

mittels Selen (O. Diels, 1927), die z. B. zu dem gemeinsamen Cyclopentanophenanthren-Skelett für Cholesterin, Gallensäuren, Vitamine, Hormone u. a. hinführte, und bedeutsam für die Strukturaufklärung unter den mildesten Reaktionsbedingungen erwies sich auch die Dien-Synthese (O. Diels und Alder, 1928 und folgende). Hierbei entwickelte sich eine mikrochemische Feinarbeit, die nach neuen Methoden die winzigen Stoffmengen trennt (z. B. die auch in der Enzymforschung bewährte Adsorptionsanalyse), erkennt (Absorptionsspektren) und chemisch sowie physiologisch (wie z. B. bei den Carotinoiden, Vitaminen, Hormonen) bewertet.

Im Gegensatz zu dieser stofflichen und für das Leben unerläßlichen Mikrowelt steht die von der modernen **chemischen Industrie** geleistete Makroproduktion an lebensnotwendigen Gütern, man denke nur an die auf dem Boden der nationalen Selbsterhaltung geschaffenen gewaltigen Industrien des künstlichen Ammoniaks (*Haber-Bosch-Mittasch*) und der Salpetersäure (*Wi. Ostwald*). Die Nachkriegszeit hat der Epoche des freien Austausches der geistigen und materiellen Güter unter den Kulturvölkern

scheinbar ein Ende gesetzt und damit auch der Chemie neue Zielsetzungen gewiesen. Chemische Forschung und Leistung, insbesondere in Deutschland, sind zwangsläufig auf die Lösung der lebensnahen, nationalen und politischen Forderungen des Tages umgestellt. Die deutsche Chemie tritt mit der Natur in einen Wettstreit, sie schafft ihre Rohstoffe: deutsches Petroleum durch „Verflüssigung der Kohle“, deutschen Kautschuk „Buna“ aus Acetylen, deutsche Textilstoffe aus Cellulose usw. Der Kampf ums Dasein geht weiter, die großen Aufgaben des Vierjahresplans sind höchste Verpflichtungen auch des deutschen Chemikers, denn er weiß, daß die Chemie und deutsches Schicksal miteinander eng verknüpft sind.

Der „Zeitschrift für Angewandte Chemie“ soll bei diesem Rückblick auf die fünfzig Jahre Dank und Anerkennung für ihre stets verständnisvolle Mitwirkung an der Entwicklung der reinen und angewandten Chemie gezollt werden; möge sie im zweiten Halbjahrhundert ein ebenso zuverlässiger Berater und ein vorausschauender Mahner in Wissenschaft und Technik sein!

[A. 150.]

Methoden zur Bestimmung der elektrischen und geometrischen Struktur von Molekülen

Von Prof. Dr. P. DEBYE

Kaiser Wilhelm-Institut
für Physik, Berlin-Dahlem

Nobelvortrag¹⁾

Eingeg. 12. Dezember 1936

Längst bevor wir über die Mittel verfügten, welche uns heute die Quantentheorie liefert, um die Struktur der Atome und Moleküle zu diskutieren, war es klar, daß wir es hier mit elektrischen Gebilden zu tun haben. Von diesem Gesichtspunkt ausgehend, schien es mir daher 1912 angebracht, festzustellen, welche Schlüsse über die Elektrizitätsverteilung im Molekül gezogen werden können auf Grund von Erfahrungen über die Wirkung der einfachst denkbaren elektrischen Störung mittels eines statischen Feldes⁽¹⁾. Seit *Faraday* die Messung dieser Störung mit Hilfe der Dielektrizitätskonstante eingeführt hatte, war es üblich, als Grund für die in jedem Isolator auftretende Polarisation, auf welcher die dielektrische Wirkung beruht, die im Molekül durch das Feld hervorgerufene und bei verschwindendem Felde wieder verschwindende Verschiebung der Ladungen anzusehen. Auch heute besteht diese Auffassung zu Recht. Wir wissen zwar, daß die bei den üblichen Versuchen auftretende Deformation der Ladungsstruktur außerordentlich geringfügig ist. So beträgt bei einem Heliumatom die Verschiebung der Elektronenwolke gegen den Kern in einem Felde von 300 V/cm nur etwa $2 \cdot 10^{-16}$ cm, d. h. einen kleinen Bruchteil des Kerndurchmessers. Infolge der Größe der Elementarladung ist aber diese winzige Verschiebung doch groß genug, um leicht beobachtbare dielektrische Wirkungen hervorzubringen. Betrachtet man indessen eine Liste der Dielektrizitätskonstanten verschiedener Körper, und zwar am besten an Hand von Messungen für den Gaszustand, weil hier keine Komplikationen infolge gegenseitiger Beeinflussung der Moleküle zu befürchten sind, so findet man für manche Moleküle abnorm große Suszeptibilitäten, als deren Ursache eine besonders große Beweglichkeit der Ladungen

nicht angesehen werden kann. So zeigen beispielsweise die Moleküle NH_3 und H_2O eine Suszeptibilität, welche rund 40mal größer ist als die des Ne-Atoms, obwohl die drei genannten Teilchen dieselbe Elektronenzahl enthalten. Daß hierbei nicht etwa eine starke Lockerung der Elektronenbindung in der Wasserstoffvalenz eine Rolle spielt, sieht man, wenn noch zum Vergleich die Suszeptibilität der Moleküle H_2 und CH_4 herangezogen wird, welche beide nur einen normal kleinen Wert aufweisen. Von Betrachtungen dieser Art ausgehend, kann man zu dem Schlusse kommen, daß vielfach neben der Deformierung noch eine andere Ursache für die beobachtete **elektrische Polarisierung** existieren muß. Nun wurde schon vor 1912 die paramagnetische Polarisation und ihre von *Curie* beobachtete Verminderung bei steigender Temperatur in der Theorie von *Langevin* (2) durch Orientierung von permanenten Elementarmagneten erklärt. Ich stellte deshalb die Vermutung auf, daß Moleküle im Gleichgewichtszustande auch Träger eines permanenten elektrischen Momentes sein können und deshalb die elektrische Polarisierung im allgemeinen auf zwei gleichzeitig wirksame Ursachen, eine Deformation und eine Orientierung, zurückgeführt werden muß. Moleküle mit abnorm großer elektrischer Suszeptibilität sind dann solche mit relativ großem permanenten Moment, dessen Orientierung die große Polarisation bedingt. Dieselbe Hypothese wurde einige Jahre später auch von *J. J. Thomson* (3) veröffentlicht.

Da in der gemessenen **Dielektrizitätskonstante** beide Effekte sich addieren, mußte nur eine Methode gefunden werden, sie getrennt zu beobachten. Ein erstes Verfahren dazu liefert die Übertragung der Berechnung von *Langevin* auf den elektrischen Fall. Die in einem Felde erreichbare Orientierung ist das Resultat eines Gleichgewichtes zwischen der Feldwirkung, welche eine Ordnung der Dipolrichtungen anstrebt, und der Unordnung schaffenden Wirkung der Wärmebewegung. Mit zunehmender

¹⁾ Erweiterte Fassung. Das liebenswürdige Entgegenkommen des Autors und des Nobelkomitees für Chemie, Stockholm, hat es uns ermöglicht den Nobelvortrag, der erst später in den Veröffentlichungen des Nobelkomitees herauskommen wird, schon jetzt zu bringen.

Temperatur muß daher das von der Orientierung stammende, durch ein Einheitsfeld hervorgerufene mittlere Moment abnehmen, und das ist auch das Resultat der Theorie, welche für dieses mittlere Moment den Wert $\mu^2/3kT$ liefert, wobei μ das permanente Moment in elektrostatischen Einheiten, k die Boltzmannsche Konstante und T die absolute Temperatur bedeutet. Voraussetzung ist dabei, daß die potentielle Energie eines Dipols im Felde klein gegen die mittlere thermische Energie eines Moleküls ist, sonst besteht zwischen der Feldstärke und der erzeugten Polarisierung keine Proportionalität. Diese Bedingung ist in der Tat bei den allermeisten Messungen erfüllt. Schon aus der Größe der Elementarladung und den Abmessungen der Moleküle kann man nämlich folgern, daß μ Werte der Größenordnung 10^{-18} (in elektrostatischen Einheiten) haben sollte, und dies bedeutet, daß in einem Felde von 300 V/cm die thermische Energie bei Zimmertemperatur immer noch rund 40000 mal so groß ist wie die oben genannte potentielle Energie. Die Theorie war ursprünglich rein klassisch. Seit dem Aufkommen der Quantentheorie traten Zweifel an der Richtigkeit des Zahlenfaktors $1/3$ in der Formel für das mittlere Moment auf; es wurden in der Tat andere Zahlenfaktoren ausgerechnet. Nachdem indessen die Rechenmethoden der Quantentheorie in der Wellenmechanik ihre endgültige Formulierung gefunden haben, hat sich der Faktor $1/3$ auch hier wieder als richtig herausgestellt (4). Eine weitere Frage, welche noch zu beantworten war, war die, ob das von der Deformierung herrührende Moment nicht auch temperaturempfindlich ist. Im Einklange mit den Auffassungen, welche vor 25 Jahren maßgebend waren, wurde damals gezeigt, daß quasielastisch gebundene Elektronen durch ihre Verschiebung ein Moment ergeben, das von der Temperatur unabhängig ist. Heute wird man es vorziehen, die tatsächliche Unempfindlichkeit der Deformierung gegen Temperaturerhöhung darauf zurückzuführen, daß der Energieunterschied zwischen dem Elektronen-Grundzustand und den angeregten Zuständen im allgemeinen so groß ist, daß letztere nicht in merkbarer Häufigkeit auftreten.

