilung in einem zentralen Schnitt durch das tetraedrische Punktladungsmodell des Restes  $[SO_4]^{2-}$  an. Sie ist natürlich, der größeren Struktur der Außenhülle entsprechend, weniger ausgeglichen. Das Streufeld greift weiter aus, glättet sich aber schließlich ebenso. Die Bilder machen anschaulich, warum solche Gruppen, selbst wenn sie aus ganz getrennten Einzelladungen aufgebaut sind, schon für Wirkungen in engster Nähe, schon dem eigenen Kation gegenüber, als Einheiten gelten dürfen.

<sup>1)</sup> Bemerkungen über Atomkräfte, Z. Physik 1, 395 [1920].



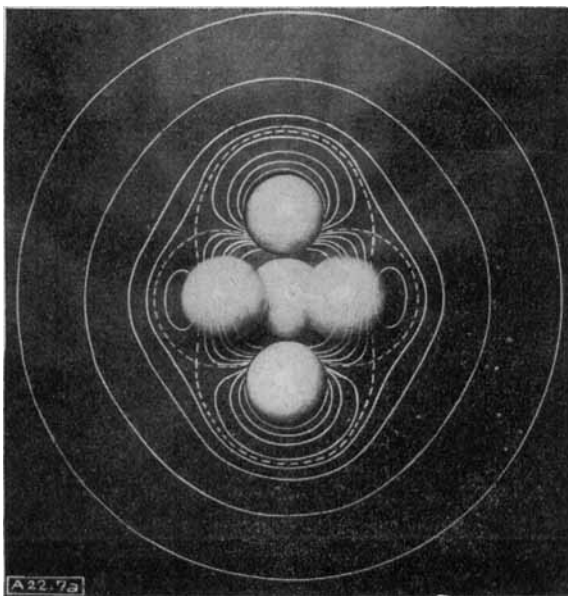


Bild 7a  
Schnitt durch die Potentialflächen des Säurerestes  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$

In der Tat liegt ja das Kation, das vom Zentrum etwa doppelt soweit entfernt ist, als die Atome erster Sphäre, schon da, wo die Potentialkurven sich der einfachen Zentralladung weitgehend genähert haben, (der erste Pfeil in Bild 6 kennzeichnet den Abstand des  $\text{K}^+$  im  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ -Kristall von der Mitte des  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ ), sodaß solch gründlichere Betrachtung des Feldes selbst *Abeggs* alter Auffassung, an die man vor allem im Gedanken an die Ordnung des Materials, die er und *Bodländer* vollzogen, immer mit Achtung erinnern muß, wieder eine gewisse Berechtigung verleiht.

7. Das Außenfeld eines Ionenkristalls zeigt den vermöge der regelmäßigen Anordnung der Bausteine eintretenden Feldausgleich ebenfalls in erstaunlichem Maß. So erhält man für die Anlagerung eines einwertigen Ions, das man auf den normalen Abstand an den entgegengesetzt geladenen Partner heranbringt, wenn dieser der Würfelfläche eines Steinsalzgitters angehört nur etwa  $1/15$  der Energie, die frei wird, wenn der Partner für sich allein dasteht – so stark ist die Kompensation der Anziehung durch die Nachbarn. Das Streufeld ist daher hier wiederum so geringfügig, daß es sogar unter die *van der Waalsschen* Kräfte herabsinkt, obwohl doch sämtliche Ionen frei zugänglich in der Grenzfläche stehen. Schon an einer Einzelkette abwechselnd positiver und negativer Ionen, wie sie sich z. B. im Steinsalzgitter längs der Würfelkante findet, ist die Energie für solch seitliche Anlagerung auf fast  $1/10$  abgesunken. Ihr steiler Absturz mit der Entfernung (Bild 4 „Kette“) macht deutlich, daß hier die *Coulomb*-Kräfte den Charakter von Nahkräften annehmen. Man glaubte früher aus dem langsamen Abfall des Feldes der Einzelladung mit  $1/r$  schließen zu sollen, daß elektrische Felder stets weit reichen; dies war einer der Gründe, aus denen man so lange glaubte, daß elektrische Kräfte bei chemischen Vorgängen nicht im Spiel seien.

Die Geringfügigkeit des Außenfeldes abgeschlossener Ketten und Netzebenen wird maßgebend bei der Gestaltentwicklung wachsender Kristalle. Sie hat zur Folge, daß neu heranzuführende Atome mit weit mehr Energiegewinn an den mit starken Streufeldern versehenen Enden abgebrochener Atomketten angelagert werden, als mitten auf geschlossenen Netzebenen, daß also lieber unvollständige Netzebenen abgeschlossen als neue angelegt werden. So versteht sich die Neigung kristallinen Materials, bestimmte Ebenen seiner inneren Ordnung als äußere Grenzflächen auftreten zu lassen.

Diese Phänomene gehören dem chemischen und dem physikalischen Bereich in ganz gleichem Maße an. Ob die Bausteine eines solch wachsenden Kristallgitters aus dem eben erst zusammengetretenen Gemisch zweier Reagentien ausfallen, oder ob sie aus der allmählich eingeeengten Lösung, der allmählich abkühlenden Schmelze eines einheitlichen Materials an das Gitter herantreten, – die Bedingungen, die sie dort für ihre Anlagerungen finden, sind die gleichen, obwohl das Ausfallen als chemischer, das Erstarren als physikalischer Vorgang gilt. Der Kern der Er-

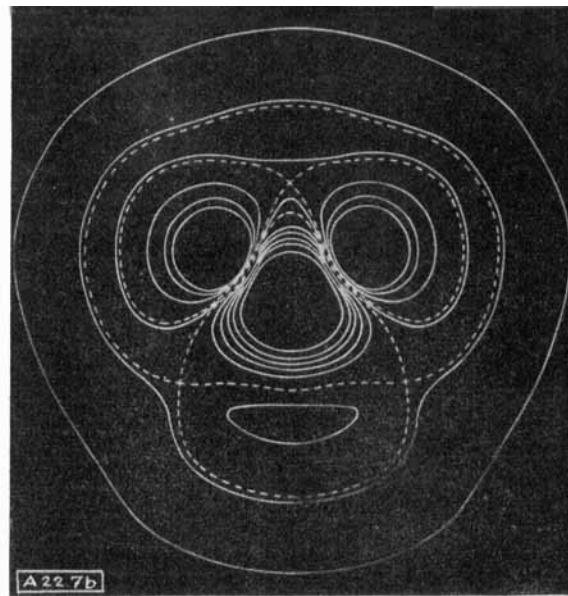


Bild 7b  
Potentialverteilung im Punktladungsmodell des Restes  $[\text{SO}_3]^{2-}$

scheinungen bei der Bildung der Kristallgestalten ist, daß hier atomistische Einzelvorgänge einmal die Gestalt großer sichtbarer und greifbarer Körper bestimmen, statt sich auf die unsichtbare Welt der Einzelmolekeln zu beschränken. Wir berühren diese Äußerung der Bindekräfte in der äußeren Gestalt der Körper nur kurz, da sie erst vor kurzem hier besprochen wurde<sup>5)</sup> und betonen abschließend noch einmal den Umfang der Erscheinungen, in denen sich ihr Einfluß auf den inneren Zusammenhalt der Körper zeigt.

