

Quantentheorie und chemische Bindung

Von Prof. Dr. TH. FÖRSTER, Max-Planck-Institut für physikalische Chemie, Göttingen

Einleitung

1. Der Chemiker wird, wenn er die physikalischen Grundlagen seiner Wissenschaft aufsucht, an verschiedenen Stellen auf das Plancksche Wirkungsquantum und auf die Quantentheorie geführt. Dies gilt nicht nur für spezielle Probleme wie das der Berechnung chemischer Gleichgewichte oder der Lichtabsorption von Verbindungen, sondern auch für das Grundproblem der Chemie, das der chemischen Bindung selbst. Zwar sind die Elementarkräfte, welche innerhalb der Molekeln zwischen Atomkernen und Elektronen wirken und letzten Endes deren Zusammenhang bedingen, keine anderen als die Coulombschen Kräfte der Elektrostatik. Die Atome und Molekeln sind aber nicht statische, sondern dynamische Systeme, deren Eigenschaften nicht allein durch die Kräfte zwischen ihren Bestandteilen, sondern ebenso wesentlich durch die Bewegungsgesetze bestimmt werden, welchen diese unterliegen. Diese Bewegungsgesetze sind aber diejenigen der Quantenmechanik. Es war erst nach der Aufstellung der endgültigen quantenmechanischen Bewegungsgesetze durch Heisenberg (1925) und Schrödinger (1926) eine quantitativ richtige Behandlung auch der chemischen Bindung möglich. Diese erfolgte dann auch, wenigstens für die einfachsten Molekeln, umgehend.

Es scheint hiernach, daß die chemische Bindung ein Effekt sei, der auch qualitativ weder aus den Gesetzen der klassischen Physik noch aus denen der älteren Quantentheorie folgt. Als ihre Ursache werden im allgemeinen, wenigstens in den typischen Fällen homöopolarer Bindung, die sogenannten Austauschkräfte zwischen den Elektronen angesehen, die als solche nur in der endgültigen Formulierung der Quantenmechanik auftreten. Andererseits sind auch, nachdem das Bindungsproblem seine prinzipielle Lösung durch die Quantenmechanik gefunden hatte, verschiedentlich Versuche unternommen worden, dasselbe wenigstens qualitativ auf elementare quantentheoretische oder gar klassisch-physikalische Gesetze zurückzuführen. So haben Hellmann und Jost (1934) die chemische Bindung durch Veränderung der kinetischen „Nullpunktsenergie“ der Elektronen in den Atomen erklärt, die aus elementaren quantentheoretischen Prinzipien zu folgern ist. Neuerdings hat Kossel (1947) darauf hingewiesen, daß auch ein klassisch-physikalisches Prinzip, das sich z. B. in der Konstanz des Drehimpuls bei Abwesenheit äußerer Kräfte zeigt, die als typisch quantenmechanisch angesehenen Wirkungen begründen läßt.

Aufgabe der vorliegenden Betrachtung soll es sein, die Zusammenhänge zwischen diesen verschiedenen Erklärungen zu untersuchen und dabei festzustellen, wie eng die Existenz der chemischen Bindung mit den elementaren Prinzipien der Planckschen Quantentheorie verknüpft ist.

Wir beschränken uns dabei, um möglichst einfache Systeme zu betrachten, auf die einfachste chemisch stabile Molekel, die des Wasserstoffs (H_2) und das noch einfachere Wasserstoffmolekülion (H_2^+), das zwar wegen seiner freien Ladung nur unter besonderen Bedingungen existenzfähig, aber dennoch in sich stabil ist. Es ist dabei angebracht, auf das Wasserstoffatom als Baustein dieser Molekeln kurz etwas einzugehen.

Das Atom

2. Bekanntlich sind die Bewegungsformen, die sich nach den Gesetzen der klassischen Mechanik für dieses System ergeben, Kreis- oder Ellipsenbahnen, auf denen das Elektron sich um den Atomkern, das Proton, bewegt. Auf solchen Bahnen wird das Elektron durch das Gleichgewicht zwischen der zum Kern gerichteten Coulombschen Kraft und der Massenträgheit („Zentrifugalkraft“¹⁾) gehalten. Auf der Bahn ist die Energie des Elektrons, die sich aus Anteilen potentieller und kinetischer Energie zusammensetzt, umso geringer, je näher es dabei dem Kern im

¹⁾ Die Zentrifugalkraft ist keine eigentliche, sogenannte eingeprägte, Kraft des Systems, sondern eine Scheinkraft, auf welche sich die Wirkung der Massenträgheit formal zurückführen läßt.

Mittel seiner Bewegung kommt. Eine Bahn dieser Art ist jedoch nur solange stabil, als das Wasserstoffatom nicht mit anderen Systemen in Wechselwirkung steht. Eine solche mit energieärmeren Systemen irgendwelcher Art würde dem Elektron Energie entziehen, wobei die Bahn auf den Kern zusammenschrumpfen müßte. Z. B. wäre durch Zusammenstoß mit anderen Atomen eine solche Wechselwirkung gegeben, wobei Energie von deren Translationsbewegung aufgenommen würde. Sogar die ganz unvermeidliche Wechselwirkung mit dem Strahlungsfeld im leeren Raum hätte die gleiche Folge.

Daß dies nicht eintritt, beruht auf der Gültigkeit der Quantengesetze für die Bewegung des Elektrons. Nach diesen ist nur eine begrenzte Auswahl der kontinuierlichen Mannigfaltigkeit nach der klassischen Physik möglicher Bahnen existenzfähig, nämlich diejenigen, welche durch die Quantenbedingungen der älteren Form der Theorie ausgezeichnet sind.

Es existiert so eine Bahn niedrigster Energie E_0 . In diesem Grundzustand seiner Bewegung besitzt das Atom eine Energie – bei formaler Rechnung unter Annahme eines punktförmigen Atomkerns ergibt sich diese sogar unendlich groß – die es im thermodynamischen Gleichgewicht mit einer energieärmeren Umgebung nicht abgeben kann.

Diese sogen. Nullpunktsenergie, welche überhaupt erst die Existenz des Atoms als dynamisches System ermöglicht, ergibt sich so als unmittelbare Folge der Quantenbedingungen für die Bewegung. Diese sind in der älteren Theorie so formuliert, daß die über die Bereiche der einzelnen Bahnkoordinaten erstreckten Integrale der zugehörigen Impulse (Phasenintegrale) ganzzahlige Vielfache des Planckschen Wirkungsquantums sein müssen, wobei noch die durch den Kern laufenden Bahnen auszuschalten sind. Die Bahn des Grundzustandes ergibt sich so bekanntlich als eine Kreisbahn mit dem Radius

$$a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} = 0,529 \text{ \AA}$$

und der Energie

$$E_0 = -\frac{e^2}{2a_0} = -\frac{2\pi^2 m e^4}{h^2} = -312 \text{ Kcal/Mol}$$

Hierbei ist die Energieskala auf den Zustand des ionisierten Atoms bezogen, E_0 bedeutet also die negative Ionisierungsenergie des Wasserstoffatoms.

