

auszuarbeiten. Nur ein Meteorologe, der damals bereits im Prognosendienst tätig gewesen ist, kann aber auch darüber urteilen, wieviel von dem erzielten Fortschritt der Verdichtung und Verbesserung der Nachrichten einerseits, der in den letzten vier Jahrzehnten erzielten

Vertiefung unserer wissenschaftlichen Erkenntnis andererseits zuzuschreiben ist, wobei von vornherein klar ist, daß auch der wissenschaftliche Fortschritt zum guten Teil der Ausgestaltung des synoptischen Nachrichtenwesens zugeschrieben werden muß.

(Fortsetzung folgt)

Brèves communications - Kurze Mitteilungen Brevi comunicazioni - Brief Reports

Les auteurs sont seuls responsables des opinions exprimées dans ces communications. - Für die kurzen Mitteilungen ist ausschließlich der Autor verantwortlich. - Per le brevi comunicazioni è responsabile solo l'autore. - The editors do not hold themselves responsible for the opinions expressed by their correspondents.

Zur Theorie des HCl-Moleküls

Abgesehen von einer älteren Arbeit von M. BORN und W. HEISENBERG¹, hat I. G. KIRKWOOD² mit SLATERschen Eigenfunktionen und unter Berücksichtigung der vom homogenen Felde herrührenden Teile der Polarisationsenergie im inneren Teil und der entsprechenden Glieder im äußeren Teil der Elektronenwolke die Konstanten der Halogenwasserstoffe bestimmt. Später haben P. GOMBÁS und TH. NEUGEBAUER³ das HCl-Molekül mit Hilfe von für das Chloranion durch HARTREE⁴ angegebenen numerischen Eigenfunktionen und mit Berücksichtigung der höheren Näherungen der Polarisationsenergie, die von der Inhomogenität des Feldes herrühren, berechnet. Der Zweck der vorliegenden Untersuchung ist, mit ihrer Methode die Konstanten des Chlorwasserstoffes nochmals zu berechnen, mit dem Unterschied, daß wir nicht HARTREESche, sondern HARTREE-FOCKsche Eigenfunktionen⁵ benützen; es wird sich ergeben, daß diese zu überraschend guten Resultaten führen.

Wir gehen bei unseren Rechnungen vom Ionenmodell aus und betrachten das Molekül in nullter Näherung, bestehend aus einem Proton und einem Cl⁻-Ion. Die Bindungsenergie setzt sich in unserem Falle aus zwei Teilen zusammen. Erstens dringt das Proton infolge der elektrostatischen Anziehung in die Wolke des Cl⁻-Ions, wodurch dann der Kern desselben von seiner Elektronenwolke immer weniger abgeschirmt sein wird, und zweitens polarisiert das Proton die Elektronenwolke des negativen Cl-Ions, wobei das Feld des Protons im fraglichen Gebiet sehr stark inhomogen wird. Unter der Wirkung dieser zwei Kräfte müssen wir den Gleichgewichtszustand berechnen.

Der Ausdruck für die Bindungsenergie ist

$$E = E_c + E_a + E_p = + \frac{z}{\delta} - \left\{ \frac{1}{\delta} \int_0^\delta U(q) dq + \int_0^\infty \frac{U(q)}{q} dq \right\} - \sum_{s'}' \frac{H_1(ss') H_1(s's)}{h \bar{\nu}(s's)},$$

wo z die Kernladung in atomaren Einheiten und δ den Kernabstand bedeutet; $U(q)$ ist die von HARTREE-FOCK tabellierte Funktion

$$H_1(ss') = \int \psi_s V \psi_{s'} d\tau$$

mit der Störungsfunktion

$$V = \frac{1}{\sqrt{q^2 + \delta^2 - 2q\delta \cos \theta}} - \frac{1}{\delta}.$$

Daraus kann die gesuchte Bindungsenergie mit Hilfe der Variationsmethode berechnet werden.

Zur Berechnung der Polarisationsenergie benutzen wir das folgende wohlbekannte Verfahren. Nach einer einfachen matrizentheoretischen Umformung kann man E_p in der Form

$$E_p = - \frac{H_1^2(ss) - |H_1(ss)|^2}{h \bar{\nu}}$$

schreiben, in der wir statt den im Nenner auftretenden einzelnen Eigenfrequenzen nach GOMBÁS und NEUGEBAUER einen Mittelwert derselben eingeführt haben, den wir mit $\bar{\nu}$ bezeichnen und der aus der Polarisierbarkeit des Ions, die ja entweder empirisch oder durch eine neuere GOMBÁSSche¹ Untersuchung theoretisch bekannt ist, einfach berechnet werden kann.