Versuche über die Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante verschiedener Gase von der Temperatur von Bäckker (5) noch vor dem Erscheinen der Theorie, von Jona (6) nach dem Erscheinen auf meine Veranlassung ausgeführt und dann, nachdem Elektronenröhren zur Verfügung standen, schöne und genaue Messungen u. a. von Sängner (7) und von C. T. Zahn (8) haben die Erwartungen bestätigt. Das beobachtbare, durch ein elektrisches Feld erzeugte, mittlere Moment eines Moleküls ist in der Tat eine lineare Funktion von $1/T$; der experimentell bestimmte Faktor von $1/T$ in dieser Darstellung liefert Zahlenwerte des Dipolmomentes von der Größenordnung 10^{-18} . Später soll noch auf den Zusammenhang der gemessenen Momente mit der Molekülstruktur zurückgekommen werden. An dieser Stelle finde nur eine Bemerkung über die relative Bedeutung von Deformierung und Orientierung Platz. Vielfach ist letztere das maßgebende; ein gutes Beispiel liefern die Messungen an NH_3 , aus denen hervorgeht, daß bei Zimmertemperatur 90% der Suszeptibilität von der Orientierung des permanenten Dipols und nur 10% von der Deformierung bestritten werden.

Auf eine zweite Methode zur Bestimmung des Dipolmomentes wird man geführt, wenn man sich die Frage nach der Dispersion der Dielektrizitätskonstante vorlegt. Beschränken wir zunächst unsere Betrachtung wieder auf den Gaszustand, so existieren relativ scharf definierte Rotationsquantenstufen, zwischen denen Übergänge unter dem Einfluß einfallender Strahlung stattfinden werden. Dem entspricht es, daß eine Serie von Absorptionslinien existiert, deren erste für Moleküle mit

großem Trägheitsmoment bei einer Wellenlänge von der Größenordnung von 1 cm liegen wird. Geht man nun mit der Frequenz durch das langwellige ultrarote Gebiet in Richtung zunehmender Frequenz hindurch, dann wird der Brechungsindex in der Nähe jeder Absorptionslinie die bekannten Sprungstellen aufweisen, und für die Bestimmung seiner Größe wird der Einfluß der Rotation und der permanenten Momente immer mehr verschwinden. Die Orientierung ist also mit hohen Frequenzen — und als solche hat man die Frequenzen des sichtbaren Lichtes zu betrachten — nicht mehr festzustellen. Nur der Einfluß der Deformation bleibt übrig, denn die Elektronen bedingen im allgemeinen erst Absorption im ultravioletten Teil des Spektrums. Man wird daher, im Sinne der *Maxwellschen* Beziehung, das Quadrat des optischen Brechungsindex (gegebenenfalls nach Reduktion auf unendlich lange Wellen ohne Berücksichtigung der oben genannten ultraroten Absorptionslinien) als denjenigen Teil der Dielektrizitätskonstante, welcher nur auf Deformierung beruht, ansehen dürfen. Damit ist dann wieder eine Trennung der beiden Effekte und eine Bestimmung des Dipolmomentes erreicht. Die Methode ist offenbar sehr einfach, denn sie erfordert nur die Bildung der Differenz von Dielektrizitätskonstante und Quadrat des optischen Brechungsindex. Sie ist in der Tat mit gutem Erfolge immer dann brauchbar, wenn das Molekül genügend stark polar ist. Bei geringer Polarität fallen die Fehler der Abschätzung des statischen Deformierungsanteils zu sehr ins Gewicht (9).

Eine dritte interessante Methode wird geliefert durch die Beobachtung der Ablenkung eines Molekularstrahles in einem inhomogenen elektrischen Felde. Infolge der Deformierung allein tritt eine Ablenkung des Strahles nur in Richtung steigender Quadratwerte der ablenkenden Feldstärke ein. Die Existenz eines permanenten Dipolmomentes ruft außerdem eine Verbreiterung des Strahles hervor. Versuche dieser Art wurden von Wrede (10), von Estermann (11) sowie neuerdings von Scheffers (12) ausgeführt. Genaue Bestimmungen des Dipolmomentes sind so schwer zu erreichen, weil seine Größe aus der Verbreiterung des Strahles geschlossen werden muß. Für sonst nach den gewöhnlichen Methoden unzugängliche Spezialfälle ist die Methode aber sehr wertvoll. Sie leistete gute Dienste bei der Aufklärung des eigenartigen Verhaltens von Pentaerythrit und Substitutionsprodukten (11) sowie bei der Bestimmung der großen Momente von Alkalihalogenidmolekülen (12) ($\mu = 6,3 \cdot 10^{-18}$ für KCl).

Bei der Besprechung der bisher genannten Methoden habe ich mich ausschließlich auf Messungen an Gasen beschränkt, weil es nur so in völlig einwandfreier Weise möglich ist, die tatsächlich am Molekül angreifende Feldstärke anzugeben, und weil nur in Gasen geringer Dichte die Moleküle als gänzlich frei orientierbar angesehen werden dürfen. Andererseits wird in dieser Weise das im Versuch zugängliche Material sehr wesentlich eingeschränkt. Aus diesem Grunde entschloß ich mich 1916, über die Bedenken hinwegzugehen und Momente durch **Messungen an verdünnten Lösungen polarer Substanzen** in unpolaren Lösungsmitteln zu bestimmen. Es ist nun erstens nötig, den Einfluß der benachbarten Moleküle abzuschätzen. Das wurde nach dem Beispiele von Clausius und Mosotti gemacht. Es zeigt sich dann, daß die Suszeptibilität des Moleküls nun nicht mehr unmittelbar aus dem Überschuß der Dielektrizitätskonstante über 1 folgt. Es muß vielmehr das $\frac{4\pi}{3}$ fache des in den n Molekülen der Volumeneinheit unter der Wirkung der Einheitsfeldstärke erzeugten Moments für den Fall, daß dieselben soweit voneinander entfernt gedacht werden, daß eine merkliche gegenseitige Beeinflussung nicht mehr vorhanden ist, jetzt durch den Bruch

$(\epsilon - 1)/(\epsilon + 2)$ gemessen werden. Die ausgezeichnete experimentell festgestellte Konstanz der nach der *Lorentz-Lorenz*-schen Formel berechneten Molekularrefraktion beim Übergang vom gasförmigen zum flüssigen Zustande bietet eine Gewähr dafür, daß wenigstens für unpolare Moleküle die *Clausius-Mosotti*-sche Berechnungsmethode auch für die Frequenz 0 noch angewandt werden darf. Immerhin aber ist es unerlässlich, durch das Experiment dafür zu sorgen, daß die gegenseitige Beeinflussung der polaren Moleküle verschwindend klein wird. Das aber wird erreicht, wenn zur Bestimmung des Momentes nur genügend verdünnte Lösungen verwendet, bzw. durch Extrapolation auf unendliche Verdünnung an Hand der gemessenen Werte Grenzwerte für die dielektrische Wirkung der gelösten Moleküle erhalten werden. Eine zweite Voraussetzung ist die, daß das polare Molekül weder in seinem Moment noch in der Freiheit seiner Einstellung durch die umgebenden unpolaren Moleküle des Lösungsmittels beeinflusst wird.

Die Methode besteht dann darin, daß man durch Messungen der Dielektrizitätskonstante verdünnter Lösungen das mittlere Moment des polaren Moleküls im Einheitsfeld bestimmt und danach auf Grund von Messungen der Refraktion den Orientierungsanteil von dem Anteil der Deformierung trennt. Als Variante wurde später von *Errera* (13) vorgeschlagen, den letztgenannten Anteil aus Messungen am festen polaren Körper zu bestimmen.

