

und daraus für große q in Übereinstimmung mit M 2 (68):

$$\varepsilon \sim \frac{1}{2} J^{-3/2} u^{-1} q^{-3} \psi_0^2 \mu; \quad (67)$$

$$p \sim 0.$$

Die Formeln für Druck und Energiedichte lassen natürlich auch die korpuskulare Interpretation von N Teilchen in der Volumeneinheit der Ruhemasse $\hbar\mu$ und des Impulses $\hbar\lambda/q$ zu, wobei dann

$$N = \frac{1}{2\hbar} J^{-3/2} u^{-1} q^{-3} \psi_0^2 \quad (68)$$

ist. Die Teilchenzahl N braucht also nicht konstant zu sein. Für sehr kleine Werte von q , überhaupt immer dann, wenn $|\lambda/q| \gg \mu$, erhält man für ε und p dasselbe Verhältnis wie beim elektromagnetischen Strahlungsfeld nach M 2 (75):

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \frac{1}{2} J^{-3/2} u^{-1} q^{-3} \psi_0^2 \frac{\lambda}{q}; \\ p &= \frac{1}{6} J^{-3/2} u^{-1} q^{-3} \psi_0^2 \frac{\lambda}{q}. \end{aligned} \quad (69)$$

Die Materieinvariante \bar{b} ist nur dann $\neq 0$, wenn die Masse der Teilchen mit J veränderlich ist. Die Theorie kann keine Aussage darüber liefern, ob diese Massen veränderlich sind, was wohl auch von einer klassischen Theorie nicht erwartet werden kann. Die naheliegendste Annahme ist, die Massen als konstant anzusehen, da es sich bei ihnen um mikroskopische Größen handelt, die durch \hbar und l ($l \sim 10^{-13}$ cm = Elementarlänge) bestimmt sein müssen. Wenn wir aber μ als konstant ansetzen, so folgt

$$\bar{b} = 0. \quad (70)$$

Ich danke besonders herzlich Hrn. Prof. P. Jordan für die Förderung dieser Arbeit.

Eine neue quantenmechanische Behandlung von CH₄ und NH₄⁺

Von HERMANN HARTMANN

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt a. M.

(Z. Naturforsch. 2a, 489–492 [1947]; eingegangen am 24. Februar 1947)

CH₄ und NH₄⁺ werden quantenmechanisch als Pseudo-Neon-Atome nach einer Methode behandelt, die der Slaterschen Methode für Atome entspricht. Die Eigenfunktionen nullter Näherung werden aus Eigenfunktionen eines Zentralproblems aufgebaut. Es ergibt sich sehr gute Übereinstimmung mit den empirischen Daten über Atomabstände, Suszeptibilitäten und das C-H-Bindungsmoment.

Das Molekül CH₄ ist oft der Gegenstand quantenmechanischer Rechnungen gewesen. Seine Bedeutung als das einfachste Molekül der organischen Chemie und seine Symmetrie lassen theoretische Behandlungen besonders naheliegend erscheinen.

Kürzlich ist in einer Arbeit von Buckingham, Massey und Tibbs¹ ein älterer Gedanke über die Elektronenstruktur des CH₄ wieder aufgenommen worden. Dieser Gedanke ist, daß wegen seiner hohen Symmetrie (T_d) und wegen des Fehlens innerer Schalen bei den Wasserstoffatomen das CH₄ näherungsweise als „Pseudo-Neonatom“ betrachtet werden kann. Bucking-

ham, Massey und Tibbs führen eine künstliche Abänderung des CH₄-Modells ein, indem sie die Ladung der vier Wasserstoffkerne gleichmäßig über die Oberfläche einer Kugel verteilen, der sie als Radius den empirischen C—H-Abstand geben. Dieses abgeänderte Modell ist wegen seiner Kugelsymmetrie für die Anwendung der Hartreeschen Methode des *self consistent field* geeignet. Der einzige Unterschied zwischen dieser von den genannten Autoren durchgeführten Behandlung des CH₄ und der Behandlung von Atomen nach Hartree ist, daß das Potential der positiven Ladungen im behandelten Modell von dem Potential einer einfachen Punktladung verschieden ist. Die Ergebnisse der Rechnungen von Buckingham, Massey und Tibbs zeigen,