Unsere Resultate fassen wir in der nachfolgenden Tabelle zusammen:

δ	E_c	$-E_a$		$-E_p$	$-E$
2,0	8,50000	7,45565	1,13545	0,25201	0,34311
2,2	7,72727	7,06440	0,84247	0,21567	0,39554
2,4	7,08333	6,69154	0,62479	0,19101	0,42401
2,6	6,53846	6,33042	0,46402	0,16711	0,42309
2,8	6,07142	5,99195	0,34540	0,13659	0,40252
3,0	5,66666	5,67663	0,25888	0,12542	0,39427

Der gemessene Kernabstand ist gleich 1,272 Å, weicht also von dem berechneten Abstand um 0,31 % ab. Die Dissoziationsenergie ist gemäß der Tabelle gleich 0,42401 E^2/a_H = 11,48 eV, welchen Wert man noch ein wenig korrigieren kann. Die Polarisationsenergie haben wir nur bis zum dritten Gliede berechnet. Die aufeinanderfolgenden Glieder der Reihenentwicklung nehmen an-

¹ M. BORN und W. HEISENBERG, Z. Phys. 23, 388 (1924).

² I. G. KIRKWOOD, Z. Phys. 33, 259 (1932).

³ P. GOMBÁS und TH. NEUGEBAUER, Z. Phys. 92, 375 (1934).

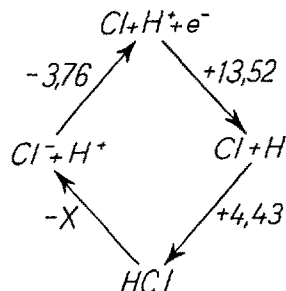
⁴ D. R. HARTREE, Proc. Roy. Soc. London 141, 282 (1933).

⁵ D. R. HARTREE und W. HARTREE, ibid. 156, 45 (1936).

¹ P. GOMBÁS, Z. Phys. 122, 497 (1944).

genähert im Verhältnis von 1:3, 1:2, 3:5... ab, und so wollen wir, nach GOMBÁS und NEUGEBAUER, unser Resultat noch mit einer ähnlichen unendlichen geometrischen Progression ergänzen, deren Quotient durchschnittlich das geometrische Mittel der obenstehenden Verhältnisse ist; wir erhalten somit für das Minimum $0,58946 E^2/a_H \approx 16,03625$ eV. Diese zusätzliche Korrektur beeinträchtigt den Kernabstand ganz unwesentlich.

Wir haben die Energie berechnet und oben als Dissoziationsenergie erwähnt, die notwendig ist, das Proton in das Unendliche zu entfernen. Der Dissoziationswert, der aus spektroskopischen Daten bekannt ist, gibt die Energie, die den Chlorwasserstoff in das Chlor- und Wasserstoffatom dissoziiert. Den vorher erwähnten Energiewert können wir daher mit Hilfe des folgenden Kreisprozesses mit der Erfahrung vergleichen. Wir gehen von einem durch ein Chloratom, ein Elektron und ein Proton gebildeten System aus. Mit dem Wasserstoffion vereinigen wir das Elektron, wobei die Ionisierungsenergie des H frei wird. Das so gewonnene Wasserstoffatom setzen wir dann mit dem Chloratom zu Chlorwasserstoff zusammen; dabei wird die Dissoziationsenergie frei. Jetzt entfernen wir das Proton ins Unendliche; die dazu nötige



Energie haben wir schon berechnet. Endlich nehmen wir das Elektron von dem negativen Chlorion weg; dazu ist eine der der Elektroaffinität des Chlors entsprechende Energie erforderlich, und damit ist der Kreisprozeß geschlossen.

Da wir somit alle in unseren Kreisprozeß eingehenden Größen kennen, so können wir den theoretisch berechneten Wert $16,03625$ eV mit dem aus dem Kreisprozeß folgenden Werte $14,19$ eV vergleichen; er ist also um $11,51\%$ zu groß.

In der Tabelle ist E als eine Funktion von δ numerisch angegeben, welche wir mit Hilfe einer Morsekurve approximieren können. So kann man, wie üblich, die Oszillationsenergie des Chlorwasserstoffes berechnen; sie hat in gewöhnlichen Einheiten die Form

$$E_{os} = -E_{dis} + h\nu \left(v + \frac{1}{2} \right) \left[1 - \frac{h\nu \left(v + \frac{1}{2} \right)}{E_{dis}} \right],$$

wobei
$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{1}{\mu} \left(\frac{d^2 E}{dx^2} \right)_{r=\delta_{min}}} \quad \text{ist.}$$

Die gesuchte Energie ist $8778,87 \text{ cm}^{-1}$. G. HERZBERG und J. W. T. SPINKA¹ haben $8347,30 \text{ cm}^{-1}$ für diesen Wert beobachtet. Unser Resultat ist also nur um $5,17\%$ von dem beobachteten verschieden.