Nachdem die ersten Messungen dieser Art auf meine Veranlassung von Fräulein *Lange* (Göttinger Dissertation 1918) (14) gemacht waren und später nach Einführung der Elektronenröhren und der Überlagerungsmethode die Messungen sehr vereinfacht wurden, ist im Laufe der Zeit eine sehr große Anzahl Moleküle von vielen Beobachtern, unter denen ich besonders *Ch. P. Smyth* (15) und *J. W. Williams* (16) nennen möchte, auf ihre Polarität hin untersucht worden. In einem Artikel des Hand- und Jahrbuches der chemischen Physik vom Jahre 1935 veröffentlichten *O. Fuchs* und *K. L. Wolf* (17) eine Liste der Dipolmomente von 1100 Substanzen. Von diesen erweisen sich 12% als unpolar. Eine sehr wertvolle Zusammenstellung von Dipolmomenten ist auch unter Leitung von *Sidgwick* von der Faraday Society herausgegeben worden (18).

Man kann daran denken, die verdünnten Lösungen bei verschiedenen Temperaturen zu untersuchen, um dann wie bei Gasen aus dem Temperaturkoeffizienten der Suszeptibilität der gelösten Moleküle auf ihre Polarität zu schließen. Auf Gase angewendet, ist dieses ja die genaueste Methode zur Momentbestimmung. Im Falle der Lösungen treten indessen in der einfachen Theorie nicht vorgesehene Einflüsse der Lösungsmittel auf, welche die Methode zwar nicht unbrauchbar machen, aber doch ihre Genauigkeit beeinträchtigen, so daß sie nicht mehr den Vorzug vor der Dispersionsmethode verdient. Da letztere überdies sehr viel einfacher zu handhaben ist, hat man für Lösungen die Temperaturmethode nur gelegentlich verwendet.

Mit dieser Bemerkung ist nun ein Abschnitt der Entwicklung angeschnitten, dem gerade in neuerer Zeit erhöhte Aufmerksamkeit zugewendet wird. Als Voraussetzung für das völlig einwandfreie Funktionieren der Dispersionsmethode wurde oben als zweite Bedingung verlangt, daß Einflüsse irgendwelcher Art des Lösungsmittels auf die gelösten Moleküle nicht existieren sollten. Die Gültigkeit dieser Voraussetzung wurde natürlich zeitlich am Anfang der Entwicklung der Methode geprüft, in der Weise, daß u. a. von *J. W. Williams* (19) versucht wurde, ob für ein bestimmtes polares Molekül in verschiedenen Lösungsmitteln stets dasselbe Moment gefunden wird. Innerhalb der Fehlergrenzen ergab sich damals die Gültigkeit der Voraussetzung: Als aber in neuerer Zeit *H. Müller* (20) auf meine Veranlassung mit verbesserten experimentellen Methoden ge-

nauere Messungen ausführte, zeigte sich, daß doch ein zwar kleiner, aber unzweideutiger Einfluß des Lösungsmittels vorhanden ist, daß also für dasselbe Molekül in verschiedenen Lösungsmitteln nicht genau dasselbe Moment gefunden würde. Die Versuchsergebnisse wurden auch von anderer Seite bestätigt, und es wurde von verschiedenen Autoren versucht, den Einfluß des Lösungsmittels theoretisch zu begründen und abzuschätzen. Ich habe nicht den Eindruck, daß wir uns in diesem Punkte bis zur vollen Klarheit durchgerungen haben, und ich habe deshalb im vergangenen Jahre versucht, einen Einblick zu gewinnen in das dielektrische Verhalten reiner unverdünnter polarer Flüssigkeiten, bei denen die gegenseitige Beeinflussung der Moleküle besonders stark ist, und man deshalb gezwungen ist, sich mit sehr großen Effekten auseinanderzusetzen. Tatsächlich ist es unmöglich, das dielektrische Verhalten von Flüssigkeiten wie Wasser, den Alkoholen, Nitrobenzol usw. auf Grund der für Gase gültigen Theorie vorauszusagen. Die Moleküle verhalten sich hier durchweg so, als ob ihr Moment kleiner ist als das an freien Teilchen beobachtete. Ganz ähnliche Verhältnisse liegen vor beim *Kerr*-Effekt. Auch hier zeigt der Versuch, daß selbst unpolare Moleküle, wenn sie in der Flüssigkeit stark zusammengedrängt sind, sich so verhalten, als ob die Differenzen ihrer Polarisierbarkeit in verschiedenen Richtungen, auf denen ja der *Kerr*-Effekt beruht, in der Flüssigkeit geringer sind als im Gas. An eine wirkliche Änderung der Elektronenstruktur des Moleküls darf hier offenbar ebensowenig gedacht werden, wie bei den polaren Molekülen an eine tatsächliche Änderung ihres Momentes, denn die Refraktion und damit die Summe der Polarisierbarkeiten in den drei Hauptrichtungen wird von der Verflüssigung kaum beeinflusst. Nun muß aus den deutlichen Interferenzen, welche selbst einatomige Flüssigkeiten hervorrufen, wenn sie Röntgenlicht zerstreuen, sowie aus der Tatsache, daß monochromatisches, sichtbares Licht durch gewöhnliche *Rayleigh*-Streuung in ein enges Triplett aufgespalten wird, geschlossen werden, daß schon im flüssigen Zustande eine quasikristalline Struktur der Molekülanordnung und der Molekülbewegung vorhanden ist. Daraus folgt aber, daß ebensowenig wie die translatorische Bewegung die Rotation der Moleküle in der Flüssigkeit als frei betrachtet werden darf. Man kann denn auch, wie ich zu zeigen versuchte, das dielektrische Verhalten polarer Flüssigkeiten verstehen, wenn man auf die Behinderung der freien Drehung achtet und die bekannten Dielektrizitätskonstanten unter Heranziehung der im Gaszustande gemessenen Momente dazu verwendet, um die bei einer Moleküldrehung auftretende potentielle Energie abzuschätzen. Es ergaben sich für diese Energie Werte, welche ein Mehrfaches der thermischen Energie kT betragen können (21).

Von besonderer Bedeutung sind diese Überlegungen auch für einen Effekt, der für die Existenz einer Orientierung der Moleküle überhaupt kennzeichnend ist. Kleine Feldstärken erzeugen durch Orientierung eine Polarisation, welche der Feldstärke proportional ist. Wenn aber ein sehr starkes konstantes Feld angelegt wird und dann gemessen wird, welche zusätzliche Polarisation jetzt durch ein übergelagertes schwaches Feld hervorgebracht wird, dann muß nach der Dipoltheorie vorausgesehen werden, daß nunmehr ein geringerer Polarisierungseffekt auftreten wird, denn teilweise sind ja die Moleküle durch das starke Feld schon eingestellt. *Herweg* (22) konnte als erster experimentell zeigen, daß dieser sogenannte Sättigungseffekt existiert und daß er für den von ihm untersuchten Äthyläther in seiner Größe der Vorausberechnung entspricht. Bei Versuchen von *Malsch* (23) an stark assoziierenden Flüssigkeiten, wie Wasser, die Alkohole usw., stellte sich aber heraus, daß der Effekt sehr viel kleiner war, als nach

der Theorie frei drehbarer Dipole zu erwarten ist. Hier bringt nun die Berücksichtigung der quasikristallinen Struktur der Flüssigkeiten wieder die Aufklärung. Die teilweise außerordentlich großen Unterschreitungen, welche beobachtet wurden, folgen quantitativ auf Grund der gleichen Werte für die Behinderungsenergie, wie sie zur Erklärung der beobachteten Werte für die Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeiten eingeführt werden müssen (24).