¹ Buckingham, Massey u. Tibbs, Proc. Roy. Soc. [London] A 178, 119 [1941].



daß die Abänderung des Modells nur einen kleinen Fehler bedeutet. Unbefriedigend bleibt natürlich, daß die Rechnung nur für einen vorgegebenen C—H-Abstand durchgeführt werden kann (aus praktischen Gründen, die mit dem beträchtlichen Aufwand an Rechenarbeit bei der Anwendung des Hartree-Verfahrens zusammenhängen) und deshalb nicht zu entscheiden ist, ob die Methode auch einen einigermaßen richtigen Gleichgewichtsabstand C—H liefern würde. Aus demselben Grund ist die von den Autoren erzielte gute Übereinstimmung der atomaren Bildungswärme des Moleküls mit dem empirischen Wert praktisch bedeutungslos.

Alle anderen theoretischen Behandlungen der Bindungsverhältnisse in CH_4 sind mit Hilfe der Methode von Slater-Pauling oder mit der Methode der Moleküleigenfunktionen nach Hund und Mulliken ausgeführt. Bei beiden Methoden werden die Eigenfunktionen nullter Näherung aus Atom-Eigenfunktionen bei verschiedenen Atomen aufgebaut. Wegen der fehlenden Orthogonalität solcher Atom-Eigenfunktionen entstehen große Schwierigkeiten hinsichtlich der Vernachlässigung von Permutationen höherer Ordnung bei der Durchführung der Störungsrechnung. Diese Tatsache und der Erfolg der Rechnungen von Buckingham, Massey und Tibbs hat uns veranlaßt, eine Rechnung auszuführen, die das tatsächliche Modell des CH_4 zur Grundlage hat, bei der aber die Eigenfunktionen nullter Näherung aus den Eigenfunktionen eines Zentralproblems aufgebaut werden.

Wir beginnen mit der Schrödinger-Gleichung des CH_4 -Moleküls:

$$\sum_{i=1}^8 \Delta_i \psi + \frac{2m}{\hbar^2} \left\{ E + \sum_{i=1}^8 \frac{Z e^2}{r_i} - \sum_{i,j>i} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^8 \sum_{k=1}^4 \frac{e^2}{r_{ik}} - \frac{4 e^2}{R} \left(Z + \frac{3\sqrt{6}}{8} \right) \right\} \psi = 0.$$

i und j sind Indices, die sich auf die acht Valenzelektronen des Moleküls beziehen, k ist ein Index, der sich auf die vier Wasserstoffkerne bezieht. R ist der C—H-Abstand. Die K -Elektronen des Kohlenstoffs werden nur insofern in Rechnung gestellt, als sie die Ladung des C-Kernes abschirmen. Deshalb hat die „Kernladungszahl“ Z in unserer Rechnung den Wert 4. Wegen der vollständigen formalen Analogie zwischen CH_4 und NH_4^+ gelten unsere Rechnungen auch für NH_4^+ mit $Z = 5$.

Zu der potentiellen Energie des Problems addieren und subtrahieren wir ein Glied

$$\sum_{i=1}^8 Z_0 e^2 / r_i.$$

Dann kann die gesamte potentielle Energie in die zwei Teile

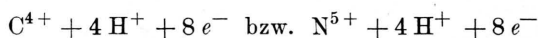
$$- \sum_{i=1}^8 Z_0 e^2 / r_i$$

und

$$- \sum_{i=1}^8 \frac{(Z - Z_0) e^2}{r_i} + \sum_{i,j>i} \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^8 \sum_{k=1}^4 \frac{e^2}{r_{ik}} + \frac{4 e^2}{R} \left(Z + \frac{3\sqrt{6}}{8} \right)$$