8. Am augenfälligsten äußert er sich in dem schon angeführten Umschlag der Flüchtigkeit in der Reihe der Halogenide. Wir führen ihn darauf zurück, daß die mit steigender Wertigkeit der einen Atomart A wachsende Zahl der Atome B allmählich die A-Atome einzeln völlig einhüllt, so daß jedes der B-Atome nur noch einem A zugehört, statt die koordinative Brücke zwischen mehreren zu bilden. Dieser Gedanke hat sich bewährt. Er wurde in den Röntgenstrukturbestimmungen der Atomlagen bestätigt

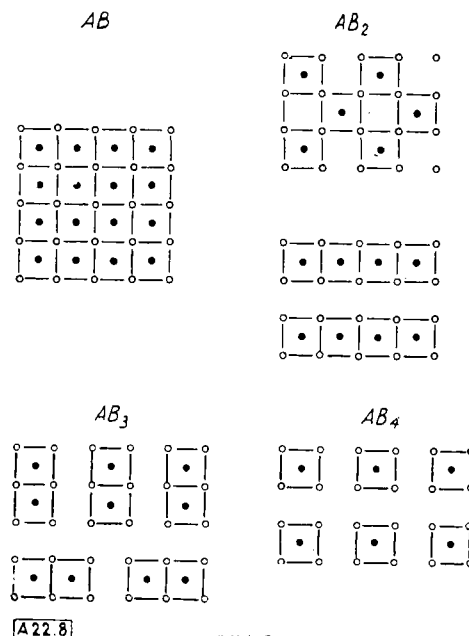
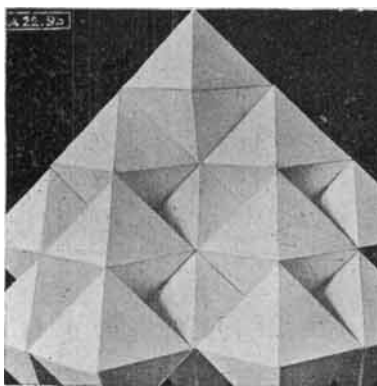


Bild 8

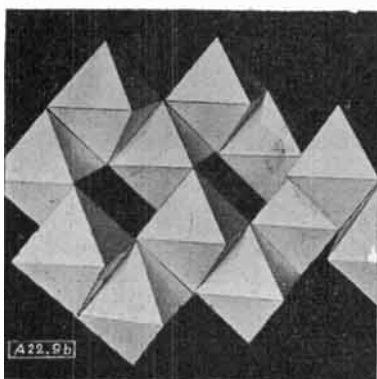
Ebenes Schema der schrittweisen Auflösung der koordinativen Verknüpfung im Gitter, des Übergangs vom reinen Koordinations- zum Molekel-Gitter, AB: reines Koordinationsgitter,  $\text{AB}_2$ : kreuzweise Verknüpfung (oben), Schichtgitter (unten),  $\text{AB}_3$ : Doppelmolekeln,  $\text{AB}_4$ : Einzelmolekeln

und zeigt auch die Zwischenstufen der betrachteten Auflösung der koordinativen Bindung. Man übersieht den Übergang am besten, wenn man die Koordinationszahl der A-Atome festhält, also etwa Körper mit tetraedrischen oder oktaedrischen zentrierten Gruppen um die A-Atome miteinander vergleicht. Bild 8 gibt

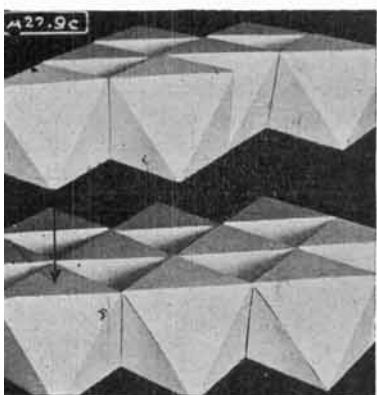
<sup>5)</sup> Vortr. in der Chemisch-Physikalischen Gesellschaft Wien, am 11. Mai 1943: „Gerichtete, chemische Vorgänge (Auf- und Abbau von Kristallen)“, diese Ztschr. 36, 33 [1943].



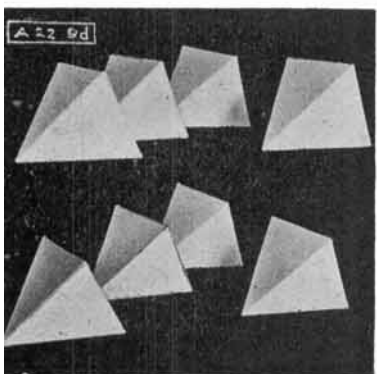
a



b



c



d

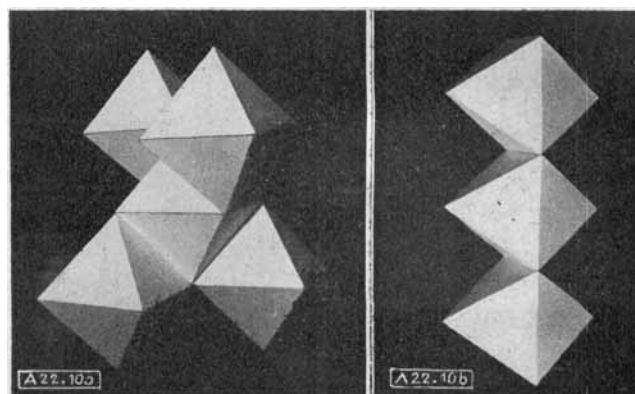
Bild 9  
Die schrittweise Auflösung der koordinativen Verknüpfung im Gitter

Um nun im Raum ebenso zu verfahren, wie vorhin in der Ebene, faßt man zunächst eine Anordnung ins Auge, die den Raum ebenso vollständig ausfüllt, wie dort die aneinanderstoßenden Quadrate die Ebene füllen. Die wichtigste Anordnung dieser Art ist die Ausfüllung mit regulären Oktaedern und Tetraedern (Bild 9a), denn hier bilden die Ecken das von negativen Ionen oft eingenommene kubische Gitter dichtester Packung. Daher ergeben sich bezeichnende Gitter, wenn man in die Mitte ausgewählter Oktaeder oder Tetraeder dieser Figur positive Ionen setzt.

das zunächst, um einen klaren Überblick zu gewinnen, in einem auf eine Ebene eingeschränkten Schema: jedes A-Atom ist von 4 B-Atomen umgeben. Der Übersichtlichkeit halber wird die Anordnung der B-Atome festgehalten (was dem häufigen Vorkommen der dichtesten Packung der negativen A-tome im Raum entspricht) und das Zahlenverhältnis dadurch geändert, daß man planmäßig A-Atome herausnimmt. Geht man vom geschlossenen koordinativen Gitter AB zu  $AB_2$ , nimmt also die Hälfte der A weg, so erhält man entweder eine kreuzweise, nach überall durchlaufende koordinative Verknüpfung (oben) — oder bei Fortnahme ganzer Reihen die Trennung in einer Richtung (unten), das Urbild der Faser- und Schichtgitter des Raumes die die charakteristische Auflösung als leichte Spaltbarkeit längs einer oder zwei Raumrichtungen zeigen. Der nächste Auflösungsschritt führt bei  $AB_3$  zu Doppelmolekeln — der Verdampfung von  $AlCl_3$  als  $Al_2Cl_6$  entsprechend — der letzte zur unmittelbaren Flüchtigkeit der Einzelmolekeln  $AB_4$ , dies schon oben betrachtet wurde.

Um die räumlichen Zusammenhangsverhältnisse in wirklichen Gittern zu veranschaulichen, stellt man die zentrierten Gruppen einfach durch Polyeder dar. Sie bedeuten natürlich eine ebenso grobe Schematisierung wie das Sechseck-Symbol der organischen Chemie und verlangen ebenso wie dort von der Phantasie, daß sie an jeder Ecke des geometrischen Gebildes ein ausge dehntes Atom sitzen sieht. Außerdem ist aber hier noch im Zentrum die stark wirkende Ladung des Komplexkerns zu denken.

Besetzt man alle Oktaeder, so gebraucht man eben so viele positive Atome wie negative vorhanden sind, hat also eine Verbindung AB und zwar das Steinsalz. Besetzt man die Hälfte aller Oktaeder, so ist die Verbindung  $AB_2$ , zeigt also beginnende Auflösung.



a

Bild 10

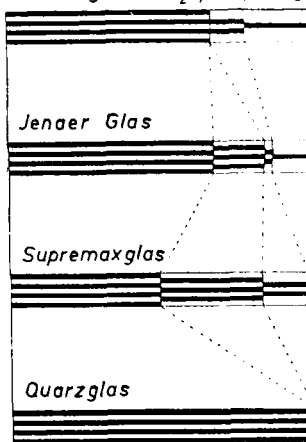
b

Verknüpfung der Oktaeder  $[TiO_6]$ ; a) in Anatas, b) in Rutil.

Ein Beispiel kreuzweiser Verknüpfung (wie Bild 8b oben) ist Anatas  $TiO_2$  (Bild 9b). Jedes Oktaeder teilt nur noch an der Hälfte seiner Kanten beide Eckatome mit einem Nachbaroktaeder — etwa unten rechts und links, oben vorn und hinten (Bild 10a) sodaß die Verknüpfung einem System einander senkrecht überkreuzender horizontaler Balken ähnelt. Eine Auswahl der besetzten Oktaeder nach zusammenhängenden Schichten andererseits (analog zu Bild 8b unten) führt zu einem Schichtgitter des  $CdJ_2$  (Bild 9c). Schließlich veranschaulicht Bild 9d die völlige Auflösung zu Molekeln an einer Auswahl von Tetraedern aus Bild 9a, dem Gitter des  $SnJ_4$ .