Zugleich mit der Entwicklung der Dispersionsmethode in ihrer Anwendung auf Flüssigkeiten tritt die wichtige Frage in den Vordergrund, wie denn in diesem Falle das Verschwinden der Orientierung mit zunehmender Frequenz im einzelnen stattfindet. Von scharfen Energiestufen einer freien Rotation kann in einer Flüssigkeit nicht wie bei einem Gase die Rede sein. Eine andere Betrachtung, bei welcher das polare Molekül in Analogie gesetzt wird zu einem größeren Teilchen, dem sich bei seiner Rotation Reibungswiderstände entgegensetzen, sollte der Wirklichkeit mehr entsprechen. Wenn das aber so ist, dann wird es für die polaren Flüssigkeiten charakteristisch sein, daß eine durch ein äußeres Feld hervorgerufene Orientierung beim plötzlichen Verschwinden des Feldes sich nicht sofort den neuen Verhältnissen anpaßt, sondern einige Zeit braucht, um wieder in völlige Unordnung überzugehen. Oder anders ausgedrückt: Es existiert eine Relaxationszeit, und diese wird in ihrer Größe bestimmt durch die Abmessungen des polaren Moleküls und durch die Viscosität der Flüssigkeit. Auf dieser Grundlage läßt sich eine Theorie der Orientierung unter dem Einfluß beliebig zeitlich veränderlicher Felder aufbauen. In ihrer Anwendung auf periodisch veränderliche Felder führt diese einerseits zu dem Ergebnis, daß die Orientierung sich um so weniger ausbilden kann, je höher die Frequenz ist, daß also eine anomale Dispersion der Dielektrizitätskonstante bei allen polaren Flüssigkeiten existieren muß. Der für den Abfall der Dielektrizitätskonstante maßgebende Frequenzbereich sollte bei gewöhnlichen Flüssigkeiten nicht zu hoher Viscosität elektrischen Wellen von einigen Zentimeter Wellenlänge entsprechen. Andererseits sollte infolge der sich einstellenden Phasendifferenz zwischen Feldstärke und Polarisierung die anomale Dispersion mit dem Auftreten dielektrischer Verluste verbunden sein (25).

Genau diese Erscheinungen wurden von *Drude* in einer Reihe von Flüssigkeiten entdeckt, und es kann kein Zweifel darüber bestehen, daß sie wirklich durch die polare Struktur der Moleküle bedingt sind. Die ausgesprochene Temperaturempfindlichkeit der anomalen Dispersion und Absorption entspricht dem großen Temperaturkoeffizienten der makroskopisch gemessenen Viscosität, wie besonders deutlich durch Versuche von *Mizushima* (26) dargetan wurde. Damit wird angedeutet, daß die Übertragung der üblichen Viscositätsgesetze bis auf Teilchen molekularer Abmessungen nicht jeder Berechtigung entbehrt. Besonders für relativ große Moleküle wird man genauere quantitative Aussagen machen dürfen. Das ist aber ein interessantes Gebiet, denn in dieser Weise erhält man in der Beobachtung der dielektrischen Dispersion und Verluste bei Hochfrequenz ein Mittel, um die Abmessungen großer Moleküle zu bestimmen. In neuerer Zeit sind Versuche im Gange, um aus den dielektrischen Verlusten verdünnter Lösungen von polaren Substanzen in nicht polaren Lösungsmitteln die Relaxationszeit zu bestimmen und diese mit den Molekülkonstanten in Zusammenhang zu bringen. Ich habe den Eindruck, daß auf diesen Gebieten, wie bei den Verlusten, welche reine polare Flüssigkeiten zeigen, durch Berücksichtigung der quasikristallinen Struktur der Flüssigkeiten die theoretische Annäherung an die wirklichen Verhältnisse noch wesentlich weiter getrieben werden kann (21, 25). Dieser Gedanke liegt um so näher, als auch umgekehrt Dispersion

und Absorption in festen Körpern beobachtet wird, wie zuerst von *Errera* (27) für Eis gefunden wurde. Man hat es hier und in ähnlichen Fällen, wie besonders *Pauling* (28) hervorgehoben hat, mit Kristallen zu tun, in denen Atomgruppen mehr oder weniger frei rotieren können, die also innerlich teilweise „flüssig“ sind.

Nachdem im vorstehenden Teil versucht worden ist, einen Überblick über die Bestimmungsmethoden der Dipolmomente und ihre Rolle bei der Erklärung der dielektrischen Erscheinungen zu geben, muß jetzt eine Besprechung ihrer Bedeutung für **Fragen der eigentlichen Molekülstruktur** folgen. Es kann sich bei der Ausdehnung, die dieser Zweig angenommen hat, nicht um eine umfassende Darstellung handeln. Ich muß mich damit begnügen, an Hand einiger charakteristischer Beispiele die Richtlinien zu beleuchten (17, 18).

Die Atome der Edelgase sind unpolar, dem zentrisch symmetrischen Aufbau ihrer Elektronenwolke entsprechend. Ebenso erweisen sich zweiatomige Moleküle, welche aus zwei gleichen Atomen bestehen (N_2 , O_2) als unpolar. Dagegen tritt sofort eine Polarität auf, sobald die zwei Atome verschieden sind. Sie ist klein, wenn beide Atome im Periodischen System einander nahestehen (CO) und wird erst groß bei Molekülen wie etwa HCl . Die Größe des Momentes entspricht aber bei weitem nicht dem Werte, welcher einem Gebilde zukommen würde, das aus einem H -Ion und einem Cl -Ion in vorgegebenem Kernabstand bestehen würde. Das tatsächliche Moment ist mit $\mu = 1,04 \cdot 10^{-18}$ nur etwa $\frac{1}{6}$ jenes Wertes. Denkt man sich ein HCl -Molekül entstanden aus zwei nahe aneinander gebrachten Ionen, so tritt also ein beträchtliches Eindringen des H -Kernes in die Elektronenwolke des Cl -Ions ein, wodurch das ursprünglich vorhandene Moment zu $\frac{5}{6}$ kompensiert wird. Eine tatsächliche quantentheoretische Berechnung von Momenten scheint nicht leicht zu sein. Jedenfalls ist die Berechnung von *Kirkwood* (29) für die Moleküle HF , HCl , HBr und HJ die einzige, welche bisher zum Ziele geführt hat.

Moleküle, welche aus drei Atomen bestehen, zerfallen in zwei Gruppen: CO_2 , CS_2 sind unpolar, dagegen haben die Moleküle H_2O , H_2S , SO_2 ein permanentes Moment. Gedeutet wird das so, daß im erstgenannten Falle die Moleküle linear sind, während die Atome der an zweiter Stelle Genannten die Eckpunkte eines Dreiecks besetzen. Die aus der Analyse der Bandenspektren folgenden Trägheitsmomente liefern eine unabhängige Bestätigung jener Strukturen. In entsprechender Weise führt die beobachtete Polarität der Moleküle NH_3 , PH_3 , AsH_3 zu einer Struktur, bei welcher N , P oder As an der Spitze und die drei H -Atome an den Eckpunkten der Basis einer dreiseitigen Pyramide anzuordnen sind.

Aus den Messungen von *Sänger* (7) an der Reihe CH_4 , CH_3Cl , CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, CCl_4 folgt, daß das Anfangs- sowie das Endglied dieser Reihe unpolar, die Zwischenstufen alle polar sind. Das steht in schönstem Einklange mit den von *van't Hoff* in die organische Chemie eingeführten Ansichten über die Kohlenstoffvalenzen.

Bei dem zweifach mit Cl oder Br substituierten Äthylen hat, wie *Errera* (30) zeigte, die *cis*-Form ein beträchtliches Moment, während die asymmetrische *trans*-Form unpolar ist, wieder im Einklange mit der Strukturformel. Die Messung der Polarität bildet überhaupt in vielen Fällen von *Cis-trans*-Isomerie ein ausgezeichnetes und bequemes Mittel, die beiden Formen zu bestimmen. Im übrigen sollte noch hervorgehoben werden, daß weder die Doppelbindung noch die Dreifachbindung zwischen zwei C -Atomen an sich eine Polarität hat. Sowohl Äthylen wie Acetylen sind beide unpolar.

Ebenso sind alle gesättigten Kohlenwasserstoffe, ob mit verzweigten oder unverzweigten Ketten, unpolar. Man wird allerdings der CH-Bindung als solcher ein Moment zusprechen müssen, aber trotzdem werden die ganzen Moleküle, wie *Smyth* (15) hervorhebt, unpolar sein, wenn man nur an den tetraedrischen Valenzrichtungen festhält, weil dann jede CH_3 -Gruppe gerade imstande ist, eine CH-Bindung elektrisch zu kompensieren.

Damit haben wir den Anfang gemacht mit einer Aufteilung des Gesamtmomentes auf Einzelmomente der Bindungen, die sich mittels vektorieller Addition zu einem resultierenden Moment wie Kräfte zusammensetzen. [Absolutwerte für die Einzelbindungen wurden in ausführlicher Weise zuerst von *Eucken* (31) angegeben.] Diese durch die Natur des elektrischen Momentes bedingte Konstruktion hat sich bei der Diskussion der Molekülstruktur auf Grund von Momentmessungen durchweg bewährt. Zwar ist die Darstellung nur eine Näherung insofern, als bei genauerem Zusehen nicht nur auf eine zusätzliche Beeinflussung benachbarter Valenzrichtungen, sondern auch auf die von den Momenten ausgehende elektrische Influenzierung des Molekülgerüsts Rücksicht genommen werden muß. Das tut aber der einfachen Methode als höchst wertvollem Mittel zur Erreichung einer ersten, guten Näherung keinen Abbruch.