zerlegt werden. Wir betrachten den zweiten Teil als Störungsoperator. Die Schrödinger-Gleichung mit dem ersten Teil (ungestörtes Problem) ist separierbar, und die Lösungen der Teilgleichungen sind wasserstoffähnliche Eigenfunktionen. Die Durchführung der Störungsrechnung ist ohne Schwierigkeiten möglich, wenn die von Slater² für das Atomproblem entwickelten Methoden angewandt werden. Lediglich die Störungsintegrale mit der Doppelsumme treten in den Slaterschen Entwicklungen nicht auf. Sie sind aber leicht auswertbar, wenn man vom Additionstheorem der Kugelfunktionen Gebrauch macht. Die Gesamteigenfunktion nullter Näherung ist natürlich entsprechend dem oben geschilderten Programm aus je zwei $2s$ -, $2p_1$ -, $2p_0$ -, $2p_{-1}$ -Funktionen aufgebaut und entspricht damit dem Neon-Grundzustand.

Der bei der Störungsrechnung erhaltene analytische Ausdruck für die Gesamtenergie des Moleküls (mit dem Zustand



als Nullpunkt) enthält zwei Parameter: Z_0 und R . Nach dem Variationsprinzip werden die „wirklichen“ Werte von Z_0 und R aus der Bedingung minimaler Gesamtenergie bestimmt. Es ergeben sich die Werte ($R_{\text{ber.}}$):

| | Z_0 | $R_{\text{ber.}} (A)$ | $R_{\text{beob.}} (A)$ |
|-----------------|-------|-----------------------|------------------------|
| CH_4 | 2,777 | 1,06 | 1,08 |
| NH_4^+ | 3,432 | 1,02 | — |

² Siehe z.B. Condon u. Shortley, The Theory of atomic Spectra, Cambridge 1935.

Es ist bemerkenswert, daß im Falle des CH₄, wo empirische Daten zum Vergleich zur Verfügung stehen, unsere Methode zu einer engen Übereinstimmung zwischen dem theoretischen und dem beobachteten Wert für R führt. Diese Tatsache ist um so interessanter, als unsere Rechnung zum erstenmal eine rein theoretische Bestimmung des C—H-Abstandes in CH₄ ermöglicht. Bemerkenswert ist weiter, daß nach unserer Rechnung im NH₄⁺, für das unseres Wissens überhaupt keine empirischen R -Werte existieren, die größere Anziehung der Elektronenwolke durch den N-Rumpf durch die größere Abstoßung der Wasserstoffkerne durch den N-Rumpf gerade ungefähr kompensiert wird, so daß sich der N⁺—H-Abstand als ungefähr ebensogroß ergibt wie der C—H-Abstand.

An den „effektiven“ Kernladungszahlen Z_0 kann man feststellen, daß die Bildung von Eigenfunktionen nullter Näherung aus den Eigenfunktionen eines Zentralproblems bei NH₄⁺ eine noch bessere Näherung ist als bei CH₄. Bei NH₄⁺ ist nach unseren Werten die Elektronenwolke noch mehr kontrahiert (großes Z_0) als bei CH₄. Ihr Hauptteil liegt in einem Raumgebiet, in dem die Abweichungen des positiven Feldes von der Kugelsymmetrie schwächer sind als an den entsprechenden Stellen im CH₄.

Für die Gesamtenergie ergibt sich für CH₄:

$$E_{\text{ber.}} = -7,70 \text{ eV}, E_{\text{beob.}} = -8,18 \text{ eV}.$$

Die Diskrepanz zwischen berechnetem und beobachtetem Wert ist beträchtlich. Diese Diskrepanz verschwindet zu einem beträchtlichen Teil, wenn ein sinnvollerer Vergleich durchgeführt wird. Der angegebene Wert $E_{\text{beob.}}$ ist mit den ersten vier beobachteten Ionisierungs-Energien des C-Atoms berechnet. Eine bessere Übereinstimmung wird erzielt, wenn man mit einem Wert vergleicht, der mit Hilfe von Ionisierungs-Energien berechnet wird, die nach der Slaterschen Methode mit Hilfe von wasserstoffähnlichen Eigenfunktionen — analog der hier auf das Molekül angewandten Rechenmethode — bestimmt sind.