9. Die koordinativen Bindungen lösen sich in diesen Reihen dadurch, daß man die Anzahl der B-Atome gegenüber den A-Atomen steigert. Statt dies durch Steigern der Wertigkeit von A zu bewirken, kann man die B auch als Partner anderer Atome A' einführen, die elektrostatisch weniger wirksam sind als die A und ihnen die B zur Bildung zentrierter Gruppen überlassen. Das geschieht bei den Silikaten. Ausgangspunkt ist die reine Kieselsäure. Darin bildet das Si, wie etwa die reguläre Form  $\alpha$ -Cristobalit (Bild 11a) zeigt,  $SiO_4$ -Tetraeder um sich. Sie sind hier, beim Atomverhältnis  $SiO_2$ , noch völlig miteinander verkettet, jeder der Sauerstoffe gehört zwei Tetraedern an. Das löst sich stufenweise, wenn man in Form der Oxyde von Elementen, die elektrostatisch weniger wirksam sind als  $Si^{4+}$ , mehr Sauerstoff zufügt. Entfallen auf 2 Si 5 Sauerstoffe, so ist die Auflösung zu Schichten  $Si_2O_5$  (Bild 11b), entfallen sogar 6 darauf, die zu Ketten  $SiO_3$  (Bild 11c) möglich, — der Aufspaltung des inneren Zusammenhalts zum Gefüge des Glimmer und der Asbeste entsprechend. Welch reiches Erscheinungsgebiet allein der Verknüpfung von Schichten wie  $Si_2O_5$  vor Allem in der Chemie der Tone zukommt, brauche ich hier nicht auszuführen.

Normalglas ( $Na_2O, CaO, 6SiO_2$ )



A 22.12

Bild 12

Zusammensetzung typischer Gläser

Während sich die Auflösung im geordneten kristallinen Material in solch bezeichnender Anisotropie der Festigkeitseigenschaften äußert, nimmt sie bei ungeordneter Verknüpfung der Komplexe, bei Gläsern (Bild 11d) die Form erleichteter thermischer Verschieblichkeit an. Wir erhalten, wiederum vom reinen  $SiO_2$  ausgehend, an Stelle des Quarzglases immer leichter erweichende Gläser, je mehr wir die koordinativen Bindungen durch Einführung der Oxyde niederwertiger, elektrostatisch schwach wirkender Atome auflösen. Bild 12 erinnert an die Verteilung der



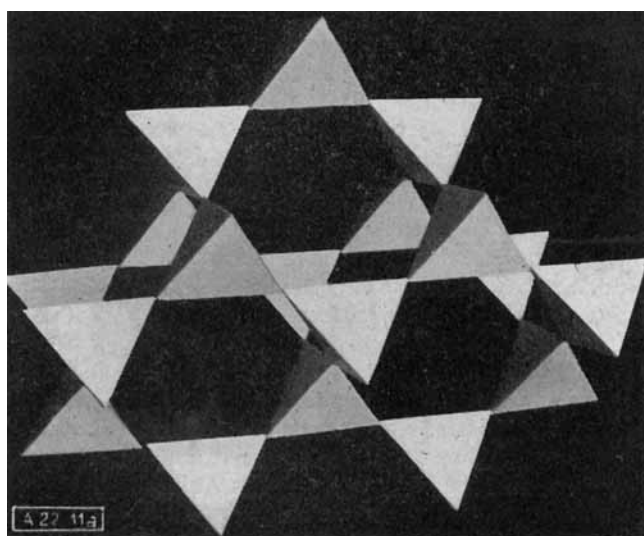


Bild 11 a

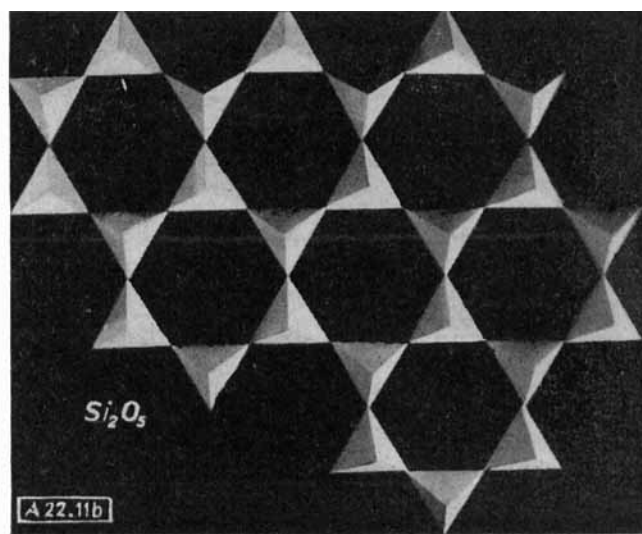


Bild 11 b

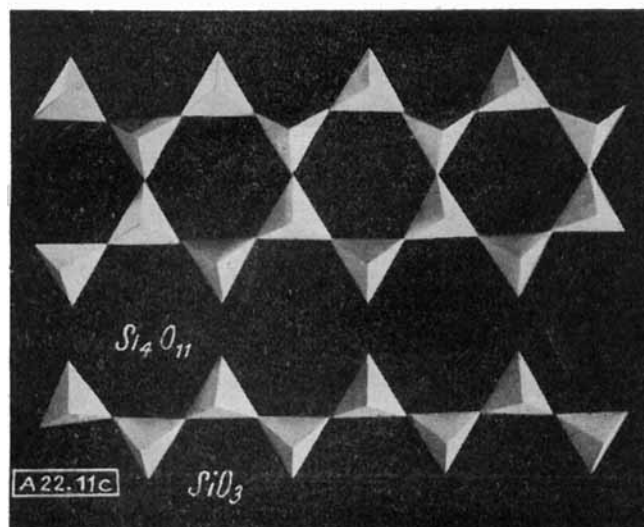


Bild 11 c

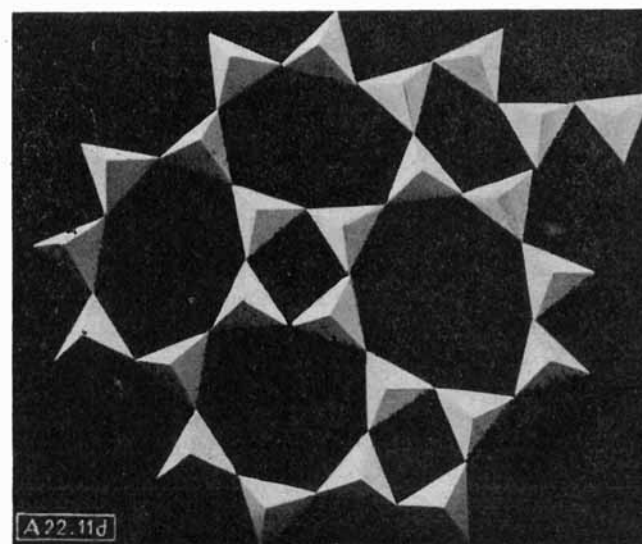


Bild 11 d

Auflösung der koordinativen Verknüpfung von  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern. a) räumliche Verkettung (Cristobalit), b) ebene Verkettung (Netz aus Blattspaltern), c) gerade Ketten (aus Faserspaltern), d) ebenes Schema eines Glases

Wertigkeit unter den positiven Atomen typischer Gläser – vom rein durch das vierwertige  $\text{Si}^{4+}$  zusammengehaltenen Quarzglas über die noch immer schwer schmelzbaren Gläser mit  $\text{Al}^{3+}$  und  $\text{B}^{3+}$  bis etwa zu einem typischen, leicht erweichenden Kalk-Natronglas, mit verbreiteten Bindungen durch die elektrostatisch schwachen  $\text{Ca}^{2+}$ - und  $\text{Na}^{+}$ - Ionen.