Der erste Fall, der meines Wissens überhaupt von diesem Gesichtspunkte aus, und zwar von *J. J. Thomson* (32) diskutiert wurde, war der der Disubstitutionsprodukte des Benzols. Ist das Moment beispielsweise von Monochlorbenzol bekannt, so sollten die Momente der Ortho-, Meta- und Para-dichlorbenzole berechnet werden können, indem man, gestützt auf die durch das reguläre Sechseck der C-Atome charakterisierte Struktur des Benzols, zwei gleiche Monochlor-Momente vektoriell unter Winkeln von 60° , 120° und 180° zu einer Resultierenden zusammensetzt. Es stimmt genau, daß das Para-Substitutionsprodukt unpolar ist; dagegen sind die errechneten Zahlenwerte der beiden anderen Produkte und insbesondere des ortho-substituierten Benzols nicht ganz mit der Erfahrung in Übereinstimmung. Offenbar hat man es hier mit einer gegenseitigen Beeinflussung nahe benachbarter Gruppen zu tun, welche zu einer Spreizung der Valenzrichtungen führt.

Substituiert man zwei verschiedene Atome oder Gruppen in Parastellung, so kann das resultierende Moment sich sowohl gleich der Summe als auch gleich der Differenz der Einzelmomente ergeben. Das war vorauszusehen, denn ob die Summe oder die Differenz auftritt, wird davon abhängen, ob in den substituierten Gruppen ungleichnamige oder gleichnamige Ladungen nach außen zeigen. Man erhält so ein Mittel, positive und negative Gruppen (in rein elektrostatischer Definition) voneinander zu unterscheiden.

Schließlich kann es sogar bei der Substitution von zwei gleichen Gruppen in Parastellung vorkommen, daß trotzdem ein polares Molekül zustande kommt. So hat der Hydrochinondimethyläther, bei dem zwei $\text{O}-\text{CH}_3$ -Gruppen in Parastellung am Benzolring substituiert sind, das Moment $1,73 \cdot 10^{-18}$. Solche und ähnliche Befunde erklären sich dann dadurch, daß das Moment der Einzelgruppen nicht in der Ebene des Benzolringes liegt. Offenbar bilden die zwei Valenzrichtungen des O-Atoms einen kleineren Winkel als 180° miteinander, wie das ja auch schon beim H_2O -Molekül der Fall ist. Dieses zusammen mit der mehr oder weniger freien Drehbarkeit jeder Gruppe um die Achse, welche vom C-Atom des Benzolkerns zum O-Atom zeigt, bedingt es, daß außer für ganz spezielle Stellungen der beiden $\text{O}-\text{CH}_3$ -Richtungen das Molekül stets ein resultierendes Moment haben wird und daher im Versuch ein mittleres Moment

beobachtet werden muß. Es ist klar, daß man durch Kombination von Messungen an geeigneten Substitutionsprodukten sowohl über die Valenzwinkelung wie über die größere oder geringere Freiheit der Drehung wertvolle Schlüsse ziehen kann, und es sind denn auch von vielen Seiten Polaritätsmessungen zu diesem Zwecke verwendet worden.

Ein besonders interessanter Fall tritt dann auf, wenn die potentielle Energie, welche die Freiheit der Drehung beschränkt, vergleichbar mit der thermischen Energie der Umgebungstemperatur ist. Ein solcher Fall liegt unter anderem vor beim 1,2-Dichloräthan, in dem eine Verdrehung der beiden CH_2Cl -Gruppen um die C—C-Bindung stattfinden kann. Die Lage mit geringster potentieller Energie ist hier die Translage, der als solcher das Moment Null zukommt. Mit steigender Temperatur werden die Amplituden der Verdrehung immer größer, und schließlich sind bei genügend hoher Temperatur alle Verdrehungswinkel berechtigt. Mit dieser letzten Situation ist aber ein Moment verknüpft, und wir müssen daher erwarten, daß das bei verschiedenen Temperaturen beobachtete „permanente“ Moment des Moleküls nicht konstant sein, sondern mit wachsender Temperatur bis zu einem Grenzwert zunehmen wird. In der Tat ist das auch das Ergebnis der Beobachtung; die Temperaturkurve läßt sich verwenden, um quantitative Aussagen über die Größe der Verdrehungsarbeit abzuleiten (33).

Die Überzeugung der Chemiker, daß die Strukturformel in der Tat eine der Natur entsprechende Zeichnung der räumlichen Atomanordnung im Molekül ist, wird offenbar durch die vorstehende Aufzählung glänzend bestätigt. Es fehlt ihr manchmal nur das eine, daß sie maßstäblich ist. Man wird sich also nach einer Methode umsehen, mit der **Abstandsmessungen im Molekül** ausgeführt werden können. Seit der *Laueschen* Entdeckung (34) der Kristallinterferenzen wissen wir, daß die Wellenlänge der Röntgenstrahlen klein genug ist, um jenen Zwecken angepaßt zu sein. Will man aber freie Moleküle untersuchen, so steht man vor der Schwierigkeit, Teilchen behandeln zu müssen, welche nicht wie ein Kristall in fester Orientierung im Raum fixiert werden können. Glücklicherweise aber konnte ich zeigen (35), daß jedes Atomgerüst, das mit Röntgenstrahlen bestrahlt wird, in seiner Streustrahlung erkennbare Interferenzen hervorbringen muß, selbst dann noch, wenn es dauernd und unkontrollierbar seine Orientierung im Raume wechselt. Von dieser Überlegung wurde ich geleitet, als zusammen mit *Scherrer* (36) die **Interferenzen** von Kristallpulvern und Flüssigkeiten aufgefunden wurden. Diese Versuche waren die Vorstufen zu dem ersten, 1929 zusammen mit *Bewilogua* und *Ehrhardt* (37, 42) ausgeführten Versuch, durch Streuung an CCl_4 -Dampf Interferenzen zu erzeugen.

Die Grundlagen für die Deutung und Verwertung von Streuaufnahmen bildet die folgende Aussage der Berechnung: Die Intensität des Röntgenlichtes nimmt mit zunehmendem Winkel ϑ zwischen Primär- und Sekundärstrahl sowohl bei der Streuung an Atomgasen wie an Molekülgasen allmählich ab, und zwar stets als Folge eines Interferenzeffektes. Bei den Atomen folgt diese Abnahme einer glatten Kurve, bei den Molekülen dagegen treten in der Streustrahlungskurve wirkliche Maxima und Minima oder auch nur Wellungen auf. Konstruieren läßt sich eine solche Streukurve als Superposition von ebensoviel Einzelkurven, als es Atomabstände im Molekül gibt. Besteht das Molekül beispielsweise aus N Atomen, für die eine Numerierung $1 \dots m$ oder $n \dots N$ angenommen wird, so erhält man für die Intensität bis auf einen hier unwesentlichen Faktor die Darstellung:

$$J = \sum_{m=1}^{m=N} \sum_{n=1}^{n=N} \psi_m \psi_n \frac{\sin x_{mn}}{x_{mn}}$$

Die Größe x_{mn} ist dabei dem Abstände l_{mn} vom Atom m zum Atom n proportional und hat, wenn mit der primären Wellenlänge λ bestrahlt wird, die Bedeutung

$$x_{mn} = 4\pi \frac{l_{mn}}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$$

Die Größen ψ_m bzw. ψ_n sind die sogenannten Atomformfaktoren der Atome m bzw. n und stellen die von jenen Atomen gestreuten Amplituden dar.

Jeder Atomabstand im Molekül erzeugt also für sich eine mit zunehmendem Winkel θ an- und abschwellende Intensität, gemäß der Funktion $\frac{\sin x}{x}$. Bei großen Atomabstand liegen daher die Maxima eng zusammen, bei kleinem Abstände rücken sie weiter auseinander. Die relative Wichtigkeit der verschiedenen Atomabstände wird gemessen durch das Produkt der Atomformfaktoren ψ . Diese sind nach verschiedenen Methoden [Thomas-Fermi, Pauling-Sherman (38)] zu berechnen oder noch genauer den von Hartree (39) aufgestellten Tabellen zu entnehmen. Für kleine Winkel ist ein solcher Atomformfaktor einfach der im Atom enthaltenen Elektronenzahl proportional. Infolgedessen haben für die Intensitätsverteilung die Abstände zwischen den Atomen größerer Atomgewichte die Hauptbedeutung, weniger wichtig sind die Abstände zwischen leichten und schweren Atomen, und am unwichtigsten sind die Abstände zwischen leichten Atomen.