Um die Genauigkeit der Eigenfunktionen zu prüfen, haben wir diamagnetische Suszeptibilitäten berechnet, die bekanntlich gegen kleine Ab-

weichungen in den Eigenfunktionen sehr empfindlich sind. Wir haben dazu die Formel von Stoner³ für kugelsymmetrische Systeme benutzt

$$\chi = -0,790 \cdot 10^{-6} \sum_i \frac{r_i^2}{a_0^2},$$

wo die Summe über alle Elektronen erstreckt werden muß und r_i^2 den Mittelwert der zweiten Potenz des Abstandes des i -ten Elektrons vom Kern bedeutet⁴. Man erhält für $\chi \cdot 10^6$ bei

| | ber. | beob. |
|------------------------------|------|-------|
| CH ₄ | 27,4 | 12,2 |
| NH ₄ ⁺ | 17,9 | 13,1 |

Die Übereinstimmung ist gut. Zum Vergleich erinnern wir daran, daß Buckingham, Tibbs und Massey mit ihren *self-consistent-field*-Eigenfunktionen den Wert $\chi = -33,2 \cdot 10^{-6}$ für CH₄ erhalten haben. Sicherlich ist sowohl in ihrem wie in unserem Fall die Anwendung der Stonerschen Formel, die ja Kugelsymmetrie voraussetzt, nicht voll zu rechtfertigen. Aber Buckingham, Massey und Tibbs stellen fest, daß selbst dann, wenn sie diese theoretische Abweichung in Betracht ziehen, ihr Wert 2—2½-mal zu hoch ist.

Der „beobachtete“ Wert für NH₄⁺ ist aus den Suszeptibilitäten von NH₄Cl und NH₄Br nach Ikenmeyer⁵ und Weiß⁶ berechnet. Die Rechnung nach Weiß ergibt das Resultat $-12,7 \cdot 10^{-6}$, die nach Ikenmeyer $-13,5 \cdot 10^{-6}$. In die Tabelle haben wir den Mittelwert eingetragen.

Es ist bemerkenswert, daß die Übereinstimmung im Fall des NH₄⁺ besser ist als im Fall des CH₄. Wir vermuten, daß die Ursache dieser Tatsache das größere Z_0 bei NH₄⁺ und die dadurch bedingte geringere Abweichung von der Kugelsymmetrie ist.

Ein weiterer Vergleich unserer Resultate ist möglich mit Ergebnissen von Coulson⁷ über das Dipolmoment der C-H-Bindung. Wie Coulson gezeigt hat, ist eine Berechnung des C-H-Bindungsmoments in CH₄ nur möglich, wenn ein bestimmtes Paar von Elektronen einer bestimmten Bindung zugeordnet werden kann. Der sinnvollste Weg, das zu tun, ist bei unserer Behandlung, die ganze Rechnung mit Paulischen hy-

³ Stoner, Magnetism and Matter, Kap. 9, S. 234 [1934].

⁴ a_0 bedeutet den Wasserstoffradius.

⁵ K. Ikenmeyer, Ann. Physik (5) 1, 169 [1929].

⁶ P. Weiß, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 190, 95 [1930].

⁷ Coulson, Trans. Faraday Soc., Augustheft 1942, S. 433 ff.

bridisierten Tetraeder-Eigenfunktionen zu beginnen. Da unser Molekül eine geschlossene L -Schale enthält, bleiben die Resultate hinsichtlich Z_0 , R , E , χ dadurch unberührt. Jede „Tetraederfunktion“ hat, abgesehen von der Richtung ihrer Symmetrieachse im Raum, die Form

$$\varphi = \frac{1}{2} \psi_{2s} + \frac{\sqrt{3}}{2} \psi_{2p}.$$

Damit erhält man für das Bindungsmoment den Wert

$$\mu_{C-H} = 0,44 \cdot 10^{-18} \text{ e. s. E. Polarität } C^+ H^-,$$

wenn man eine solche Funktion, mit zwei Elektronen besetzt, als für die entsprechende Bindung verantwortlich ansieht.