#### IV. Das Atom als innerlich bewegtes System

1. Wir betrachten nunmehr die Grundfrage noch einmal von unten auf. Um mit Sicherheit die Art der Kräfte zu erkennen, die bei den Atombindungen im Spiel sind, gehe man von einem einwandfrei bestimmten und ganz durchsichtigen Zustand des Systems aus: es sei völlig in seine Bestandteile, Kerne und Elektronen aufgelöst. Diese seien soweit auseinander gebracht, daß praktisch die gesamte Trennungsarbeit geleistet ist (also praktisch in „unendliche Entfernung“ voneinander), und dort in Ruhe hingelegt. Im einfachsten Fall, beim Auflösen des H-Atoms, liegen also ein Kern und ein Elektron in einer gegen die Abstände im Atom großen Entfernung. Auch die Molekeln, die zu betrachten sind, seien zunächst in einzelne Elektronen und Kerne aufgetrennt. Die Systeme enthalten in diesem aufgelösten Zustand keine kinetische Energie. Sie entsprechen vielmehr im Vergleich mit dem fertigen Atom oder der Molekel einer gespannten Feder – positive Kerne und negative Elektronen sind, ihrer Anziehung entgegen, weit auseinander gerückt. Reine Energie der Lage, reine potentielle Energie ist gegeben.

Aus ihr wird, das ist der erste wichtige Punkt, alles gewonnen, was an Energie frei wird, wenn die Bestandteile zu geschlossenen Systemen, zu Atomen oder Molekeln zusammentreten. Alle Bindeenergie geht aus dieser Lagenenergie der getrennt aneinander

gegenüberstehenden Ladungen hervor.

Die Verhältnisse verwickeln sich freilich beim Zusammenbau, denn die Massen bleiben dabei nicht in Ruhe. Um nämlich zu einem dauernd bestandfähigen System zu kommen, muß man durch Bewegung seiner Teile für Trägheitswirkungen (Zentrifugalkräfte) sorgen, die sein völliges Zusammenstürzen verhindern. Man muß also einen Teil der beim Annähern frei werdenden Lagenenergie in kinetische verwandeln. Wie groß dieser Anteil ist, wird nach einem Satz der klassischen Dynamik von der Form des zwischen den Bestandteilen geltenden Kraftgesetzes bestimmt – für elektrische Kräfte ist es die Hälfte<sup>6)</sup>. Nur die andere Hälfte der von den elektrischen Anziehungen geleisteten Arbeit kann also frei, als „Bildungswärme“ des Systems, nach außen abgegeben werden. Das gilt ganz allgemein, ob nun die Ladungen als Punkte zusammengehalten oder wellenmechanisch verteilt behandelt werden. Auch für jedes verwickelte System, sei es nun ein elektronenreiches Atom oder ein mehrkerniges System, eine Molekel oder ein Gitter, gilt, daß es ebenso viel kinetische Energie enthält, wie als Bindeenergie nach außen abgegeben wurde.

Vor jeder Einzelfrage über gebundene Systeme stehen also diese beiden grundlegenden Einsichten von der Herkunft aller Energien aus der Wechselwirkung der Ladungen und von der bestimmten Verteilung der beim Zusammenrücken dieser Teile gewonnenen

<sup>6)</sup> Für den einfachen Fall der Kreisbewegung einer einzelnen Ladung überblickt man das elementar: die beim Heranrücken der Ladungen  $e_1$  und  $e_2$  auf einen Abstand  $a$  gewonnene Arbeit ist  $\frac{e_1 e_2}{a}$ ; aus dem Gleichgewicht der „Zentrifugalkraft“  $\frac{mv^2}{a}$  mit der Coulombschen Anziehung  $\frac{e_1 e_2}{a^2}$  folgt andererseits für die kinetische Energie:  $\frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2} \frac{e_1 e_2}{a}$ . Sie beansprucht also die Hälfte der gewonnenen Arbeit.

Energie in einen im Inneren des Systems verbleibenden kinetischen und einen nach außen hin als Bindungsenergie sichtbar werdenden Anteil. Der erstere Anteil wird auch als „Nullpunktsenergie“ bezeichnet, da auch am absoluten Nullpunkt, wenn alle als Wärme austauschbare Energie dem System genommen ist, die Elektronenbewegung in den Atomen nicht erlischt. Es zeigt sich, daß nicht nur die Elektronenbewegung der Elektronen um den Kern, sondern auch Schwingung und Rotation der ganzen Atome solche am absoluten Nullpunkt verbleibenden Anteile besitzen.

2. Vergleicht man nun, um zur Frage der chemischen Bindung zu kommen, ein Atom und eine einfache Molekel, etwa He und  $H_2$ , so wird im ersteren Falle aus zwei Elektronen und einem Kern, im zweiten aus zwei Elektronen und zwei Kernen ein geschlossenes, innerlich bewegtes System gebaut. Ein grundsätzlicher Unterschied der Vorgänge und der an ihnen beteiligten Kräfte ist nicht anzunehmen. Welcher Anteil der Energie soll nun aber im zweiten Fall als Beitrag der „chemischen Bindung“ in der Molekel gelten? — Man hat, um das zu erfahren, in zwei Schritten aufzubauen, zunächst die beiden H-Atome, also zwei Systeme mit Kern und bewegter Elektronenhülle zu bilden, dann aus ihnen das Gesamtgebilde zusammenzusetzen. Nur der zweite Teil des Vorgangs gilt als chemisch. Es liegt aber zu Tage, daß er nicht von anderer Natur ist als der erste. Er ist uns nur seit viel längerer Zeit vertraut, — die Bindung ganzer Atome aneinander ist viel zugänglicher gewesen als der Zusammenbau des einzelnen Atoms.

Im Grunde ist also das Problem der Atombindung dasselbe wie das des Atombaus.

3. Im Allgemeinen ist keines von beiden einfach zu überblicken; es handelt sich immer um die Wechselwirkungen zwischen mannigfaltig verteilten und bewegten Einzelladungen. Man vermag daher im Atombau nur selten streng zu rechnen, sondern ist da, wo allgemeine Sätze nicht ausreichen, auf Näherungen angewiesen. Auch in der rechnerischen Behandlung der Bindung nähert man stets von einfacheren Einzelfällen her an. Unter ihnen aber zeichneten sich von vornherein die chemischen Vorgänge ab, in denen sich nicht die Trennung neutraler, sondern geladener Atome ereignet; die Reaktionen der Verbindungen, die als Basen, Säuren und Salze Ionen abgeben, als Komplexbildner fremde Ionen heranziehen. Hier, wo die Elektronen nicht den Kernladungen entsprechend verteilt sind, sondern Atome mit Elektronenüberschuß (negative Ionen) und solche mit Elektronenmangel (positive Ionen) die Steine des chemischen Wechselspiels bilden, liegt als natürlicher Weg der Näherung für die Bindekräfte die elektrostatische Wechselwirkung der Ionenladungen völlig durchsichtig zu Tage. So umfassend sich dieses Gebiet der heteropolaren Verbindungen bereits zeigte, ist doch von Anfang an betont worden<sup>7)</sup>, daß es ebenfalls nur eine Näherung bedeutet.

Wir hoben eben hervor, daß in die Energiebilanz bei der Bindung stets auch kinetische Anteile eingreifen. Auch in den Ionen muß sich bei der Bindung die innere Bewegung ändern. Es ist ein glücklicher, für die Klärung der Grundbegriffe sehr vorteilhaft gewesener Umstand, daß man davon bei vielen Vorgängen so weit absehen, die Ionen wie unveränderliche Bausteine behandeln kann. Das ausgesprochene Gegenspiel dazu, das die volle Beachtung der inneren Bewegung fordert, ist die streng homöopolare Bindung.

Fassen wir deren reinen Fall, die Bindung zweier völlig gleichartiger Atome, ins Auge, wie sie in  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $Cl_2$  vorliegt, so sind die beiden Partner eines solchen Paares in völlig gleicher Lage, — in keiner Eigenschaft zeigt sich das mindeste Anzeichen für eine Verschiedenheit zwischen ihnen. Man darf insbesondere auch nicht den Rest einer polaren Verschiedenheit zwischen ihnen annehmen, wie noch *Helmholtz* und seine unmittelbaren Nachfolger taten — das völlige Fehlen eines Dipol-Moments schließt diese Annahme aus. Natürlich wäre es übereilt, deshalb anzunehmen, die Bindung sei nicht elektrostatischer Natur. Auch das Einzelatom, dem jeder Dipol fehlt, wie etwa Argon, hält ja elektrostatisch — vermöge der Anziehung von Kern und Elektronen — zusammen.