Genau genommen muß noch berücksichtigt werden, daß bei der Streuung Polarisation der Strahlung auftritt und deshalb die Intensität in der Umgebung der 90°-Richtung herabgesetzt wird. Außerdem hat jede Aufnahme einen Untergrund von inkohärenter Strahlung, die im Sinne des Compton-Effektes eine kleine Wellenlängenänderung durchgemacht hat und nicht zu den Interferenzen beiträgt. Auf die Darstellung dieser, mehr als Korrekturen in Betracht kommenden Umstände würde in der obigen Darstellung keine Rücksicht genommen.

Daß der erste Versuch an CCl_4 -Gas vorgenommen wurde, war kein Zufall. Legen wir für die Struktur dieses Moleküls das Tetraeder zugrunde, so kommen darin vier gleiche Abstände zwischen den schweren Cl-Atomen neben vier unter sich gleichen, aber nach dem obigen viel weniger wichtigen Abständen zwischen dem leichten C- und den schweren Cl-Atomen vor. Es stand also zu hoffen, daß eine Intensitätsverteilung zustande kommen würde, welche relativ ausgesprochene Intensitätsmaxima und -minima aufweisen würde, und das Experiment bestätigte diese Erwartung. Zur Bestimmung der Atomabstände im Molekül ist es jetzt nur nötig, die beobachtete Winkellage der Maxima und Minima mit der aus der theoretischen Darstellung folgenden zu vergleichen. Bei bekannter Wellenlänge der Primärstrahlung hat man durch passende Wahl der Atomabstände dafür zu sorgen, daß Theorie und Experiment übereinstimmen. Das ist bei CCl_4 besonders einfach, da das Tetraeder durch Angabe einer einzigen Länge, etwa der Kantenlänge, vollständig bestimmt ist. Bei einem genauen Vergleich muß natürlich verlangt werden, daß nicht nur auf die Lage der Maxima und Minima geachtet wird, sondern daß die Intensitätskurve in ihrem ganzen Verlauf sich mit der theoretisch berechneten deckt. Sorgfältige Versuche in dieser Richtung unter Benutzung rein monochromatischer Primärstrahlung, welche durch Kristallreflexion gewonnen wurde, sind im Leipziger Laboratorium von van der Grinten (40) ausgeführt worden. Die ausgezeichnete Übereinstimmung, welche sich hier zeigte, kann als unmittel-

barer experimenteller Beweis für die reguläre Tetraederstruktur des CCl_4 -Moleküls angesehen werden.

Nachdem die Streuversuche mit Röntgenstrahlen gezeigt hatten, daß Interferenzen am Einzelmolekül erhalten werden können, veröffentlichten Mark und Wierl 1930 (41) erste Ergebnisse ähnlicher Versuche mit Kathodenstrahlen. Da nach de Broglie Elektronenstrahlen miteinander interferieren können mit der Wellenlänge $\lambda = h/p$ (h = Plancksches Wirkungsquantum, p = Impuls des Elektrons), führte auch diese Methode zum Erfolg. Vergleicht man beide Methoden miteinander, so besteht der Vorteil der Kathodenstrahlmethode darin, daß wegen der viel stärkeren Interaktion der Elektronen mit den elektrischen Ladungen im Atom die Expositionszeiten hier viel kleiner (von der Größenordnung einer Sekunde) werden, während sie bei Röntgenstrahlen nach Stunden rechnen. Zweitens ist bei den gebräuchlichen Spannungen die Wellenlänge der Kathodenstrahlen (0,07 Å bei 30000 V) wesentlich kleiner als die der benutzten Röntgenstrahlen (etwa 1 Å). Infolgedessen können die Interferenzen bis zu höheren Ordnungen aufgenommen und verfolgt werden. Dagegen haben die Röntgenstrahlen den Vorteil, daß Aufnahmen erhalten werden, welche sich ohne besondere Mühe zu vollständigen Intensitätskurven auswerten lassen. Dazu kommt noch, daß der von der inkohärenten Strahlung herrührende Untergrund bei Röntgenstrahlen sich von der Intensität Null ausgehend erst mit zunehmendem Streuwinkel stärker entwickelt, während bei Kathodenstrahlen umgekehrt die größte Intensität bei kleinen Winkeln auftritt. Infolgedessen sind bei Röntgenstrahlen die Maxima stärker ausgeprägt.

Es erhebt sich nun die Frage, mit welcher Genauigkeit aus den jedenfalls, wegen der geringen Zahl der interferierenden Atome, nur verwaschenen Maxima die Abstände im Molekül bestimmt werden können. Das können wir sehr gut an Hand von Versuchen beiderlei Art über das CCl_4 -Molekül, das allmählich eine Art Standard-Substanz geworden ist, feststellen. Bewilogua (42) findet für den Cl-Cl-Abstand 1931 mit Röntgenstrahlen 2,99 Å und Wierl (43) kurz danach mit Kathodenstrahlen 2,98 Å. Die nächsten zwei Jahre 1932 und 1933 bringen drei weitere Arbeiten mit Kathodenstrahlen, die zu den Werten 2,98, 2,97, 2,98 führen (46). Die Arbeiten mit Kathodenstrahlen werden an weiteren Stellen fortgesetzt, eine, 1933, bringt den kleineren Wert 2,91, und dann folgen 1934 vier Arbeiten immer wieder mit Kathodenstrahlen, welche die noch kleineren Werte 2,87, 2,86, 2,85 und 2,87 ergeben (47, 48, 49). Das gab mir Veranlassung, als ich als Francqui-Professor in Lüttich Gelegenheit hatte, eine Röntgenstrahl- und eine Kathodenstrahl-Apparatur nebeneinander aufbauen zu lassen, die Frage nach dem genauen Wert des Abstandes erneut prüfen zu lassen. Degard und van der Grinten (44) finden nun 1935 mit Kathodenstrahlen 2,86 Å und Piérard und van der Grinten (45) mit Röntgenstrahlen 2,85 Å. Es ist demnach wohl sicher, daß der am Anfange der Entwicklung gefundene Wert etwa 4% zu hoch war und daß mit einer Fehlergrenze von $\pm 0,01$ Å der Wert 2,86 Å als der richtige anzusehen ist. Damit sind die obengenannten Messungen aus 1934 von Brockway und Pauling (46), Coslett und de Laszlo (47), von de Laszlo (48) und von Brockway und Wall (49) ebenfalls im Einklang.

In den 7 Jahren seit 1929 sind außer CCl_4 viele andere Moleküle interferometrisch untersucht worden, in einem Handbuchsartikel von Hengstenberg und Wolf (50) wird 1935 eine Liste von 66 Substanzen aufgeführt, in einem Artikel von Brockway aus dem Jahre 1936 in Reviews of modern Physics (51) enthält die Liste 143 Substanzen. Genaue Abstandsangaben, wie sie in solchen Tabellen enthalten sind, haben deshalb ein besonderes Interesse,

weil sie im Sinne der von *Pauling* verfolgten Richtung interessante Rückschlüsse auf die Art der Bindung gestatten. Daneben ist aber auch das Bild der räumlichen Struktur, welches erhalten wird, von Bedeutung. Nur einige unvollständige Angaben, welche einen allgemeinen Eindruck vermitteln sollen, können hier Platz finden.

Schon in der Arbeit aus dem Jahre 1931 von *Bewilogua* (42) wurde für die Reihe CCl_4 , CHCl_3 , CH_2Cl_2 , CH_3Cl gezeigt, wie das Streubild sich mit abnehmendem Chlorgehalt der auf der Tetraederstruktur aufgebauten Erwartung entsprechend gesetzmäßig ändert. Daneben wurde der Schluß gezogen, daß bei Verminderung der Zahl der Cl-Substituenten eine Vergrößerung des Cl—Cl-Abstandes Hand in Hand geht. Letzteres Ergebnis ist gelegentlich angezweifelt worden; neuere Messungen mit beiden Methoden (52) zeigen aber übereinstimmend, daß zunächst beim Chloroform der Cl—Cl-Abstand in der Tat um 3,5% größer ist als im CCl_4 , d. h. um denselben relativen Betrag, den auch *Bewilogua* ableitete. Es ist also eine Abstoßung zwischen den Cl-Atomen wirksam, wie man sie auch aus den Ergebnissen der Momentmessungen folgern würde.