Der zuverlässigste experimentelle Wert ist $0,4 \cdot 10^{-18}$ e.s.E. Der theoretische Wert, den Coulson mit der Methode der Molekül-Eigenfunktionen erhält, ist $0,40 \cdot 10^{-18}$ mit derselben Polarität wie oben angegeben.

Verdampfungsgleichgewichte von Mehrstoffgemischen II¹

Von ROLF HAASE

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Marburg

(Z. Naturforschg. 2a, 492—494 [1947]; eingegangen am 16. Juni 1947)

Die Frage nach der Übertragbarkeit der Konowalowschen Sätze von Zweistoffgemischen auf Mehrstoffgemische wird an Hand der Gibbs'schen Gleichungen für die Stabilität und Koexistenz von Phasen untersucht. Es ergeben sich wesentliche Einschränkungen, die für das Verhalten von Mehrstoffgemischen bei der Destillation und Rektifikation maßgebend sind.

1. Phasenstabilität und Phasenkoexistenz

Eine Phase aus n Komponenten, charakterisiert durch die Molenbrüche $x_1, x_2 \dots x_{n-1}$, werde bei einer bestimmten Temperatur und einem bestimmten Druck auf ihre Stabilität untersucht in bezug auf Phasen in unmittelbarer Nachbarschaft, d. h. Phasen, deren Zusammensetzungen beliebig wenig von der Zusammensetzung der betrachteten Phase verschieden sind. Bildet man aus den zweiten Differentialquotienten der auf 1 Mol Mischung bezogenen Gibbs'schen Freien Energie (Freien Enthalpie) G nach den Molenbrüchen folgende Determinante:

$$D = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 G}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 G}{\partial x_1 \partial x_2} & \dots & \frac{\partial^2 G}{\partial x_1 \partial x_{n-1}} \\ \frac{\partial^2 G}{\partial x_2 \partial x_1} & \frac{\partial^2 G}{\partial x_2^2} & & \\ \vdots & & \ddots & \\ \frac{\partial^2 G}{\partial x_{n-1} \partial x_1} & & & \frac{\partial^2 G}{\partial x_{n-1}^2} \end{vmatrix},$$

so ergibt sich nach Gibbs^{2,3}, daß Stabilität einer Phase im obigen Sinne (also entweder absolute Stabilität oder Metastabilität) vorliegt, wenn die

Determinante D mit sämtlichen Hauptminoren positiv ist:

$$D > 0, \quad \frac{\partial^2 G}{\partial x_1^2} > 0, \quad \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 G}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 G}{\partial x_1 \partial x_2} \\ \frac{\partial^2 G}{\partial x_2 \partial x_1} & \frac{\partial^2 G}{\partial x_2^2} \end{vmatrix} > 0 \text{ usw.} \quad (1)$$

Die Bedingung für die Koexistenz zweier Phasen bei Änderung der Intensitätsparameter (Druck P , Temperatur T , chemische Potentiale μ_i) ergibt sich aus der Gibbs-Duhem'schen Gleichung unter Beachtung der Tatsache, daß bei Gleichgewicht Druck, Temperatur und chemische Potentiale in beiden Phasen (unterschieden durch die Zahl der Striche) gleich sein müssen:

$$(V'' - V') dP - (S'' - S') dT = \sum_{i=1}^n (x_i'' - x_i') d\mu_i \quad (2)$$

(V = Volumen, S = Entropie, jeweils bezogen auf 1 Mol Mischung).

¹ I. Mitt.: W. Jost, Z. Naturforschg. 1, 576 [1946].

² The Scientific Papers of J. W. Gibbs I, 132 (Longmans, Green and Co. 1906).

³ A. Storonkin, Acta physicochim. URSS 13, 513 [1940].