In den hier auftretenden Elementarkonstanten kommt deutlich der Ursprung dieser Größen zum Ausdruck: Bahnradius und Bahnenergie ergeben sich als Folge der Kräfte zwischen den geladenen (e) Elementarteilchen, von denen sich das Elektron als leichteres bewegt (m) und wobei die Gesetze dieser Bewegung durch die Quantentheorie (h) bestimmt sind.

Die Bindung vom Standpunkt der älteren Quantentheorie

3. Wenn zwei Wasserstoffatome sich einander nähern, so wirken als Elementarkräfte nur die Coulombschen Kräfte zwischen Kernen und Elektronen. Wären die Atome statische Systeme oder dynamische Systeme mit unveränderlicher Elektronenbewegung, so ergäben sich die Wechselwirkungskräfte als Summe der Kräfte zwischen ihren Bestandteilen. Zumindest zwischen neutralen Atomen, zwischen denen sich anziehende und abstoßende Kräfte annähernd kompensieren, wäre so keine Wechselwirkung von der Stärke möglich, wie sie zur Erklärung der chemischen Bindung notwendig ist. Für die Wechselwirkung zwischen einem Atom und einem Ion (z. B. $H+H^+$) gilt das gleiche, nur zwischen Ionen entgegengesetzter Ladung wäre eine Anziehung von ausreichender Stärke möglich.

Nun bleiben bei der gegenseitigen Annäherung zweier Atome die Bewegungsformen ihrer Elektronen keineswegs die gleichen, diese werden vielmehr durch die Quantenbedingungen im vereinigten System verändert. Es ändert sich dabei der Vorrat an innerer Energie, und zwar kann dieser um erhebliche Beträge zu- oder abnehmen. Die Energieänderung bei der Annäherung der Atome ergibt zusätzliche Kräfte, die nicht unmittelbar als solche zwischen den Ladungen des Systems zu erkennen sind.

Wir betrachten zunächst unter Zugrundelegung der Vorstellung der älteren Quantentheorie die Annäherung eines Protons an ein im Grundzustand befindliches Wasserstoffatom (Bild 1a). Dessen Elektronenbahn wird bei der Annäherung verändert. Solange aber der Abstand des Protons so groß ist, daß

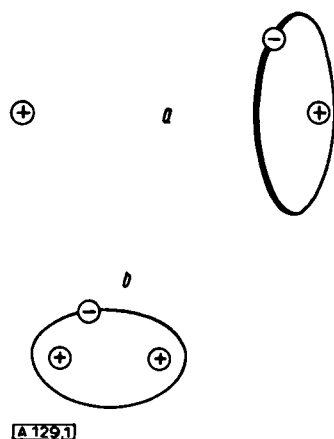


Bild 1
Bahn im Zweizentrensystem des Wasserstoffmoleküls
a) bei großem, b) bei kleinem Kernabstand.

der „Potentialberg“ zwischen den Kernen für das Elektron mit dessen vorhandener Energie nicht zu überschreiten ist, verläuft die Bewegung noch in der Umgebung desjenigen Kerns, mit dem es von Anfang an verbunden war. Bei weiterer Annäherung des Protons gehen aber die Bahnen schließlich in andere über, die beide Kerne in gleicher Weise umschließen (Bild 1b). In solchen Bahnen, in denen das Elektron sich in der Nähe beider Kerne bewegen kann, lassen sich die Quantenbedingungen mit geringerer Energie erfüllen als in dem einzelnen Wasserstoffatom. Elementar ersichtlich ist dies für die Elektronenbahn bei vereinigten Kernen, die gleich derjenigen des Elektrons im He^+ -Ion ist und den Radius $\frac{a_0}{2}$ besitzt. Bei der Ausbildung dieser Bahnen sinkt daher die Energie des Elektrons. Die quantitative Behandlung ergibt sogar, daß die gesamte Energie des Systems, die sich aus jener durch Hinzufügen der positiven Wechselwirkungsenergie der beiden Protonen ergibt, geringer als diejenige bei getrennten Kernen ist. Dies gilt allerdings nur für nicht zu geringen Abstand der Protonen, da bei weiterer Annäherung schließlich deren Abstoßungsenergie überwiegt²⁾.

Für die Interpretation der Bindungskräfte ist es von Interesse, die Beiträge potentieller und kinetischer Energie zur gesamten Bindungsenergie zu trennen. Wegen der hohen Elektronengeschwindigkeit in Kernnähe ist der Mittelwert der kinetischen Energie größer als im System getrennter Kerne. Die Bindung kann somit nur durch eine stärkere Verringerung der potentiellen Energie verursacht sein, die dadurch zustande kommt, daß sich das Elektron vorwiegend im Raum niedrigen Potentials zwischen den beiden Kernen bewegt.

Die im Wasserstoffmolekül vorliegende Einelektronenbindung ist zwar nicht der typische Fall einer chemischen Bindung, doch kommen auch solche Bindungen in stabilen neutralen Molekülen vor.

Die Bildung der neutralen Wasserstoffmolekel aus zwei vollständigen Wasserstoffatomen verläuft analog derjenigen des Wasserstoffmoleküls, wobei nunmehr beide Elektronen in die gleiche beide Kerne umschließende Bahn übergehen³⁾.

¹⁾ Die Bahnen niedrigster Energie in dem betrachteten Zweizentren-System sind Ellipsen mit den beiden Kernen als Brennpunkten. Sie ergeben allerdings Abstoßung der Kerne bis zu einem Abstand, bei dem die Ellipsenbahn zu einer Pendelbahn zwischen den Kernen ausartet, die als solche nach den Regeln der älteren Quantentheorie auszuschließen wäre. In der ausführlichen Behandlung des H_2^+ -Ions nach der älteren Quantentheorie durch Pauli (1922) sind diese Ellipsenbahnen daher nicht berücksichtigt worden. Die nur bis zu einem endlichen Kernabstand wirkende Abstoßung ändert aber nichts an der Tatsache, daß in der Gesamtheit dieser Zustände die Energie geringer als bei getrennten Kernen ist. Die Bahnen entsprechen also einem gegenüber Dissoziation durchaus stabilen Zustand des Wasserstoffmoleküls. Daß die stabilste Bahn dieser Mannigfaltigkeit eine Pendelbahn ist, dürfte wohl vom Standpunkt der älteren Quantentheorie aus nicht hinreichend sein, um die ganze Mannigfaltigkeit auszuschließen. Wenn man auch von einem solchen Modell keine quantitative Richtigkeit erwarten darf (der Bindungsabstand ergibt sich zu gering, die Dissoziationsenergie erheblich zu hoch), so zeigt es doch die Möglichkeit einer stabilen Molekel auch im Rahmen der älteren Quantentheorie.

²⁾ Das von Debye und Bohr aufgestellte Modell mit zwei in der Symmetrieebene der Kerne umlaufenden Elektronen entspricht nach dieser Auffassung einem angeregten Zustand der Wasserstoffmolekel.