Wierl (43) hat gezeigt, und das wurde wieder von anderen Beobachtern bestätigt, daß neben CCl_4 auch die analogen Moleküle SiCl_4 , TiCl_4 , GeCl_4 und SnCl_4 Tetraederstruktur besitzen. Interessant ist es, daß dasselbe zutrifft für $\text{Ni}(\text{CO})_4$, wie neuerdings *Brockway* und *Cross* (53) fanden. Die Moleküle CO_2 und CS_2 sind nach Ausweis der interferometrischen Messungen linear, in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß ihr Dipolmoment Null ist. Ferner konnte, wieder interferometrisch, nachgewiesen werden, daß in den Molekülen SF_6 , SeF_6 und TeF_6 die Fluoratome die Ecken eines regulären Oktaeders besetzen.

Daß die interferometrischen Methoden geeignet sind, zwischen Cis-Trans-Isomeren zu unterscheiden, wurde u. a. an den Dichloräthylenen gezeigt. Die Trans-Form hat, wie es sein sollte, einen wesentlich größeren Cl—Cl-Abstand als die Cis-Form. Hat man statt der Doppelbindung eine Einfachbindung zwischen den beiden C-Atomen, so tritt wieder, wie bei den Dipolen, die Frage nach der Freiheit der Drehung um die C—C-Bindung in den Vordergrund. Es ist von besonderem Interesse, daß es auch interferometrisch gelingt, die Bevorzugung der Trans-Lage nachzuweisen, worauf aus der Temperaturabhängigkeit des Dipolmomentes ebenfalls geschlossen wurde (54).

Für das Benzolmolekül, und besonders schön bei Hexachlorbenzol, kann nachgewiesen werden, daß der Sechsring eben ist und dem Kohlenstoffring im Graphit und nicht dem im Diamant entspricht (55). Das drückt sich auch in dem C—C-Abstand selbst aus, der in aliphatischen Verbindungen 1,54 Å, dagegen in aromatischen Verbindungen 1,41 Å beträgt. Noch kleiner wird dieser Abstand bei Doppel- oder gar Dreifach-Bindung (50, 51).

Zum Schluß mögen noch zwei allgemeine Fragen angeschnitten werden, die beide bisher erst unvollständig beantwortet sind.

Ist es möglich, mit den interferometrischen Methoden die thermischen Schwingungen der Atome im Molekül zu messen? Versuche und Messungen von *James* (56) führten zum Resultat, daß in dem Molekül SiCl_4 , welches gewählt wurde, weil die Cl-Atome hier etwas lockerer gebunden sind als in CCl_4 , die Schwingungen zu klein sind, um mit Hilfe von Röntgeninterferenzen mit Sicherheit nachgewiesen werden zu können. Aus den Ergebnissen von *Raman*-Effekt-Messungen kann der Schluß gezogen werden, daß bei den meisten Molekülen die elastischen Konstanten relativ groß sind; so ist beispielsweise die C—C-Bindung in aliphatischen Kohlenwasserstoffen von derselben Härte wie im Diamant. Den zu flachen Verlauf der Schwärzungskurve von Kathoden-

strahltaufnahmen von CCl_4 in der Nähe des 5. Maximums hat indessen neuerdings *van der Grinten* (57) auf den Einfluß der Atomschwingungen zurückgeführt. Es ist demnach möglich, daß durch die Untersuchung des Intensitätsverlaufes von Elektronenaufnahmen in der Nähe geeignet ausgewählter Interferenzmaxima hoher Ordnung auch die Atomschwingungen im Einzelmolekül nachweisbar und meßbar werden.

Kann man mit interferometrischen Methoden an einzelnen Molekülen die Lage der Wasserstoffatome bestimmen? Mit Röntgenstrahlen wird das kaum gelingen, denn da die Röntgenstreuung auf die Elektronen anspricht, ist es notwendig, daß diese in genügender Konzentration in zentrischer Verteilung um den Kern vorhanden sind, dessen Lage gemessen werden soll. Das ist aber beim H-Kern nicht der Fall. Es streuen im Gegenteil, wie neuere Versuche von *Thomer* (58) zeigen, die Moleküle Ne , H_2O , NH_3 und CH_4 mit gleicher totaler Kernladung alle nahezu wie einatomige Gase. Man kann nur, das allerdings sehr deutlich, nachweisen, daß die Elektronenwolke um so ausgedehnter ist, auf je mehr Einzelkerne die totale Kernladung von 10 Einheitsladungen verteilt ist. Ob die Elektronenstreuung, die unter größeren Winkeln hauptsächlich am Kern stattfindet, hier besser verwendet werden kann, ist experimentell noch unentschieden. Vorläufig ist es jedenfalls angebracht, Wasserstoffatome, für deren Lage im Molekül man sich besonders interessiert, zunächst, sofern das angängig ist, auf chemischem Wege durch schwerere Atome, wie etwa Cl, zu ersetzen.

Als allgemeines Ergebnis der vorstehenden Ausführungen möchte ich hervorheben, daß die besprochenen physikalischen Methoden neben einer Präzisierung eine glänzende Bestätigung der auf rein chemischem Wege zuerst gewonnenen Ansichten über den räumlichen Bau der Moleküle geliefert haben.

Literaturverzeichnis.

- (1) *P. Debye*, Physik. Z. 13, 97 [1912]; Verh. dtsch. physik. Ges. 15, 777 [1913]; Zusammenfassung in: Polare Molekeln, Leipzig 1929; Hdb. d. Radiolog. Bd. VI, Teil 2. 2. Aufl. 1934.
- (2) *P. Langevin*, J. Physique Radium 4, 678 [1905]; Ann. d. Chim. Phys. 8, 70 [1905]. — (3) *J. J. Thomson*, Philos. Mag. J. Sci. 28, 757 [1914]. — (4) *Van Vleck*, Physic. Rev. 29, 727 u. 30, 31 [1927]. (5) *K. Bädcker*, Z. physik. Chem. 36, 305 [1901]. — (6) *M. Jona*, Physik. Z. 20, 14 [1919]. — (7) *R. Sängner*, zusammenfassend in Leipziger Vorträge 1929, S. 1. — (8) *C. T. Zahn*, Physic. Rev. 24, 400 [1924]; 27, 455 [1926]. — (9) *P. Debye*: Polare Molekeln, 1929. — (10) *E. Wrede*, Z. Physik 44, 261 [1927]. — (11) *I. Estermann*, Z. physik. Chem. Abt. B. 1, 134 [1928] und 2, 287 [1929]. — (12) *H. Scheffers*, Physik. Z. 35, 425 [1934]. — (13) *J. Errera*: Polarisation diélectrique, Paris 1928. — (14) *L. Lange*, Z. Physik. 33, 169 [1925]. — (15) *C. P. Smyth*, zusammenfassend in Dielectric constant and Chemical structure, New York 1931. — (16) *J. W. Williams*, Physik. Z. 29, 174 [1928]. — (17) *O. Fuchs* u. *K. L. Wolf*: Hand- und Jahrbuch d. chem. Physik, Bd. 6, IB. 1935. — (18) Dipole Moments, Faraday Soc. 1934. — (19) *J. W. Williams*, Physik. Z. 29, 174 [1928]. — (20) *H. Müller*, ebenda 34, 689 [1933]. — (21) *P. Debye*, ebenda 36, 100 [1935]. — (22) *I. Herweg*, Z. Physik. 3, 36 [1920]; *I. Herweg* u. *W. Pötzsch*, ebenda 8, 1 [1921]. — (23) *I. Malsch*, Physik. Z. 30, 837 [1929]. — (24) *P. Debye*, ebenda 36, 193 [1935]. — (25) *P. Debye*, ebenda 35, 101 [1934]. — (26) *S. Mizushima*, Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. Tokio 5, 201 [1927]; 9, 209 [1928]. — (27) *J. Errera*, Journ. d. Phys. (6) 5, 304 [1924]. — (28) *L. Pauling*, Physic. Rev. 36, 430 [1930]. — (29) *J. Kirkwood*, Physik. Z. 33, 259 [1932]. — (30) *J. Errera*, Compt. Rend. 182, 1623 [1926]. — (31) *A. Eucken* u. *L. Meyer*, Physik. Z. 30, 397 [1929]. — (32) *J. J. Thomson*, Philos. Mag. J. Sci. (6) 46, 513 [1923]. — (33) *L. Meyer*, Z. physik. Chem. Abt. B. 8, 27 [1930] u. *C. T. Zahn*, Physic. Rev. 38, 521 [1931]. — (34) *M. v. Laue*, Münchener Ber. 1912, 303. — (35) *P. Debye*,