4. Hier verwirrt aber vielfach ein nicht folgerichtiger Sprachgebrauch. Manche nämlich glauben, dann nicht mehr von Elektrostatik reden zu dürfen, wenn die beteiligten Ladungen bewegt

sind. Wir erinnern also daran, daß man im genauen Sprachgebrauch der Physik unter elektrostatischen Kräften diejenigen versteht, die schon an ruhenden Ladungen erscheinen. Sie beherrschen auch das Verhalten langsam bewegter Ladungen, denn ihr Gegenstück, die elektrodynamischen (magnetischen) Kräfte, die nur an bewegten Ladungen erscheinen, sind durch das Verhältnis  $\frac{v}{c}$ , von deren Geschwindigkeit zur Lichtgeschwindigkeit bestimmt und treten daher bei kleiner Teilchengeschwindigkeit gegenüber den elektrostatischen ganz zurück. So setzen auch die *Schrödinger*-Gleichungen des Atombaus die potentielle Energie zunächst ganz elektrostatisch an. Auf der anderen Seite ist aber die Tatsache der Bewegung von ganz entscheidender Bedeutung, denn nur vermöge der Bewegung äußern sich die Trägheitswirkungen (Zentrifugalkräfte), die das Zusammenstürzen der Ladungen verhindern. Da das *Coulombsche* Gesetz der Elektrostatik vermöge seiner Analogie zum *Newtonschen* Gesetz mit dem Planetenmodell zum ersten Mal ein geschlossenes Atommodell ergab, in dem nur bekannte Gesetze, Elektrostatik und Trägheitswirkungen der bewegten Mengen, zusammenwirkten, darf man das Verhältnis mit gutem Grunde schlagwortartig so kennzeichnen, daß ein rein elektrostatisches Atommodell überhaupt erst besteht, seit man sich entschloß, das Atominnere nicht als statisch, sondern als innerlich bewegt gelten zu lassen. Dies Wechselspiel von Elektrostatik und Trägheitswirkungen heherrscht auch heute noch die Lage.

Es tritt dort klar zu Tage, wo man die Atomkörper nicht mehr als abgeschlossene Einheiten einander gegenüberstellen kann, also am Bau des Einzelatoms und der homöopolaren Bindung.

5. In aller Reinheit besteht diese nur zwischen gleichartigen Atomen. Wir betonen das, indem wir uns vor Augen führen, daß selbst jener klassische Fall, der einst über das Schicksal der *Berzelius*schen Theorie entschied, nicht ohne polaren Anteil ist: es zeigen sich elektrische Momente, wenn man in Methan den Wasserstoff schrittweise durch Chlor ersetzt (Bild 13). Anfang und Ende

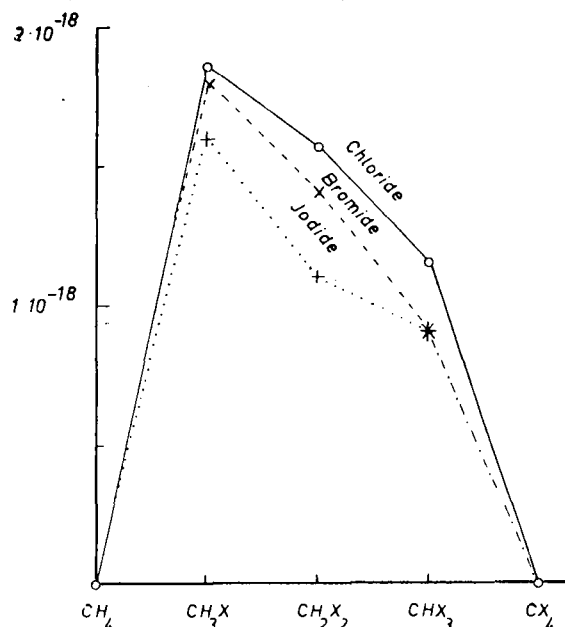


Bild 13  
Elektrische Momente beim Austausch von Wasserstoff gegen Halogene in Methan

dieser Reihe,  $CH_4$  und  $CCl_4$ , besitzen kein Moment, aber das rührt augenscheinlich daher, daß der Ladungsschwerpunkt der vier gleichen Atome, die den Kohlenstoff hier umgeben, mit dessen entgegengesetzter Ladung zusammenfällt. Sobald nämlich diese Symmetrie gestört wird, sobald ein oder zwei Außenatome durch ein anderes ersetzt werden, verrät sich die ungleichförmige Verteilung der Ladungen im Auftreten eines Momentes. Man könnte vermuten, diese Polarität hänge einzig am Eintreten des Chlors, dessen negativierendes Verhalten ja nie ganz vergessen worden war. Daher ist wichtig, daß man hier bei reinen Kohlenwasserstoffen bleiben kann: auch Toluol zeigt ein endliches Moment obwohl Benzol selbst keines besitzt. Kombination solcher Beobachtungen zeigt, daß selbst den einfachen CH-Bindungen elektrische Momente zukommen.

<sup>7)</sup> Ann. Physik 49, 229 [1916].

Noch tiefer geht die Beobachtung der Schwingung der Atomkörper innerhalb der Molekel im Ultrarot oder Raman-Effekt, denn sie weist unmittelbar die ungleiche Ladungsverteilung selbst innerhalb symmetrischer Anordnungen nach: Auch wenn in der Ruhe, wie wir eben schilderten, die elektrischen Schwerpunkte zusammenfallen, so daß die statische Methode versagt, können die Atome doch um diese Ruhelage gegeneinanderschwingen und die Frequenz, mit der sie es tun, äußert sich in der Absorption elektromagnetischer Wellen. So verrät nun auch  $\text{CH}_4$  unmittelbar daß seine Atome hier nicht als neutrale Körper behandelt werden dürfen, auch die  $\text{CH}$ -Bindung ist optisch aktiv, äußert also ein elektrisches Moment. Nur in der Ruhe heben, vermöge der Symmetrie, die vier elektrischen Momente einander nach außen hin auf.

Man kann alle diese Erfahrungen über elektrische Erscheinungen an Molekeln dahin zusammenfassen, daß Bindungen, denen jedes Anzeichen von Polarität fehlt, nur da existieren, wo streng gleichartige Atome einander gegenüberstehen.

6. Das klassische Beispiel zweier gleicher bewegter Systeme, die aufeinander einwirken, ist das Paar schwingender Pendel, die man durch eine leichte Feder verknüpft hat (Bild 14). Es ist geläufig, daß hier die Bewegungen einander beeinflussen: zwei Pendel, die auf gleiche Schwingungszahl eingestellt werden, zeigen nach dem Einhängen der Feder, nach der Koppelung, die Möglichkeit, in zwei verschiedenen Frequenzen zu schwingen. Zwei einfache Schwingungsbewegungen sind nämlich jetzt möglich: die Pendel schwingen gegensinnig („antimetrisch“ Bild 14a) oder gleichsinnig („symmetrisch“ Bild 14b) und man sieht leicht ein, daß sie dabei verschiedene Schwingungszahl zeigen müssen.

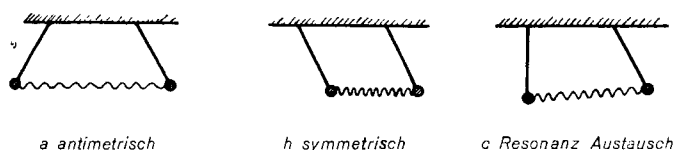


Bild 14  
Schwingung zweier mittels einer Feder verbundenen Pendel

Im zweiten Fall nämlich wird die verbindende Feder gar nicht beansprucht, sie wird ohne Änderung ihrer Länge von den bewegten Pendeln hin und her getragen – so ist die Frequenz der symmetrischen Bewegung  $\nu_s$  allein von der Pendellänge bestimmt und dieselbe wie am freien Einzelpendel. Im ersten Fall hingegen wird die Feder gedehnt und gestaucht und da ihre Mitte ruht, benimmt sich das Einzelpendel so, als sei es mittels der halben Feder an einen festen Punkt geknüpft, als habe man zur Schwerkraft noch eine elastische Bindung an die Ruhelage gefügt. Die Schwingungszahl ist also heraufgegangen. Es gilt für die antimetrische Bewegung  $\nu_a > \nu_s$ .

Aus diesen beiden reinen Bewegungsformen kann man nun alles aufbauen, was an Bewegungen in diesem System möglich ist. Die Unterschiede beruhen allein auf der Stärke, mit der die beiden reinen Bewegungen beteiligt sind. Sind sie gleich stark, so ergibt sich der am besten bekannte Fall dieser Erscheinung: die Resonanz oder der vollständige Energieaustausch zwischen den beiden Pendeln. Für das Einzelpendel bedeutet nämlich die Teilnahme an zwei gleich starken Bewegungen verschiedener Frequenz, daß die Beiden einander abwechselnd unterstützen und vernichten: es kommt zu An- und Abschwellen der Bewegung, zu einer Schwebung (wie beim Zusammenwirken der Töne aus zwei ein wenig gegeneinander verstimmtten Stimmgabeln). Ihre Frequenz ist, wie gleich angemerkt sein mag, gleich der halben Differenz der beiden reinen Bewegungen:  $\nu_{\text{schw}} = \frac{1}{2} (\nu_a - \nu_s)$ .