Hierbei ergibt sich eine Verringerung der Energie beider Elektronen, die allerdings außer der Abstoßungsenergie der Protonen noch diejenige der Elektronen untereinander zu überwinden hat. Qualitative Betrachtung der Bewegung auf der beide Kerne umschließenden Bahn läßt erwarten, daß letztere nicht wesentlich größer als die erstere ist, und daß daher die zur Trennung der Kerne erforderliche Dissoziationsenergie in der Wasserstoffmolekel annähernd doppelt so groß als diejenige im Wasserstoffmolekülion ist. Dies müßte allerdings, wenn der Betrachtung allein die auf Grund der älteren Quantentheorie gebildeten Modelle zugrunde gelegt werden sollten, durch quantitative Rechnung noch begründet werden.

Es handelt sich hier um eine Zweielektronenbindung, wie sie für die meisten Fälle chemischer Bindung typisch ist. Beide Elektronen halten sich vorzugsweise im Raum zwischen den Kernen auf und halten diese dadurch zusammen. Es entspricht dies der auf G. N. Lewis (1916) zurückgehenden qualitativen Vorstellung der Elektronentheorie der chemischen Bindung, nach der jeder Valenzstrich durch ein solches bindendes Elektronenpaar darzustellen ist.

Die Bindung als Folge der Existenz des Wirkungsquantums

4. Sowohl bei der Ein- als auch bei der Zweielektronenbindung beruht der Energiegewinn bei der Molekelbildung darauf, daß die Atome Systeme mit innerer Bewegung und innerer Energie (Nullpunktsenergie) sind, und daß diese Energie bei der Vereinigung zweier Atome um einen erheblichen Betrag verringert wird. Daß die Atome diese Energie unabhängig von der Temperatur ihrer Umgebung besitzen, ist ausschließlich eine Folge der Quantenbedingungen für die Elektronenbahnen, die neben die Gesetze der klassischen Mechanik treten. Nur die Einschränkung der Mannigfaltigkeit nach der klassischen Theorie möglicher Bahnen durch die Existenz des Planckschen Wirkungsquantums erlaubt die stabile Existenz dieser Elektronenbahnen.

Setzt man allerdings diese Existenz in den Atomen voraus und sieht man von der Wechselwirkung mit anderen Systemen ab, so ergibt sich bei langsamer Annäherung der Kerne bereits nach den Gesetzen der klassischen Mechanik der Übergang in die gleichen molekularen Elektronenbahnen, die auch aus den Quantenbedingungen folgen. Denn ein allgemeiner Satz der klassischen Mechanik besagt, daß bei langsamer (sogen. adiabatischer) Veränderung eines Parameters die Phasenintegrale konstant bleiben. Dies sind aber die gleichen Größen, die nach der Quantentheorie ganzzahlige Vielfache des Wirkungsquantums sind.

Kossel hat in dieser Weise an dem einfachen Beispiel zweier gekoppelter harmonischer Oszillatoren gezeigt, daß sich auch in diesem System eine Anziehung von der Art ergibt, wie sie sonst als Folge „quantenmechanischer Kräfte“ angesehen wird. Bei realen Atomen ist mit der Annahme der Existenz einer inneren Bewegung allerdings bereits ein wesentliches Ergebnis der Quantentheorie vorausgesetzt. Außerdem wäre die nach den Gesetzen der klassischen Mechanik daraus hervorgehende Bewegung in der Molekel nur bei Ausschluß jeglicher Wechselwirkung mit anderen Systemen, selbst mit dem eigenen Strahlungsfeld im leeren Raume, beständig, wenn nicht auch in der Molekel die Mannigfaltigkeit der Bewegungsformen durch Quantenbedingungen eingeschränkt wäre.

Wir dürfen also die Existenz des Planckschen Wirkungsquantums als wesentliche Ursache für die Möglichkeit einer chemischen Bindung zwischen den Atomen ansehen. Es genügt zu der qualitativen Begründung bereits ein Modell, in dem das Quantenprinzip in noch unvollkommener Weise enthalten ist. Schon nach der älteren Quantentheorie ist die Ausdehnung der Bahn eines Elektrons von einem auf zwei Atome oder die Vereinigung der Bahnen zweier Elektronen verschiedener Atome mit einer Verringerung der Gesamtenergie des Systems verbunden, so daß in beiden Fällen stabile Molekel gebildet werden.

Bei Molekülen mit mehr als zwei Elektronen bestimmt allerdings noch ein weiteres Prinzip die Gesetze der chemischen Bindung. Eine aus drei Wasserstoffatomen gebildete H_3 -Molekel wäre vermutlich stabil, wenn alle drei Elektronen sich auf der

gleichen, sämtliche Kerne umschließenden, Bahn bewegen könnten. Das *Paulische Ausschließungsprinzip* (1924) verhindert jedoch die Besetzung der gleichen Bahn durch mehr als zwei Elektronen, so daß eine Molekel dieser Art nicht stabil ist⁴⁾. Aus der gleichen Ursache können auch nicht mehr als zwei Elektronen sich an dem Aufbau einer einzelnen chemischen Bindung zwischen Atomen höherer Kernladungszahl beteiligen.

Die Bindung vom Standpunkt der Quantenmechanik

5. Die Verringerung der inneren Energie zweier Teilsysteme bei deren Vereinigung läßt sich auch an anderen Modellen in quantentheoretischer Behandlung zeigen, soweit diese eine Nullpunktsenergie besitzen. Das primitivste Modell dieser Art ist das des Elektrons in einem „Kasten“. Damit ist gemeint, daß auf das Elektron innerhalb eines geschlossenen Raumes keine, an der Begrenzung dagegen eine unendlich starke rücktreibende Kraft wirken soll. Innerhalb der älteren Quantentheorie hängt es allerdings von der etwas willkürlichen Formulierung der Quantenbedingungen ab, ob man für dieses System eine Nullpunktsenergie erhält. Die Quantenmechanik ergibt eine solche und zwar folgt dies bereits aus einem deren elementarsten Prinzipien, der *Heisenbergschen Unschärfe-Relation*. Da die räumlichen Koordinaten des Elektrons auf endliche Bereiche beschränkt sind, können nach dieser die zugehörigen Impulse keine scharf definierten Werte haben. So kann auch das Elektron nicht in Ruhe sein, sondern muß einen von Null verschiedenen Mindestwert an kinetischer Energie besitzen. Diese kinetische Nullpunktsenergie ist umso größer, je kleiner die Dimensionen des Kastens sind⁵⁾.

Denkt man sich an zwei solchen gleich großen Kästen, die eine Wand gemeinsam haben und von denen einer ein Elektron enthält, jene Wand entfernt, so daß dem Elektron nunmehr der Raum beider Kästen zur Verfügung steht, so wird diese Nullpunktsenergie geringer. Dasselbe gilt auch dann, wenn jeder der beiden Kästen ein Elektron enthält, da beide in den Grundzustand der vereinigten Kästen übergehen können. Bei einer größeren Zahl von Elektronen sind allerdings auch hier die Einschränkungen durch das *Pauli-Prinzip* zu beachten.