J. I. HORVÁTH

Physikalisches Institut der medizinischen Fakultät der Universität Debrecen (Ungarn), den 28. Januar 1948.

¹ G. HERZBERG und J. W. T. SPINKA, Z. Phys. 89, 474 (1934).

Summary

The binding energy of the HCl molecule has been recalculated based on GOMBÁS's and NEUGEBAUER's statistical method. We now use HARTREE's and FOCK's *Eigenfunktionen*, and our numerical results are better by some percent than the old ones.

Die ungewöhnliche Wärmeperiode 1947 statistisch untersucht

Im westlichen, nördlichen und zentralen Europa herrschte von April bis September 1947 eine ganz ungewöhnliche Wärme. Wie sich die Temperatur im einzelnen in Basel verhalten hat, ist der folgenden Tab. I zu entnehmen, in der die Mittelwerte der 120jährigen Temperaturreihe, 1826–1945, reduziert auf die Station Bernoullianum¹, die maximalen positiven Abweichungen (Δ) von diesem Mittel und die Abweichungen des Jahres 1947 für die einzelnen Monate und einige mehrmonatige Zeitspannen gegeben sind.

Man erkennt, daß die meisten Abweichungen der einzelnen Monate (mit Ausnahme des Mai) nahe an die bisher höchsten Monatsmittel herankamen, im August sogar den bisherigen Höchstwert überschritten. Das Außerordentliche der Wärmeperiode 1947 kommt aber erst in den Zusammenfassungen mehrerer Monate zum Ausdruck. Während die maximalen Überschüsse in der 120jährigen Reihe, mit Ausnahme von Juli bis September (im Jahre 1911) höchstens $2,1^\circ$ betrugen, erreichten die Überschüsse 1947 $3,3^\circ$ bis $3,5^\circ$. Es wäre nun von Interesse, zu wissen, wie häufig Überschüsse der Temperatur von diesem Ausmaße etwa vorkommen. (Auf das Problem, welche Voraussetzungen eine solche Fragestellung zu erfüllen hat, kann hier nicht eingegangen werden.) In der Klimatologie wird nun häufig angenommen², daß die Abweichungen meteorologischer Elemente von ihrem langjährigen Mittelwert sich in ihrer ersten Annäherung wie «zufällige Fehler» verhalten, und daß somit diese Abweichungen eine GAUSSsche Normalverteilung aufweisen. Unter dieser Voraussetzung läßt sich die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten einer Abweichung von bestimmtem Betrag mit Hilfe des Fehlerintegrals leicht berechnen, wenn man die mittlere Streuung (Dispersion) σ kennt. Es wurden deshalb die σ für die oben angegebenen Monate und Zeitspannen berechnet (vgl. Tab. III) und der Quotient $\Delta 1947:\sigma$ gebildet, der unter den erwähnten Voraussetzungen direkt ein Maß für die Wahrscheinlichkeit ergibt, daß eine bestimmte Temperaturabweichung überschritten wird. So ist z.B. die Wahrscheinlichkeit, daß eine Abweichung auftritt, die größer als σ ist, $31,7\%$, oder für eine solche, die größer als 2σ ist, $4,6\%$. Wenn man nun aus den in der Tab. I unten angeführten Quotienten $\Delta 1947:\sigma$ die Überschreitungswahrscheinlichkeit berechnet, so bekommt man für die einzelnen Monate Werte zwischen 14% (Mai) und $0,5\%$ (August); also Zahlen, die im Rahmen des Erwarteten bleiben. Bei den mehrmonatigen Zeitspannen ergeben sich aber ganz unwahrscheinlich geringe Überschreitungswahrscheinlichkeiten: für Juli bis September $0,11\%$, Juni bis August $0,02\%$, Mai bis September $0,006\%$ und gar für April bis September $0,0019\%$. Die letzte Zahl bedeutet, daß unter rund $50\,000$ Fällen (also $50\,000$ Jahren!) einmal eine solche

¹ Vgl. W. STRUB, Die Temperaturverhältnisse von Basel (Diss. Basel 1910).

² Vgl. KÖPPEN-GEIGER, Hb. der Klimatologie (Berlin 1936), Bd. I., V. CONRAD, S. 97.