Die Schwebungen in den beiden Pendeln wechseln miteinander ab. Das folgt schon daraus, daß das System der beiden Pendel abgeschlossen ist. Seine Gesamtenergie muß also erhalten bleiben: wenn eines gerade ruht, muß das andere sie ganz aufgenommen haben, in stärkster Bewegung sein. Die beiden wechseln mit den Schwebungen ab, wie eine Aufnahme ihrer Bewegungen (Bild 15) vor Augen führt. Es findet ein vollständiger Austausch der Energie zwischen ihnen statt. Man leitet diese Bewegungsart deshalb sehr einfach dadurch ein, daß man ein Pendel allein anstößt (Bild 14c). Das zweite nimmt dann diese Energie allmählich auf –

es zeigt Resonanz. So gewohnt dieser Vorgang ist, bedeutet er doch, wie wir sahen, nicht das Einfachste, was am System möglich ist, – er besteht bereits in einer Überlagerung zweier reiner Bewegungszustände,



Erstes Pendel



Zweites Pendel

7. Schon die Betrachtung dieses einfachsten Beispiels erforderte eine gewisse Aufmerksamkeit. Man mußte z. B. klar auseinander halten, daß von zwei „Paaren“ die Rede ist – einmal dem Paar

der aufeinander wirkenden („gekoppelten“) Systeme (Pendel), dann dem Paar der an ihnen auftretenden Schwingungen. Daher findet man in älteren Darstellungen, auch in Lehrbüchern, öfters Irrtümer – selbst in so einfachen Punkten wie den Angaben der Frequenzen. Auch weiterhin beanspruchen die Betrachtungen eine gewisse Sorgfalt in der Vorstellung. Mathematische Operationen sind hingegen für die grundsätzliche Überlegung nicht wesentlich.

Das Pendelpaar ist das geläufigste Beispiel einer großen Klasse von Erscheinungen. Gekoppelte Schwingungen, Verstimmung und Energiewanderung zwischen verschiedenen Freiheitsgraden finden sich sowohl in den verschiedenartigsten mechanischen Formen wie an elektrischen Schwingungskreisen.

Für die uns beschäftigende Aufgabe der Bindung fehlt es dabei bisher freilich am Hauptpunkt. Von Frequenzen und Energieaustausch ist die Rede, wie aber steht es mit Kräften? Hat man je davon gehört, daß zwei schwingende Pendel einander vermöge ihrer inneren Bewegung anziehen oder abstießen? Daran denkt in der Tat niemand, es scheint ganz fern zu liegen. Da nun die quantenmechanische Behandlung des analogen Atomvorgangs solche Kräfte ergibt, ist die Ansicht entstanden und weit verbreitet, es handle sich um ein spezifisches Ergebnis der Quantentheorie. Die homöopolare Bindung sei, lautet eine oft gebrauchte Wendung, ein „typisch quantenmechanischer Effekt“. Hier „versage“ die klassische Physik. Sie kenne, wird versichert, derartige Kräfte nicht.

Wir müssen das als Irrtum ansehen. Er geht zu einem Teil darauf zurück, daß die klassischen Vorgänge, wie wir schon sahen, begrifflich genau gehandhabt werden müssen. Allzu frühes Übergehen in rein mathematische Behandlung und eine damit verknüpfte Unsicherheit in den Begriffen hat, wie es schon früher immer wieder zu Verwechslungen zwischen den vorkommenden Frequenzen Anlaß gab, hier dazu geführt, daß die Unvollständigkeit der mechanischen Betrachtung unbeachtet blieb. Ohne Zweifel hat aber auch die alte Gewohnheit, in der chemischen Bindung etwas Eigenes, den bekannten physikalischen Kräften Fremdes zu sehen, ihre Rolle dabei gespielt. Es wird gern betont, daß diese Eigenart erst in einer ganz neuartigen Betrachtungsweise, eben der quantenmechanischen, ihre Deutung finde. Nun kann man in der Tat in der homöopolaren Molekel so wenig ohne Quantenmechanik auskommen, wie im Atom. Das hängt an den oben bezeichneten Umständen. Die Quantenmechanik wird aber in beiden Fällen beherrscht von der Elektrostatik; selbstverständlich setzt man die *Schrödinger*-Gleichung in beiden Fällen mit der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen den Teilchen an. Aus ihr stammen demnach auch die homöopolaren Bindekräfte. Sie können durchaus nicht, wie man oft hört, den elektrostatischen Kräften von vornherein als etwas Andersartiges gegenübergestellt werden. Man findet aber diese Ansicht heute sogar schon in elementaren Darstellungen, auch in chemischen Anfängerlehrbüchern, wiedergegeben. Die heutige grundsätzliche Besprechung über chemische Kräfte gibt Gelegenheit, einmal hervorzuheben, daß es sich um eine Konsequenz der klassischen Dynamik handelt. Auch an richtig gewählten einfachen mechanischen und elektromagnetischen Systemen sind diese Kräfte zu beobachten.

8. Die Pendel allerdings, (die auch in der Einleitung quantenmechanischer Darstellungen stets als das Beispiel aus der klassischen Physik gebraucht werden), sind grundsätzlich für diese Frage

nicht zu brauchen. Der Einfluß der Teilnehmer aufeinander entsteht bei ihnen durch die Einführung eines den beiden Partnern fremden Organs, der Kopplungsfeder. Es ist, als wolle man im chemischen Vorgang die Bindung dadurch erzeugen, daß man je Mol ein Grammäquivalent Valenzstriche in das Reaktionsgemisch einführt. Was man braucht, sind Wechselwirkungen, die sich aus den Partnern selbst bei ihrer Annäherung entwickeln. (Oder in mehr theoretisch-physikalischer Sprache: die Gesamtenergie muß Funktion des Abstandes sein, damit von einer eindeutigen Änderung der Energie beim Annähern, also von einer bestimmten Bindeenergie die Rede sein kann. Soweit diese Funktion stetig ist, kann dann auch von einer bestimmten Ableitung der Energie nach der Lage, von einer Kraft, gesprochen werden). Diese Eigenschaft muß auch ein mechanisches Modell besitzen, wenn an ihm untersucht werden soll, ob derartige Kräfte im Bereich der klassischen Gesetze auftreten. Die Pendel mit der eingehängten Feder genügen dem nicht. (Daher ist auch die beim Koppeln aufzuwendende Energie bei ihnen nicht eindeutig festgelegt: je nach der im Augenblick des Einhängens vorliegenden Schwingungsphase, nach dem augenblicklichen Abstand der beiden Pendel hat man die Feder verschieden stark zu spannen, gibt ihr also verschiedene Energiemengen mit ins System.)

Die Beispiele mechanisch schwingender Systeme andererseits, die mit wachsender Annäherung immer stärker aufeinander einwirken, sind selten und wenig bekannt. Die Kräfte zwischen pulsierenden Kugeln in Wasser z. B., die „hydrodynamischen Fernkräfte“ (von Bjerknes<sup>9)</sup>), sind fast vergessen, seit man sich nicht mehr für die mechanischen Äthertheorien interessiert, um deretwillen man sie früher vor allem studierte – die Kräfte zwischen tönenden Systemen in Luft sind sehr klein, eine kaum bekannte akustische Spezialerscheinung. Beide sind Äußerungen des Prinzips, auf das es uns ankommt. In beiden ergeben sich darum auch, wie später in der Wellenmechanik, anziehende oder abstoßende Kräfte, je nachdem die Partner gleich- oder gegensinnig schwingen. Die Kräfte sind aber nicht ohne weiteres elementar einzusehen.