Dieses einfache System, in dem die innere Energie durch Vereinigung der beiden Teilräume zu einem Ganzen verringert wird, kann als primitives Modell einer aus zwei Atomen gebildeten Molekel aufgefaßt werden. Von *Hellmann* und *Jost* ist dies unter Verwendung der Quantenprinzip und *Pauli-Prinzip* enthaltenden *Fermi-Statistik* weiter ausgeführt worden. Allerdings erscheint in diesem Modell, das eine potentielle Energie überhaupt nicht enthält, die Verringerung als solche der kinetischen Energie, während wir oben gerade eine Verringerung der potentiellen Energie als wesentlich für die Bindung angesehen haben. Aus allgemeinen Überlegungen, die z. B. *Slater* (1933) durchgeführt hat, geht hervor, daß die Verringerung der Energie beim Übergang von getrennten Atomen zu einer Molekel in deren Gleichgewichtslage stets auf einer solchen der potentiellen Energie beruht, während die kinetische Elektronenenergie dabei sogar wächst.

Quantitative Behandlung des Bindungs-Problems

6. Die vorstehenden Ausführungen sollten zeigen, daß der der chemischen Bindung zugrunde liegende qualitative Effekt bereits in den nach der älteren Quantentheorie behandelten Systemen vorhanden ist und auch in der Quantenmechanik an primitiven Modellen auftritt. Die exakte quantitative Behandlung muß allerdings die strenge Theorie und das richtige Modell benutzen. Bekanntlich beschreibt die Quantenmechanik den Bewegungszustand eines Elektrons nicht durch Angabe einer Bahn, durch welche der Ort des Elektrons schärfer definiert wäre, als es nach der *Heisenbergschen Unschärfe-Relation* zu-

lässig wäre. Vielmehr sind alle Aussagen über seinen Bewegungszustand in einer Funktion $\psi(x, y, z)$ seiner räumlichen Koordinaten x, y, z enthalten. So gibt z. B. $\psi^2(x, y, z)$ die Wahrscheinlichkeit, es an einer Stelle des Raumes mit diesen Koordinaten anzutreffen. In ähnlicher Weise lassen sich aus dieser Funktion auch Angaben über die Impulse sowie über potentielle und kinetische Energie des Elektrons entnehmen.

Man erhält die Funktionen $\psi_n(x, y, z)$, die den stationären Quantenzuständen eines Elektrons in einem Atom oder einer Molekel entsprechen, als Lösungen der in jedem Falle eindeutig zu formulierenden *Schrödingerschen Differentialgleichung*, und zwar ergeben sich diese Lösungen als sogen. *Eigenfunktionen* zusammen mit den Energiewerten der betreffenden Zustände. Die *Schrödingersche Differentialgleichung* spielt in der Quantenmechanik die gleiche Rolle wie etwa das *Newtonsche Bewegungsgesetz* (Beschleunigung gleich Kraft durch Masse) in der klassischen Mechanik. Die Quantenbedingungen sind in ihr bereits enthalten und mit den mechanischen Gesetzen zu einem einheitlichen mathematischen Formalismus verwoben. Ebenso wie in den klassischen Bewegungsgleichungen werden auch in die *Schrödinger-Gleichung* die wirkenden Kräfte eingeführt. Bei den betrachteten Atomen und Molekeln sind dies allein die *Coulomb'schen Anziehungs- und Abstoßungskräfte* zwischen den Ladungen von Kern und Elektron.

Die Eigenfunktion, welche die *Schrödinger-Gleichung* z. B. für den Grundzustand des Wasserstoffatoms liefert, ist eine mit zunehmendem Abstand vom Kern abnehmende kugelsymmetrische Funktion. Sie besitzt beträchtliche Werte nur innerhalb einer Kugel, deren Radius etwa von der Größe des *Bohrschen Radius* a_0 ist. Nur innerhalb dieses Bereiches ist also das Elektron mit größerer Wahrscheinlichkeit anzutreffen.

Für den Grundzustand des Wasserstoffmoleküls, also eines Systems aus zwei Protonen in gegebenem Abstand mit einem Elektron, führt die *Schrödinger-Gleichung* zu einer Näherungslösung folgender Art.

$$(1) \quad \psi(x, y, z) \sim \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\psi_a(x, y, z) + \psi_b(x, y, z) \right]$$

Dabei bedeuten ψ_a und ψ_b die Eigenfunktionen eines Elektrons, das sich an einem der beiden Wasserstoffatome bei großer Entfernung vom anderen befindet. In diesem durch die Struktur der *Schrödinger-Gleichung* des Problems bedingten Ansatz ist der Tatsache Rechnung getragen, daß das Elektron die Möglichkeit besitzt, sich in der Umgebung beider Kerne aufzuhalten. Für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit an einer bestimmten Stelle des Raumes ergibt sich

$$(2) \quad \psi^2(x, y, z) \sim \frac{1}{2} \psi_a^2(x, y, z) + \frac{1}{2} \psi_b^2(x, y, z) + \psi_a(x, y, z) \psi_b(x, y, z)$$

Die beiden ersten Glieder der rechten Seite stellen die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten dar, die sich bei getrennten Kernen ergäben. Das dritte Glied ist als Produkt der beiden Atom-eigenfunktionen nur an den Stellen des Raumes von Null wesentlich verschieden, die innerhalb der *Bohrschen Radien* beider Atome oder nur wenig außerhalb derselben liegen. Bei weit voneinander entfernten Kernen ist dies an keiner Stelle des Raumes der Fall, bei größerer Nähe vor allem im Raum zwischen denselben. Mit zunehmender Annäherung wächst also die Wahrscheinlichkeit, das Elektron dort anzutreffen, wo es sich offenbar beim Übergang von einem Kern zum anderen aufhält.

Die quantenmechanische Beschreibung durch die Funktion (1) entspricht in gewisser Weise der Molekelbahn in Bild 1b. Auf dieser hält sich das Elektron in der Nähe beider Kerne und im Raum zwischen diesen auf. Der wesentliche Unterschied zwischen beiden Beschreibungen besteht darin, daß in der quantenmechanischen auch bei großem Kernabstand das Elektron beiden Kernen angehört, während es sich nach der Auffassung der älteren Quantentheorie eindeutig in der Umgebung des einen Kernes befindet, weil seine Energie zur Überschreitung des Potentialberges zwischen den Kernen nicht ausreicht. In der Quantenmechanik stellt ein solcher Potentialberg kein unbedingtes Hindernis dar. Er wird überschritten, wenn auch bei großer Höhe und Breite nur selten. So ergibt Gl. (2) auch bei

⁴⁾ Dagegen wäre ein H_2^+ -Ion unter hohem Druck in einem stark ionisierten Gas möglicherweise existenzfähig.

⁵⁾ So folgt für die x-Komponente der Bewegung, wenn die entsprechende Kastendimension zu $\Delta x = a$ angenommen wird,

$$\text{aus} \quad \Delta x \cdot \Delta p \sim \frac{h}{2\pi}$$

für den entsprechenden Beitrag T_x zur kinetischen Energie

$$T_x \sim \frac{(\Delta p)^2}{2m} \sim \frac{h^2}{8\pi^2 m a^2}$$

großem Kernabstand eine zwar geringe, aber von Null verschiedene Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der Symmetrieebene. Der diskontinuierliche Übergang zwischen den einen und beide Kerne umschließenden Bahnen der älteren Quantentheorie (Bild 1a und b) ist nach der Quantenmechanik kontinuierlich, indem das Elektron bei großen Kernabständen selten und bei kleinen Kernabständen häufiger von einem zum anderen Kern hinüberwechselt. Davon abgesehen, entsprechen die Bewegungsformen des Elektrons in den beiden Auffassungen einander weitgehend.