Ann. Physik **46**, 809 [1915]; J. math. phys. Mass. Inst. of Techn. **4**, 133 [1925] u. Physik. Z. **28**, 135 [1927]; vgl. a. P. Ehrenfest, Amst. Akad. **23**, 1132 [1915]. — (36) P. Debye u. P. Scherrer, Kristallpulver: Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl. 1916, S. 1; Physik. Z. **17**, 277 [1916]; Flüssigkeiten: Gött. Nachr. 1916, S. 16. — (37) P. Debye, L. Bewilogua u. F. Ehrhardt, Physik. Z. **30**, 84 [1929]; Sächs. Akad. Ber. **81**, 29 [1929]. — (38) L. H. Thomas, Proc. Cambridge philos. Soc. **23**, 542 [1927]; E. Fermi, Z. Physik. **48**, 73 [1928]; L. Pauling u. Sherman, Z. Kristallogr., Kristallogeomet., Kristallphysik, Kristallchem. (Abt. A d. Z. Kristallogr. Mineral., Petrogr.) **81**, 1 [1932]. — (39) D. R. Hartree, Proc. Cambridge philos. Soc. **24**, 89 [1928]; Tabellen bei R. W. James u. G. W. Brindley, Philos. Mag. J. Sci. **12**, 81 [1931]. — (40) W. v. d. Grinten, Physik. Z. **34**, 609 [1933]. — (41) H. Mark u. R. Wierl, Naturwiss. **18**, 205 [1929]. — (42) L. Bewilogua, Physik. Z. **32**,

265 [1931]. — (43) R. Wierl, Ann. Physik. **8**, 521 [1931]. — (44) Degard u. v. d. Grinten, Bull. Soc. Roy. Sci. Liège, No 4-5, 1935. — (45) Picard u. v. d. Grinten, 2. Congrès Nat. des Sciences, 1935. — (46) L. O. Brockway u. L. Pauling, J. Chem. Phys. **2**, 867 [1934]. — (47) Cosslett u. de Laszlo, Nature **134**, 63 [1934]. — (48) De Laszlo, Proc. Roy. Soc., London, Ser. A **146**, 672 [1934]. — (49) Brockway u. Wall, J. Amer. chem. Soc. **56**, 2273 [1934]. — (50) Hengstenberg u. Wolf: Hand- und Jahrbuch d. chem. Physik. Bd. 6, I A, 1935. — (51) Brockway, Rev. mod. Physics **8**, 231 [1936]. — (52) Degard u. Picard, noch unveröffentlicht. — (53) Brockway u. Cross, J. Chem. Phys. **3**, 828 [1935]. — (54) F. Ehrhardt, Physik. Z. **33**, 605 [1932]. — (55) R. Kaiser, ebenda **36**, 92 [1935]. — (56) R. W. James, ebenda **33**, 737 [1932]. — (57) W. v. d. Grinten, Nature **136**, 142 [1935] und (44). — (58) G. Thomer, Physik. Z. **38**, im Druck. [A. 152.]

Theorie und Experiment in der exakten Wissenschaft¹⁾

Von Prof. Dr. rer. nat.

WALTHER GERLACH

Physikalisches Institut
der Universität München

Inhalt: Einleitung. — Röntgenstrahlen und Kathodenstrahlen, Atomistische Forschung bis zur Wellenmechanik. — Die Strahlungsgesetze von Kirchhof bis zu Planck. — Ortho- und Parawasserstoff. — Chemie. — Theorie und Technik. — Schluß

Eingeg. 5. Oktober 1936

Die exakte Wissenschaft stellt sich die Aufgabe, die erforschbaren Bereiche der gottgegebenen Natur aufzuspüren. Ihr steht über eine ununterbrochene Kette von Übergängen je nach der Stärke des metaphysischen Triebs als Extrem gegenüber die Gruppe von Geisteswissenschaften, welche Menschenwerk wertend betrachtet, um künftiges Menschendenken und Menschentun in bestimmte Bahnen zu lenken. Der Naturforscher richtet seinen Blick auf Himmel und Erde und forscht nach den Gesetzen des Aufbaus und Ablaufs der Welt, um ein getreuliches, d. h. wissenschaftlich erweisbares Bild von ihr zu entwerfen. Nicht nach ihrem Zweck fragt er, sondern nach ihrem Wesen, er wertet nicht, er sucht zu erkennen.

Dieser Eigenart der Aufgabe entspricht die Eigenart der Methode der exakten Naturwissenschaft; in ihrer Größe liegt auch ihre Gefahr für den Menschen, der innerlich nicht stark genug ist, gegen das Versinken ins Materielle sich zu behaupten, oder der einem Wunschbild nachjagend die Berührung mit der Erde und ihren Tatsachen verliert. Denn zwei Pferde ziehen den Wagen des Naturforschers: Anschauung und Phantasie; der sie aber leitet, ist der Geist, und der Weg, den sie zum Ziele gehen, wird von dessen Art abhängen.

Ist das Ziel der Naturwissenschaft die Lösung des Welträtsels, die Verbindung der Kenntnisse und Erkenntnisse mit unserm Sein? Hier wird die Erwartung der Allgemeinheit von ihrer Art bedingt sein. Der Mohammedaner sorgt sich nicht um Welträtsel, sein Glauben steht außerhalb seiner Bemühungen, die Materie zu beherrschen, Geist und Seele leben getrennt. — Hinter jeder geistigen Betätigung des Abendländers steckt irgendwo der Trieb, in die tiefsten Rätsel der Welt einzudringen, die Welt mit den Menschen zu begreifen, Seele und Geist trennen sich höchstens einmal auf dem Weg.

Über diesen Weg von der Physik zur Metaphysik wollen wir nicht sprechen, zumal uns hier vieles als ein verfrühter Versuch erscheint; denn wer kann glauben, daß unser heutiges Weltbild in allem schon getreu ist?

¹⁾ Vortrag, gehalten in der Naturwissenschaftlichen Hauptgruppe der Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte in Dresden am 22. September 1936. Eine durch Einzeltatsachen und eingehende Belege erweiterte Fassung des Vortrags ist erschienen in Naturwiss. **24**, 721 [1936].

Haben wir nicht Fälle erlebt, daß der Versuch, eine Weltanschauung auf der schwankenden Basis einer sich entwickelnden Forschung zu begründen, zu geistigen Katastrophen führte, Materialismus, Energetik, Monismus!

Wir wissen, daß größte Naturforscher aller Zeiten Menschen tiefster Frömmigkeit waren, und bekennen uns dazu, daß nur der zur Pflege und Lehre der Wissenschaft berufen ist, der auf dem Boden einer ethischen Weltanschauung steht; sie verleiht ihm die innere Festigkeit, die eiserne Strenge gegen sich selbst, die restlose Ehrlichkeit und Klarheit, enge Verbundenheit mit der Natur, ehrfurchtsvolle Bewunderung ihrer Größe und damit jene gefesselte Freiheit zum Forschen, die in den Worten eines Biographen *Faradays* zum Ausdruck kommt: „Wenn er sein Arbeitszimmer betrat, schloß er die Tür seiner Betkammer zu.“ Als Motto unserer Ausführungen kann das Wort *Robert Mayers* dienen:

„Die ächte Wissenschaft begnügt sich mit positiver Erkenntnis und überläßt es willig den Poeten und Naturphilosophen, die Auflösung ewiger Rätsel mit Hilfe der Phantasie zu versuchen.“

Uns geht es heute um die Frage, wie der Naturforscher seine Erkenntnisse gewinnt. Nicht das Wesen des Experiments oder der Theorie, sondern ihre Aufgabe als Forschungsmittel wollen wir darstellen, aus konkreten Beispielen lernen, wie unseren großen Meistern die Vertiefung der Erkenntnisse gelang. So können wir die Bedeutung der Methoden aus ihren Leistungen erkennen. Eine solche Betrachtung gibt uns und unseren Schülern nachahmenswerte Beispiele oder Warnungen vor Irrmeinungen, sie soll auch — und das ist ein ganz besonders warmer Wunsch — die hier und da, von Zeit zu Zeit auftretenden Mißverständnisse, die in entwicklungsschwangeren Zeiten leicht zu leidenschaftlichen Äußerungen führen, klären und auf das zurückbringen, was sie sind: nämlich Meinungsverschiedenheiten, die bei offener Aussprache und Achtung der ehrlichen wissenschaftlichen Denkweise des anderen stets die Quelle fortschreitender Erkenntnis waren und bleiben. Welcher Boden ist zu solchem Tun und Denken geeigneter als der der Natur, deren Größe uns in die Schranken weist!

An die Spitze einer kurzen Übersicht über bemerkenswerte Äußerungen, die man in den Werken großer Meister