9. Weit geeigneter für diese Absicht sind elektrodynamische Beispiele. Zwei gleichartige Schwingungskreise etwa, die man mittels ihrer Spulen koppelt, (Bild 16), sind in ihrem Verhalten ebenso durchsichtig wie ein Paar von Pendeln. Sie entsprechen aber wirk-

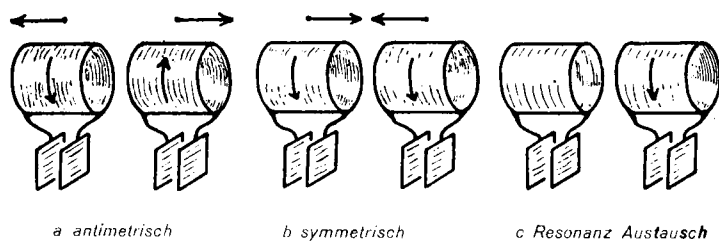


Bild 16  
Gegenseitige Beeinflussung zweier Schwingungskreise

lich der vorliegenden Aufgabe, denn hier läßt sich wirklich verfolgen, wie mit wachsender Annäherung die gegenseitige Einwirkung zunimmt, wie mit ihr nicht nur die Frequenz, sondern auch die Energie des schwingenden Gesamtsystems sich ändert, eine Bindung oder Abstoßung sich äußert. Zugleich sieht man diese Anziehung oder Abstoßung nach bekannten Gesetzen der Elementarphysik ein.

Die zwei reinen harmonischen Schwingungen bestehen wieder, wie bei den Pendeln, in gleichsinniger oder gegensinniger Bewegung. Die Nähe einer gleichsinnig durchströmten Spule wirkt auf jede Spule so, als habe man sie selbst verlängert – wie eine Erhöhung ihrer Selbstinduktion – die Frequenz geht also herunter. Umgekehrt steht es für gegensinnige Bewegung – die Frequenz geht herauf – man hat also wiederum  $\nu_a > \nu_b$ . Wie im Pendelfall kann wieder alles aus diesen beiden Bewegungen aufgebaut werden. Wieder ergibt sich bei der Überlagerung beider mit gleicher Amplitude der Resonanz – oder Austauschfall. (Er wurde seinerzeit im klassischen Wienschen Sender praktisch ausgenutzt, indem man die Energie aus dem energieverzehrenden Funkenkreis in den schwach gedämpften zweiten Kreis hinüber wandern ließ, der ihn an die Antenne weitergab).

<sup>9)</sup> V. Bjerknes: Vorlesungen über hydrodynamische Fernkräfte nach C. A. Bjerknes' Theorie, Leipzig 1900/02.

Im Augenblick interessieren hier allerdings weder die klassischen Frequenzen noch die mit ihnen verknüpften Austausch-Erscheinungen, sondern etwas, wonach man früher niemals fragte: Die Kräfte zwischen den koppelnden Spulen. Da gleichsinnig gerichtete Ströme einander anziehen, gegensinnige einander abstoßen, sieht man sofort, daß der symmetrische Vorgang Anziehung, der antimetrische Abstoßung bedeutet. Oder, wenn man die Annäherung verfolgt: im gleichsinnigen Vorgang fällt die Frequenz, zugleich wird Arbeit durch Anziehung gewonnen. Die Gesamtenergie nimmt ab. Im gegensinnigen (antimetrischen) Schwingungszustand wird beim Annähern Arbeit durch Abstoßung verzehrt, die Gesamtenergie des Systems nimmt zu, zugleich die Frequenz. Gesamtenergie und Frequenz ändern sich also bei Bewegung der Partner gegeneinander stets im gleichen Sinne. Die Rechnung zeigt, daß die Änderung der Gesamtenergie der Frequenzänderung geradezu proportional ist. Das heißt insbesondere für den uns interessierenden Vorgang: die bei Anziehung freiwerdende Energie, die Binde-Energie, ist der Abnahme der Frequenz proportional, die gegenüber der Frequenz der freien Schwingungskreise eingetreten ist.

Alle diese Züge finden sich bei dem quantenmechanischen Modell für gleiche Atome, etwa für  $H_2$ , wieder. Auch dort betrachtet man die zwei reinen Fälle, verfolgt, wie die Frequenzen sich mit der Annäherung ändern und stellt fest, daß in einem Falle Anziehung, im anderen Abstoßung auftritt. Dort pflegt indes das Auftreten dieser Kräfte als arteigene Leistung der Quantenmechanik angesprochen zu werden. Wenn wir sie nun hier schon im klassisch-physikalischen Vorgang vor uns sehen, könnte man zur Verteidigung des behaupteten prinzipiell quantenmechanischen Charakters vermuten, es handle sich um ein einzelnes Beispiel, bei dem durch ein Zusammentreffen günstiger Umstände gerade eine Ähnlichkeit mit den quantenmechanischen Vorgängen aufträte. Das wäre zu eng. In der Tat beruht die Erscheinung auf Grundsätzen der klassischen Dynamik, die so weit greifen, daß ihnen nicht allein mechanische, sondern auch elektromagnetische Systeme untergeordnet sind.

10. Es ist dabei grundsätzlich wichtig, daß es sich um innerlich bewegte Systeme handelt. Für solche folgen aus den Prinzipien der klassischen Mechanik gewisse allgemeine Sätze, die erlauben, wichtige Züge ihres Verhaltens vorauszusehen, auch wenn sie innerlich beliebig verwickelt sind, ja selbst, wenn man ihre inneren Bewegungen im einzelnen gar nicht kennt.

Wir zeichnen die Hauptlinie dieser notwendig recht abstrakten Überlegungen.

Bekannt ist, daß für ganz abgeschlossene Systeme der Satz von der Erhaltung der Energie gilt. Solche vollständige Abgeschlossenheit kommt hier freilich nicht in Frage – an den zusammentretenden Atomen interessiert vielmehr gerade die Tatsache, daß sie Energie hergeben. Diese „Bindeenergie“ ist ja die bezeichnende Größe, nach der wir fragen. Am einfachsten würden sich die Erscheinungen, auf die es ankommt, darin äußern, daß Anziehung auftritt, wenn man die beiden Atome geradlinig aufeinander zuführt und vermöge dieser Anziehung eben die betrachtete Arbeit gewonnen wird. Für den so sorgfältig geführten Vorgang gilt, daß zwar die Energie sich ändert, aber eine andere Größe, für die nach den klassischen Prinzipien ebenfalls ein „Erhaltungssatz“ folgt, ungestört bleibt. Das System ist also in einem bestimmten Sinn noch immer „abgeschlossen“ („adiabatischer“ Vorgang). Man hat nämlich bei diesem Heranrücken auf gerader Linie keinerlei Drehimpuls (Drall) eingeführt oder weggenommen – also bleibt der gesamte im System vorhandene Drehimpuls unverändert. Etwas anschaulicher am Planetenmodell erläutert: mit der Annäherung der Atome werden zwar die in einander greifenden Streufelder in jedem von beiden die Kräfte auf die Elektronen ändern, so daß auch der Umlauf jedes Elektrons sich ändern muß. Wie das auch im einzelnen aussehen möge: jedenfalls gilt, daß der gesamte Drehimpuls unverändert bleibt. Es ist damit betont, daß die Sätze, die die während des Annäherns der Atome in ihrem Innern eintretenden Änderungen beherrschen, im Grunde stets die Bewegung im Atom betreffen. (Sie lassen sich stets mit Hilfe der kinetischen Energie ausdrücken.)

Zu der uns interessierenden Aussage über Kräfte kommt man von hier aus in zwei Stufen. Man gelangt zunächst zu einer Aus-

sage über kinetische Energie der inneren Bewegungen. Bei einem im Ganzen in einer einheitlichen Frequenz pulsierenden („einfach periodischen“) System, wie wir es hier betrachten, gilt einfach, daß diese Frequenz und der Mittelwert der kinetischen Energie sich beim Zusammenrücken der Partner proportional miteinander ändern. Dieser Mittelwert steht aber – zweiter Schritt – in jedem der hier in Frage kommenden Systeme in einem festen Verhältnis zur gesamten Energie: Gilt z. B. zwischen den Teilchen das *Coulombsche* Gesetz, so ist, wie wir schon oben berichteten, die mittlere kinetische Energie gleich dem gesamten zu seiner Auflösung notwendigen Energiebetrage. (Anschaulich gesprochen: einem jeden Atom (oder jeder Molekel) muß man, um es ganz in seine Bestandteile aufzulösen, noch einmal dieselbe Energiemenge zuführen, die es bereits als kinetische Energie enthält). Das heißt aber: die Gesamtenergie ändert sich ebenfalls proportional der Frequenz. Wenn also beim Nähern oder Entfernen der Partner die Frequenz der inneren Bewegung steigt oder fällt – eine Änderung  $\Delta \nu$  eintritt – erfährt auch die Gesamtenergie eine Änderung  $\Delta E$ , die der Frequenzänderung proportional ist. Es gilt:  $\Delta E = J \cdot \Delta \nu$ , wo  $J$  ein Proportionalitätsfaktor, der von den Bewegungen abhängt, die in den Teilsystemen bestanden.