Berechnet man mit Hilfe der *Schrödinger*-Gleichung die Energie des durch Gl. (1) dargestellten Zustandes, so ergibt sich eine Abnahme mit abnehmendem Kernabstand bis zu einem Minimum und ein Wiederanstieg der Energie bei weiter verringertem Kernabstand. Da in dem hier zugrunde gelegten Ansatz von den unveränderten Eigenfunktionen der einzelnen Wasserstoffatome ausgegangen wird, und in dem gleichzeitigen Auftreten beider allein die Möglichkeit des Elektronen-Übergangs berücksichtigt worden ist, muß dieser die Ursache für das Absinken der Energie darstellen. Er tritt aber im Gegensatz zur älteren Theorie kontinuierlich ein, so daß die dort auftretenden Schwierigkeiten¹⁾ in der quantenmechanischen Theorie nicht bestehen.

Die quantitative Berechnung nach dem Näherungsansatz (1) ergibt aus der Lage des Energieminimums einen Gleichgewichtsabstand $R_0 = 1,4 \text{ \AA}$ und eine Dissoziationsenergie $D = 42 \text{ Kcal/Mol}$. Verbessert man die Rechnung, indem man nicht von starren Wasserstoffatom-Eigenfunktionen ausgeht, sondern eine Veränderung der dem Bahnradius entsprechenden Größe zuläßt, so ergibt sich $R_0 = 1,06 \text{ \AA}$ und $D = 52 \text{ Kcal/Mol}$. Weiter verbesserte Rechnungen (*Hylleraas* (1931)) haben praktisch völlige Übereinstimmung mit den aus spektroskopischen Daten ermittelten Werten $R_0 = 1,06 \text{ \AA}$ und $D = 64,1 \text{ Kcal/Mol}$ hergestellt²⁾. (*Beutler und Jünger* (1936)).

Die aus der exakten Eigenfunktion berechnete Verteilung der Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit in der Gleichgewichtslage der Molekeln (*Burrau* (1927)) läßt sich durch die Annahme eines Übergangsfalles zwischen Bahnen um einen und beide Kerne im Sinne der älteren Quantentheorie interpretieren.

Bei einem Zwei-Elektronenproblem wie dem der neutralen Wasserstoffmolekel ist die Eigenfunktion eine solche der Koordinaten beider Elektronen: $\psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2)$.

Dabei bedeutet das Quadrat dieser Funktion die Wahrscheinlichkeit, das Elektron 1 an der Stelle x_1, y_1, z_1 und gleichzeitig das Elektron 2 an der Stelle x_2, y_2, z_2 anzutreffen. Man kann hier in roher Annäherung die Eigenfunktion als Produkt zweier gleichartiger Eielektronenfunktionen ansetzen, wie sie in Gl. (1) für das Wasserstoffmolekülion benutzt worden ist.

$$(3) \quad \psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2) \sim \frac{1}{2} \left[\psi_a(x_1, y_1, z_1) + \psi_b(x_1, y_1, z_1) \right] \cdot \left[\psi_a(x_2, y_2, z_2) + \psi_b(x_2, y_2, z_2) \right]$$

Der Produktansatz entspricht der Annahme, daß die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des einen Elektrons unabhängig von der des anderen ist, so daß sich die beiden Elektronen unabhängig voneinander an beiden Kernen befinden. Im übrigen sind auch hier wie in dem entsprechenden Ansatz der Gl. (1) Wasserstoffatom-Eigenfunktionen zugrunde gelegt. Mit diesem Ansatz liefert die *Schrödinger*-Gleichung für Gleichgewichtsabstand und Dissoziationsenergie $R_0 = 0,85 \text{ \AA}$ und $D = 61 \text{ Kcal/Mol}$, unter Berücksichtigung einer Veränderung des Bahnradius $R_0 = 0,73 \text{ \AA}$ und $D = 80 \text{ Kcal/Mol}$.

Heitler und London (1927) legten ihrer Behandlung der Wasserstoffmolekel einen vom obigen verschiedenen Ansatz

$$(4) \quad \psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2) \sim \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\psi_a(x_1, y_1, z_1) \cdot \psi_b(x_2, y_2, z_2) + \psi_b(x_1, y_1, z_1) \cdot \psi_a(x_2, y_2, z_2) \right]$$

zugrunde. Dies führt mit unveränderten Wasserstoff-Eigen-

¹⁾ Die Dissoziationsenergie ist hier die für ruhende Kerne im Gleichgewichtsabstand berechnete, deren Wert in der spektroskopischen Literatur mit D_0 bezeichnet wird. Die wahre Dissoziationsenergie D_e aus dem tiefsten Kernschwingungsterm ist noch um die Nullpunktsenergie der Kerne geringer.

funktionen zu $R_0 = 0,80 \text{ \AA}$ und $D = 72 \text{ Kcal/Mol}$, mit verändertem Bahnradius zu $R_0 = 0,76 \text{ \AA}$ und $D = 87 \text{ Kcal/Mol}$ (*Wang* (1928)). Der Vergleich mit den weiter unten angegebenen Werten zeigt, daß sich mit diesem verhältnismäßig einfachen Näherungsverfahren bereits der richtige Molekelabstand, aber eine zu geringe Dissoziationsenergie ergibt.

Der Ansatz (4) nimmt an, daß sich entweder Elektron 1 am Kern a und Elektron 2 am Kern b befinden oder daß mit gleicher Wahrscheinlichkeit die umgekehrte Zuordnung vorliegt. Die Elektronen gehen hier nicht, wie es im Ansatz (3) angenommen war, unabhängig voneinander von einem Kern zum anderen über, sondern sie tauschen ihre Plätze aus, so daß niemals beide in der Umgebung des gleichen Kernes anzutreffen sind.

Beide Ansätze (3) und (4) tragen der Tatsache Rechnung, daß die Bewegung jedes der beiden Elektronen sich auf die Umgebung beider Atomkerne erstreckt. Sowohl bei der Annahme eines unabhängigen Überganges als auch bei der eines Platzwechsels ergibt sich eine Bindung der Atome zu einer stabilen Molekel. Aus der exakten Eigenfunktion kann man entnehmen, daß die Ansätze (3) und (4) beide teilweise richtig sind, wobei der letztere, der auf der Annahme eines Platzwechsels beruht, den Vorzug verdient. Der gleiche Effekt, der bereits nach der älteren Quantentheorie die Bindung verständlich macht, ist auch nach der quantenmechanischen Auffassung dafür maßgebend.

Der Vollständigkeit halber sei noch erwähnt, daß durch eine Kombination und Erweiterung der Ansätze (3) und (4) auch für die neutrale Wasserstoffmolekel exakte Eigenfunktionen erhalten worden sind (*James und Coolidge* (1934)), welche für Kernabstände und Bindungsenergie mit den spektroskopischen (*Beutler* (1935)) übereinstimmende Werte $R_0 = 0,74 \text{ \AA}$ und $D = 109,0 \text{ Kcal/Mol}$ liefern.

Molekeln mit höherer Elektronenzahl

7. Wir haben uns hier auf die Wiedergabe der für die einfachsten Molekeln erhaltenen Ergebnisse beschränkt, um an diesen besonders übersichtlichen Beispielen das Wesen der chemischen Bindung zu zeigen. Bei Atomen höherer Kernladungszahl ist die Zahl der bindungsfähigen Elektronen im allgemeinen größer. Sie ergibt sich in bekannter Weise aus dem Schalenbau der Elektronenhülle, der bereits nach der älteren Quantentheorie in Verbindung mit dem *Pauli*-Prinzip verständlich ist. Die einzelnen Bindungen kommen in ähnlicher Weise wie bei der Wasserstoffmolekel zustande, jede Einzelbindung durch Vereinigung zweier Elektronen in einer zwei Atomen gemeinsamen Bahn³⁾. Jedes Paar von Bindungselektronen ist durch Eigenfunktionsansätze der in Gln. (3) und (4) angegebenen Art oder Verallgemeinerungen derselben zu beschreiben.

Die elementaren Kräfte, welche dabei zur Wirkung gelangen, sind natürlich diejenigen, die in die *Schrödinger*-Gleichung der Molekel eingeführt worden sind und somit allein die *Coulomb*-schen Anziehungs- und Abstößungskräfte zwischen Atomkernen und Elektronen. In ihrer Wirkung sind sie allerdings wesentlich durch die Quantengesetze bestimmt. Man kann formal diese Abweichungen ebenfalls durch Kräfte beschreiben und so z. B. die Wirkung des Elektronenaustausches zwischen den Kernen auf besondere Austauschkräfte⁴⁾ zurückführen. Diese sind aber keine Elementarkräfte im eigentlichen Sinne, sondern Scheinkräfte von der Art etwa der Zentrifugalkraft. Wenn man sie wie üblich als quantenmechanische Kräfte bezeichnet, sollte man sich vergegenwärtigen, daß sie qualitativ bereits in den Grundlagen der Quantentheorie begründet sind und nicht erst in deren endgültiger Form, der Quantenmechanik, erscheinen. Die *Coulomb*-schen Kräfte zwischen den Bestandteilen der Atome zusammen mit den Bewegungsgesetzen der Quantentheorie ergeben die chemische Bindung.

³⁾ In Sonderfällen, z. B. bei den Molekeln aromatischer Verbindungen, erstrecken sich einzelne Bahnen sogar über eine größere Anzahl von Atomen. Aber auch hier wird jede höchstens von zwei Elektronen besetzt.

⁴⁾ Es sei bei dieser Gelegenheit betont, daß in der Quantenmechanik unter Austausch stets ein solcher der Elektronen zwischen den Kernen zu verstehen ist und nicht nur ein solcher der Energie.

Die quantenmechanischen Rechnungen liefern übrigens den Atomabstand zunächst im Vielfachen des Wasserstoffradius a_0 und die Dissoziationsenergie in Vielfachen der Ionisierungsenergie des Wasserstoffatoms. Der am Ende von 2. gegebene Hinweis auf den Zusammenhang dieser Größen mit Ladung und Masse des Elektrons sowie dem Planckschen Wirkungsquantum gilt daher ebenso für Atomabstand und Bindungsenergie in der Molekel.

Bei oberflächlicher Betrachtung erscheint es, als ob die Quantentheorie nur für den Typus der homöopolaren Bindung von Bedeutung sei, wie er insbesondere zwischen gleichartigen Atomen vorliegt. Von dem entgegengesetzten Grenzfalle der heteropolaren Bindung ausgehend, konnte Kossel bereits im Jahre 1916 eine Reihe von Bindungsproblemen mit Erfolg behandeln.

Die Molekel des Kaliumchlorid KCl beispielsweise, das als solches bei genügend hoher Temperatur im Dampfzustand vorliegt, besteht nach dieser Auffassung aus einem Kaliumkation K^+ und einem Chloranion Cl^- , die allein durch ihre Coulombsche Anziehung eine stabile Ionenmolekel bilden. Als Beleg für diese Auffassung kann das große Dipolmoment der Molekel ($6,3 \cdot 10^{-18}$ ESE) angesehen werden. Ebenso sind natürlich die Kristallgitter der Alkalihalogenide aus solchen Ionen aufgebaut, wobei die Bindungsenergie quantitativ aus Größe und Deformierbarkeit der Ionen und den Coulombschen Kräften berechnet werden kann.

Allerdings ist der Grund für die Stabilität der Ionen, welche die Elektronenkonfiguration von Edelgasen besitzen, nur durch die Quantentheorie verständlich. Auch Daten wie Ionenradius und -deformierbarkeit sind nur auf dieser Grundlage zu berechnen. Bei den ausgesprochenen Ionenverbindungen kommen die quantentheoretischen Elemente der chemischen Bindung bereits in der Existenz der Ionen zum Ausdruck, deren gegenseitige Kräfte dann allein elektrostatisch zu berechnen sind.

Man darf übrigens mit der Vorstellung vom Aufbau der Molekeln aus Ionen nicht zu weit gehen. Selbst so stark polare Molekeln wie diejenigen der Halogenwasserstoffe sind, wie ihre geringen Dipolmomente zeigen, eher als homöopolar denn als heteropolar anzusehen⁹⁾.

Die für beide Grenzfälle erhaltenen Theorien gestatten, die Übergänge zum anderen Bindungstypus zu berücksichtigen. Bei der heteropolaren Bindung geschieht dies durch Berücksichtigung einer Polarisierung der Ionen, bei der homöopolaren Bindung durch Mitberücksichtigung von Bewegungsformen mit beiden Elektronen am gleichen Atom. In jedem Falle ist es zweckmäßig, bei der Behandlung von dem näher liegenden Grenzfalle auszugehen, der fast stets der homöopolare ist.

Die moderne quantenmechanische Valenztheorie

8. Diese Betrachtungen sollten in erster Linie dazu dienen, den engen Zusammenhang zwischen der Quantentheorie bzw. dem Planckschen Wirkungsquantum und der physikalischen Theorie der chemischen Bindung aufzuzeigen. Es sei jedoch gestattet, die Weiterentwicklung dieser Theorie zu skizzieren. Sie ist dabei verständlicherweise nicht von den in ihrer Anwendung unsicheren Ansätzen der älteren Quantentheorie, sondern von der endgültig formulierten Quantenmechanik ausgegangen.

Die Berechnung der Eigenschaften von Molekeln aus exakten Lösungen der Schrödinger-Gleichung findet mit zunehmender Elektronenzahl sehr bald in der zunehmenden Schwierigkeit des Problems eine Grenze. In diesen Fällen ist nur mit Näherungsansätzen durchzukommen, die oft sehr primitiv sind. Die Existenz einfacherer empirischer Gesetzmäßigkeiten in den Bindungseigenschaften auch der komplizierteren Molekeln weist darauf hin, daß diese durch eine mathematisch verhältnismäßig einfache Theorie wenigstens annähernd zu erhalten sein werden. Da die exakte Theorie keineswegs einfach ist, darf man vermuten, daß bereits eine angenäherte Durchführung zum Verständnis dieser Gesetze und zur Erweiterung derselben führen wird.