Die Änderung der Energie heißt aber, daß beim Bewegen der Teile gegeneinander Arbeit geleistet wird, und das bedeutet wiederum, daß Kräfte da sind, die der Bewegung sich widersetzen oder sie unterstützen: insbesondere bedeutet Energieabnahme beim Nähern das Bestehen anziehender Kräfte. Letzten Endes ist also die Frequenzänderung beim Annähern bereits das Anzeichen vom Bestehen von Kräften zwischen den Partnern.

11. Diese Zusammenhänge, die sich natürlich in rechnerischer Form kürzer ausdrücken, bei denen aber das Wesentliche ist, ihren inhaltlichen Gang zu überschauen, gelten ganz unabhängig davon, welche Werte die unveränderlichen Größen der inneren Bewegung, etwa die Dralle, von vornherein besitzen. Diese Werte selbst treten natürlich in ihnen auf – das  $J$  in der zuletzt angeführten Beziehung von Energie und Frequenz hat diese Bedeutung.

Nun ist es aber bezeichnend für die Quantentheorie des Atombaus, daß sie gerade solche Größen der inneren Bewegung des Atomgebäudes festlegt. Sie fordert z. B., daß die Dralle der Elektronenumläufe ganz bestimmte, nach der *Planckschen* Konstanten zu bemessende Einzelwerte besitzen. Die angeführten allgemeinen Zusammenhänge gelten natürlich auch für diese Spezialfälle.  $J$  mag quantenmäßig ausgewählt, etwa ein ganzes Vielfaches von  $\frac{h}{2\pi}$  sein.

Die in der homöopolaren Bindung sich äußernden Kräfte bestehen demnach freilich bei Einführung der Quanten ebensogut wie in der klassischen Welt, sie stammen aber nicht aus dem Quantenphänomenen.

12. Wir gehen schließlich noch einem hier üblichen Sprachgebrauch nach, den Sie vielleicht schon vermißt haben. Man spricht von quantenmechanischen „Austauschkräften“ oder „Resonanzkräften“.

Wir haben die Erscheinung der Resonanz oben schon berührt. Sie besteht darin, daß ein schwingungsfähiges System von einem zweiten, auf das es abgestimmt ist, Schwingungsenergie übernimmt. Sind die Systeme gleich gebaut, so wandert die Energie sogar völlig vom einen zum andern und dann wieder zurück. Sie stehen in einem vollständigen Austausch miteinander. Das ist der Fall c unserer Pendel- und Spulen-Beispiele, den wir den beiden Fällen a und b, denen der Bindung und der Abstoßung, von vornherein zur Seite gestellt haben, weil er von den Erscheinungen dieses Gebietes bei weitem die bekannteste ist.

Man ist so gewohnt, in dieser Weise damit anzufangen, daß ein System zunächst ruht und dann zu sehen, wie es die Energie von anderen übernimmt, also „mitklingt“, „resoniert“, daß Viele denken, zwischen zwei gleichen Systemen müsse solcher Austausch stattfinden. Wir haben aber gesehen, daß sie auch in symmetrischer oder antisymmetrischer Bewegung stehen können und dann ist ja nicht die Rede vom Austausch: beide Teilnehmer behalten unverändert die Bewegungsenergie, die sie besitzen. Austausch oder Resonanz ist also das Ergebnis eines bestimmten Anfangszustandes. In den elementaren Versuchen an solchen

Systemen pflegt man mit ihm anzufangen – er versteht sich aber durchaus nicht von selbst und gerade in den Vorgängen, die uns hier beschäftigen, liegt er nicht vor. Der Fall der Bindung – unsere Beispiele b – ist gerade dadurch bezeichnet, daß der Austausch von Energie zwischen den Partnern völlig fehlt. Und wenn man das Wort Resonanz sauber auf das bezieht, was man dabei zu beobachten pflegt, – daß nämlich ein schwingungsfähiges System Energie aufnimmt, hochgeschaukelt wird –, so darf man auch von Resonanz bei der Bindung nicht sprechen.

Das Wort „Austauschkraft“ wird oft auf diesen Austausch zurückgeführt, der sich bei Resonanz zeigen würde<sup>9)</sup>. Im Grunde bezieht es sich auf etwas ganz anderes, nämlich überhaupt nicht auf einen realen in der Zeit ablaufenden Vorgang, sondern eine rein gedankliche Vertauschungsoperation, die an den mathematischen Ausdrücken vorzunehmen ist. Sie dient dazu, sich darüber klar zu werden, ob sie den symmetrischen oder den antisymmetrischen Fall darstellen.

Die allgemeine Frage nach der Natur der bindenden Kräfte, die wir betrachteten, steht in großem Zusammenhang. Wir führten aus, daß die Atombindung, die Verknüpfung der Atome untereinander, nichts anderes ist, als eine weitere Auswirkung der Prinzipien, die schon den Bau des einzelnen Atomgebäudes regeln. Ich versuchte das schon im Titel auszudrücken – sie handelt von „Molekelbildung als Frage des Atombaus“. Das Wort „Atombau“ war damals nicht gebräuchlich, und es kennzeichnet die damals bestehende Lage, daß man eine gewisse Hemmung darüber empfand, ob man es anwenden solle. Denn für den strengen Atombegriff ist das Wort Atombau ein innerer Widerspruch – jener letzte Baustein, den sich die Philosophie unter jenem Namen dachte, darf keinen inneren Bau mehr haben. Er sollte so einfach sein, wie der Punkt in der Geometrie, den ja *Euklid* ebenfalls dadurch kennzeichnet, daß er keinen Teil mehr habe. Wie damit die substantielle Natur des Atoms, seine Fähigkeit, ausgedehnte Materie zu bilden, zu vereinigen sei, ist alter Streitgegenstand der Philosophie. Das Wort Atombau kennzeichnete daher den Entschluß, endgültig anzuerkennen, daß das was wir in der Naturwissenschaft Atom nennen, dem alten philosophischen Programm vom ausdehnungslosen Kraftzentrum nicht entspricht. Es ist ohne Widerspruch aufgenommen worden. Das chemische Atom erwies sich für unsere Generation endgültig als ein Organismus, dessen Glieder nach bestimmten Gesetzen geordnet sind, mit bestimmten Kräften aufeinander wirken, ja nicht einmal ruhen, sondern in dauernder Bewegung begriffen sind.

Wir hoben gerade heute hervor, wie unentbehrlich die Betrachtung der inneren Bewegung im Atom zum Verständnis der bindenden Kräfte ist. Die Bewegung aber bedeutet die größte Erweiterung, die unsere Zeit dem alten Gedankenkreis der Atomistik gegeben hat – sie trägt nach *Plancks* Erkenntnis ebenfalls atomistischen Charakter – neben die Atomistik der Bausteine trat die der Vorgänge. Anwärter auf die Rolle der letzten Elementarteilchen, der Atome im strengen Sinne, scheinen heute die Bestandteile von Atom und Atomkern, – mit den Elektronen beginnend. Allein es stellt sich heraus, daß auch sie dem alten Gedanken nicht in seiner letzten Einfachheit entsprechen – sie zeigen sich als Kreisel und Magnet, das heißt, sie müssen, soweit wir überhaupt an unsere klassischen Begriffe anzuknüpfen vermögen, selbst als ausgedehnt und innerlich bewegt gedacht werden. Und wiederum ist diese Bewegung offenbar durch *Plancks* Gesetz geregelt. So wird, wenn wir abschließend die Gedanken auf die großen Zusammenhänge richten, in denen die heute betrachtete Aufgabe steht, lebendig, daß das alte Problem von den letzten Bauprinzipien der Materie nicht mit dem seit der Antike gegebenen Gedanken in sich ruhender, toter Bausteine gelöst werden kann, sondern des ganzen Umfangs der neuen Gedanken bedarf, die unsere Zeit den alten Begriffen zugefügt hat.

Eingeg. 11. Februar 1947. [A22]

<sup>9)</sup> Da die Frequenz dieser Schwebung übereinstimmt mit der Frequenzänderung bei der wirklichen Bindung (vgl. Abschn. 6), kommt es zu einer etwas unklaren Vorstellung, als ob solche Schwebung doch statfinde. Es sieht ja so aus, als gehöre die Bindungsenergie zur Schwebungsfrequenz.