⁹⁾ So ist das Dipolmoment der HCl-Molekel nur $1,03 \cdot 10^{-18}$ ESE, während zwei volle Elementarladungen bei dem vorhandenen Kernabstand ein solches von $6 \cdot 10^{-18}$ ESE ergäben. Bei den Wasserstoffverbindungen der schwereren Halogene ist die Unstimmigkeit noch größer.

Von den zu diesem Zweck entwickelten Näherungsmethoden benutzt die eine, im wesentlichen von Hund (1931) und Mulliken (1932) entwickelte, ähnliche Ansätze wie sie in Gl. (3) für die Wasserstoffmolekel angegeben sind. Sie benutzt also Eigenfunktionen einzelner Elektronen zwischen zwei und mehreren Atomen. Eine zweite Näherungsmethode, die in Fortführung der Heitler-Londonschen Rechnung durch Slater (1931) und Pauling (1931) entwickelt wurde, schließt an den Ansatz der Gl. (4) an und benutzt von vornherein Eigenfunktionen des vorliegenden Mehrelektronenproblems (allerdings mit Beschränkung auf die eigentlichen Bindungselektronen). Beide Methoden, die als verschiedenartige Wege der Annäherung zur gleichen exakten Eigenfunktion anzusehen sind, liefern qualitativ und in der Mehrzahl der Fälle auch quantitativ ähnliche Ergebnisse.

Bereits ohne numerische Durchführung ergeben beide Näherungsverfahren das Valenzregelsystem der Chemie. Die angenäherte Konstanz der Bindungsabstände und Additivität der Einzelbindungsenergien lassen sich als grobe, an die Zulässigkeit der Verfahren gebundene, Näherungen ableiten.

In quantitativer Durchführung liefern sie die Energie einer Molekel in Abhängigkeit von der Konfiguration der Atomkerne. Als Konfiguration geringster Energie ergibt sich hieraus die stabile Gleichgewichtslage der Atome. Auf diese Weise führt die quantenmechanische Valenztheorie zu den Regeln der Stereochemie. Sie liefert z. B. — dies wieder ohne eigentliche quantitative Durchführung — die Begründung dafür, daß gewisse Atome mit zwei Bindungspartnern diese auf einer Geraden anordnen (z. B. CO_2), andere dagegen nicht (H_2O). Ebenso läßt sich die Anordnung von drei Bindungspartnern in einer Ebene durch das Zentralatom (BF_3) oder außerhalb desselben (NH_3) in den einzelnen Fällen begründen. Auch die räumliche (Tetraeder-) Anordnung der Bindungspartner des vierwertigen Kohlenstoffatoms wird so erklärt. Diese qualitativen Ergebnisse liefert die quantenmechanische Valenztheorie ohne rechnerische Durchführung. Bereits mit den ersten Schritten zu einer solchen ergeben sich auch quantitative Aussagen über die Valenzwinkel in befriedigender Übereinstimmung mit der Erfahrung (z. B. van Vleck und Cross (1933): H_2O).

An einigen Stellen führt die Theorie zu einer Korrektur der auf Grund älteren chemischen Erfahrungsmaterials gebildeten Valenzvorstellungen. Die Doppelbindung besteht nach ihr aus zwei Elektronenpaaren (Teilbindungen) verschiedener Art: eines ist dem einer Einfachbindung ähnlich, während das zweite einen abweichenden Bindungstyp mit geringerem Beitrag zur Energie darstellt. Die Reaktionsfähigkeit der ungesättigten Verbindungen steht hiermit in unmittelbarem Zusammenhang. Die eigentlichen stereochemischen Aussagen der Theorie sind aber die gleichen wie die des Tetraedermodells, so gibt auch sie die ebene, nicht drehbare Anordnung der Wasserstoffatome in der Äthylenmolekel.

In einer Reihe von Fällen bestätigt die quantenmechanische Valenztheorie nicht die Grundannahme der klassischen chemischen Valenztheorie, nach der jede Molekel durch eine einzige Valenzstrukturformel zu beschreiben sein sollte. Dies ist der Fall, wenn mehrere einander völlig oder nahezu gleichberechtigte Valenzformeln mit der gleichen Atomanordnung verträglich sind¹⁰⁾. Bereits aus dem chemischen Erfahrungsmaterial waren derartige Vorstellungen entwickelt worden, die zur Aufstellung des Begriffs der Mesomerie (Arndt, Eistert, Robinson, Ingold) geführt haben. Die quantenmechanische Theorie gab deren Präzisierung und physikalische Begründung. Mesomerie oder, wie der geläufigere Ausdruck lautet, Resonanz zwischen mehreren Valenzformeln liegt z. B. in den aromatischen Verbindungen vor, deren Theorie von E. Hückel (1931) gegeben wurde. Die Ringbindungen in diesen Molekeln sind weder Einfach- noch Doppelbindungen, sondern liegen in ihren Eigenschaften zwischen solchen. Sehr fruchtbar hat sich der Begriff der Bindungsordnung (Penney (1937)) erwiesen, der in verhältnismäßig einfacher Weise zu ermitteln ist und aus dem sich z. B. die Bindungsabstände zwischen denjenigen von Einfach- und Doppel-

¹⁰⁾ Die Gleichberechtigung ist hier energetisch zu verstehen, sie besteht dann, wenn die aus Energieinhalten der Atome und den Bindungsenergien unter Annahme der Additivität berechneten „Energien“ der einzelnen Formeln nahezu übereinstimmen.

bindungen in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung interpolieren lassen.

Die in solchen Molekeln vorliegende Resonanz bewirkt, daß deren Energieinhalt geringer ist, als er sich additiv aus den einzelnen Bindungsenergien irgendeiner der beteiligten Valenzformeln ergibt. Die Differenz zwischen dem für die stabilste dieser Formeln berechneten und dem tatsächlichen Energieinhalt wird als Resonanzenergie bezeichnet. Diese Resonanzenergie läßt sich für die aromatischen Kohlenwasserstoffmolekeln in befriedigender Übereinstimmung mit der Erfahrung berechnen. Bei komplizierten Molekeln ist sie wenigstens in ihrer ungefähren Größe abzuschätzen. Die Resonanzenergie ist die Ursache der besonderen Stabilität aromatischer Verbindungen, z. B. auch der freien aromatischen Radikale. Sie ist ferner die Ursache der anomalen Aciditäten bzw. Basizitäten der aromatischen Säuren und Basen. Auch bei den nicht aroma-

tischen Säuren ist die Größe der Acidität durch Resonanz wesentlich bestimmt.

Die Methoden der quantenmechanischen Valenztheorie lassen sich außer auf den Grundzustand auch auf die angeregten Elektronenzustände der Molekeln anwenden. Es ist auf diese Weise gelungen, die Zusammenhänge zwischen Lichtabsorption und chemischer Konstitution zu verstehen und so unter anderem auch eine physikalische Theorie der organischen Farbstoffe zu entwickeln.

Der Hinweis auf diesen Teil der Anwendungen der im Laufe der letzten Jahre entwickelten quantenmechanischen Valenztheorie soll hier genügen. Obwohl sie von einem großen Teil gerade der deutschen Chemiker mit einer gewissen Zurückhaltung aufgenommen worden ist, scheint sie zunehmendes Interesse zu finden. Auch ihre Entwicklung beruht letzten Endes auf der Planckschen Entdeckung. Eingeg. am 10. Juni 1948. [A 129]

Quantentheorie und Photochemie

Von Prof. Dr. W. GROTH, Hamburg, Institut für physikalische Chemie

Die Photochemie, die Lehre von den unter der Wirkung des Lichtes verlaufenden chemischen Reaktionen, gehört zu den Arbeitsgebieten, in denen durch das Eingreifen der Quantentheorie nicht nur ein qualitativer, sondern ein grundsätzlicher Wandel geschaffen wurde: in eine mehr beschreibende und präparativ-chemische Wissenschaft wurden im Laufe weniger Jahre die exakten und physikalisch-quantitativen Begriffe und Formulierungen der Quantenphysik eingeführt.

Es gab bereits vor der Aufstellung der Quantenhypothese eine Reihe allgemeiner Gesetzmäßigkeiten für photochemische Reaktionen; dazu gehören die Gesetze von Grotthuss (1817): Lichtabsorption kann in vielen Fällen die Ursache chemischer Reaktionen sein; Draper (1848): keine photochemische Reaktion ist ohne Lichtabsorption möglich; von Bunsen und Roscoe (1857): der photochemische Umsatz hängt nur vom Produkt Lichtintensität \times Belichtungszeit ab; schließlich die Erkenntnis Vogels (1873), daß photographische Platten durch organische Farbstoffe für langwelliges Licht sensibilisiert werden können mit der Folgerung, daß die Lichtabsorption nicht notwendigerweise in den chemisch reagierenden Stoffen erfolgen muß. Aber neben den Vorgängen in der physikalisch wichtigen photographischen Platte galt die photochemische Forschung bis zum Beginn dieses Jahrhunderts im wesentlichen chemisch ausgerichteten Problemen: präparativen Fragen, den Gleichgewichten, Temperaturkoeffizienten und der Ordnungszahl chemischer Reaktionen, wobei die wichtigsten Ergebnisse waren, daß die Temperaturkoeffizienten photochemischer Vorgänge nahezu 1 sind, und daß das allgemeine Massenwirkungsgesetz in vielen Fällen seine Gültigkeit verliert.

Daß Planck nicht selbst die spezielle Frage der Anwendung quantentheoretischer Folgerungen auf photochemische Probleme aufgegriffen, sondern sie jüngeren Forschern überlassen hat, ist in seiner wunderbaren, stets das Grundlegende umfassenden wissenschaftlichen Haltung begründet, über die er in seinem Aufsatz: Zur Geschichte der Auffindung des physikalischen Wirkungsquantums schreibt:

Was mich in der Physik von jeher vor allem interessierte, waren die großen allgemeinen Gesetze, die für sämtliche Naturvorgänge Bedeutung besitzen, unabhängig von den Eigenschaften der an den Vorgängen beteiligten Körper und von den Vorstellungen, die man sich über ihre Struktur bildet.

Bereits im Jahre 1905 erweiterte Einstein die Plancksche Hypothese auf die Absorption, speziell die Ionisation von Atomen; er nahm an, daß bei der Ionisierung eines Gases je ein Lichtquant mit der Energie $h\nu$ zur Ionisation je eines Atoms verwendet wird. 1908 wandte Stark die Quantentheorie direkt auf photochemische Vorgänge an, allerdings — wie Bodenstein in seinem die geschichtliche Entwicklung der Photochemie ungemein anschaulich darstellenden Vortrag: 'Hundert Jahre Photochemie des Chlorknallgases' ausführt — in einer etwas weniger bestimmten Form: Stark

sprach von einem oder einigen Quanten, die bei Absorptionsprozessen wirksam werden können; die Absorption mehrerer Quanten durch eine Molekel erfolgt, wie man jetzt weiß, nur in sehr seltenen Fällen. Das Wesen einer photochemischen Reaktion beschrieb Stark bereits in dieser Arbeit in folgender, auch heute noch gültigen äußerst klaren Form:

Nach dem Vorstehenden setzt sich eine direkte photochemische Reaktion im allgemeinen Fall aus einer primären, durch die Lichtabsorption bewirkten Reaktion und aus sekundären, vom Licht nicht beeinflussten Reaktionen zusammen. Die Aufgabe der experimentellen Analyse ist es, in dem meist komplizierten Einzelfall die zwei Reaktionen zu trennen. Diese sekundären Reaktionen bei photochemischen Prozessen können ebenso mannigfaltiger Natur sein, wie die chemischen Reaktionen im Dunkeln überhaupt.

1912 — zu einer Zeit, als Einstein das photochemische Äquivalenzgesetz bereits als selbstverständliche Folgerung der Quantenhypothese betrachtete — leitete er es aus einfachen Annahmen über den photochemischen Primärprozeß auf thermodynamischem Wege ab. Mit diesem Gesetz war eine Beziehung zwischen der Energie des absorbierten Lichtes und dem chemischen Umsatz gefunden worden, die analog dem Faradayschen Gesetz für die Beziehung zwischen Elektrizitätsmenge und umgesetzter Stoffmenge für elektrochemische Vorgänge auch für photochemische Reaktionen quantitative Aussagen ermöglichte. Jedes absorbierte Lichtquant $h\nu$ bewirkt nach dem Einsteinschen Gesetz eine photochemische Elementarreaktion; dieses Gesetz ist stets erfüllt, wenn auch — falls verwickelte Sekundärreaktionen auftreten — keineswegs immer eine strenge Äquivalenz zwischen der absorbierten Lichtmenge und der von ihr hervorgerufenen chemischen Wirkung besteht. Obgleich also kein gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen absorbiertener Energie und der Menge der Reaktionsprodukte besteht, gibt die Hypothese Einsteins eine Möglichkeit, die photochemischen Primär- und Sekundärreaktionen zu deuten. Damals gab es noch keine gesicherte Kenntnis über die Art, wie die Energie des absorbierten Quants aufgenommen und wieder abgegeben wird. Zwei Auffassungen standen sich gegenüber. Unter dem Einfluß der Erfolge der Bohrschen Theorie der Spektren und der experimentellen Ergebnisse der Franckschen Schule nahm eine Gruppe von Forschern (Stern und Volmer, Franck) an, daß die photochemische Primärreaktion nicht in einer Dissoziation der absorbierenden Molekel, sondern in einer optischen Anregung des bestrahlten Atoms oder der Molekel bestehe — eine Auffassung, die durch zahlreiche Fluoreszenzversuche nahegelegt wurde, und welche die Ergebnisse vieler damals bekannter photochemischer Untersuchungen zu erklären vermochte. Erst als nach 1920 die Atomphysik die theoretischen Grundlagen für das tiefere Verständnis des photochemischen Primärprozesses schuf, indem sie die feineren Züge der Absorptionsspektren der Molekeln aufklärte, gewann die zweite Auffassung (Warburg, Nernst) die Oberhand, nach der in den meisten Fällen eine direkte