

# Physik in der Chemie

Autor(en): **Labhart, H.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **33 (1960)**

Heft [5]: **Supplementum 5. Beiträge zur Entwicklung der Physik**

PDF erstellt am: **24.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-422256>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

## Physik in der Chemie

Von H. LABHART (CIBA und Universität, Basel)

### 1. Einleitung

In der heutigen Chemie ist die geometrische und energetische Struktur des Moleküls in den Vordergrund des Interesses gerückt. Damit stellen sich zwei Aufgaben weitgehend physikalischer Natur: Erstens die experimentelle Bestimmung dieser Strukturen, zweitens ihre theoretische Deutung und Voraussage.

Erst in den paar letzten Dezennien sind die Voraussetzungen für eine fruchtbare Entwicklung auf diesem Gebiete erfüllt worden. In der Physik erweiterten sich die experimentellen und quantentheoretischen molekülphysikalischen Methoden enorm, während auf der chemischen Seite die neue Fragestellung nach einheitlicher Erklärung und Begründung eines umfassenden Beobachtungsmaterials immer dringlicher wurde. Auf diese Weise erschloss sich ein neues Arbeitsgebiet, die chemische Physik<sup>1)</sup>.

Die folgenden Ausführungen sollen die Arbeitsrichtungen und die Arbeitsmethodik der in der chemischen Physik tätigen Physiker umreißen.

Die meisten auf diesem Gebiet Arbeitenden haben entweder Physik oder Chemie studiert. Für die meisten Chemiker sind die angewandten theoretischen und experimentellen Methoden nicht genügend verständlich, dass sie damit sicher arbeiten können. Den meisten Physikern fehlt eine genügende Übersicht über die Chemie, um aus der Fülle von Einzelproblemen eine dem Stand der Problematik entsprechende Auslese zur Bearbeitung treffen zu können. Voraussetzung für eine erfolgreiche Tätigkeit auf diesem Gebiet ist daher eine enge Zusammenarbeit zwischen Physiker und Chemiker.

Obschon für die Durchführung und Auswertung experimenteller Methoden eine gute Kenntnis der theoretischen Grundlagen nicht fehlen darf und andererseits beim theoretischen Arbeiten ein gesundes Beurteilungsvermögen experimenteller Resultate Bedingung ist, kann man doch in der chemischen Physik einen experimentellen und einen theoretischen Zweig unterscheiden.

---

<sup>1)</sup> Wir möchten durch diese Bezeichnung diese relativ neue Disziplin von der wesentlich älteren physikalischen Chemie unterscheiden, bei welcher das Schwergewicht mehr auf thermodynamische Zusammenhänge und weniger auf die detaillierte Struktur der Moleküle gelegt wird.

## 2. Experimentelle chemische Physik

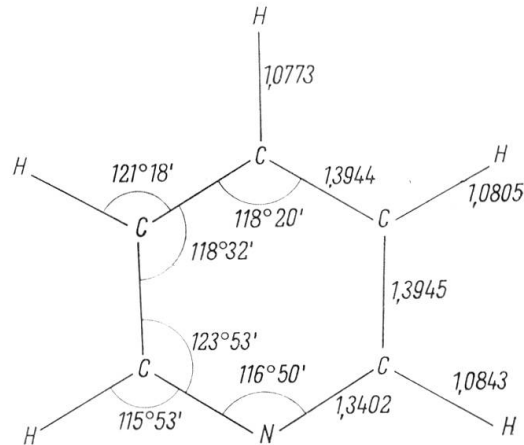
Zur Charakterisierung und Ermittlung der geometrischen und energetischen Struktur von Molekülen wurden lange Zeit nur verhältnismässig einfache physikalische Eigenschaften wie zum Beispiel Schmelzpunkt, Siedepunkt, Molekularrefraktion und optische Drehung für Natriumlicht verwendet. Alle diese Messungen enthielten, weil nur eine einzige Zahl ermittelt wurde, notgedrungen wenig Information. Dank der Entwicklung der Experimentierkunst, insbesondere der Elektronik und Servotechnik, ist es heute möglich, mit praktisch gleichem Arbeitsaufwand die Abhängigkeit einer Grösse von einem Parameter zu erfassen und auf diese Weise den Informationsgehalt physikalischer Messungen ganz erheblich zu steigern. Die hauptsächlichen Hilfsmittel des chemischen Physikers sind darum heute Messkurven, das heisst Spektren aller Wellenlängen, Beugungsdiagramme, Temperaturabhängigkeiten und anderes mehr.

Die primäre Frage bei Strukturaufklärungen gilt gewöhnlich der chemischen Konstitution, worunter die Art der Verkettung der Atome im Molekül verstanden sei. Im Zusammenhang mit diesem Problem können physikalische Methoden in sehr verschiedener Weise eingesetzt werden. Die einfachste Art ist die Identifikation der unbekanntes Substanz mit einer bekannten. Zu diesem Zweck eignen sich vor allem die im Wellenlängenbereich von 2–20  $\mu$  reich gegliederten Infrarot-Absorptionsspektren, in denen sich schon äusserst geringfügige Verschiedenheiten von Molekülen manifestieren. Bei kristallisierten Substanzen können auch Röntgenbeugungsdiagramme mit Erfolg herangezogen werden.

Eine wesentliche Rolle spielt die empirische Verknüpfung von spektroskopischen Merkmalen mit konstitutionellen Eigenschaften. Auf Grund eines heute schon beträchtlichen Beobachtungsmaterials kennt man die ultravioletten und infraroten Absorptionsbanden gewisser funktioneller Gruppen recht genau. Man hat auch einige Kenntnis vom Verhalten des «chemical shift» der Kernresonanzspektren von Protonen und anderen Kernen in Abhängigkeit von der Nachbarschaft im Molekül. Die Möglichkeit solcher Zuordnungen bedingt die Stärke dieser Untersuchungsmethoden. Sie gestatten, zwischen verschiedenen chemisch möglichen Alternativen zu entscheiden.

Ist die Konstitution bekannt, so folgt die angenäherte geometrische Struktur bei einfachen organischen Substanzen eindeutig aus den dank zahlreichen Röntgen- und Elektronenbeugungsarbeiten bekannten mittleren Bindungslängen und Valenzwinkeln. Wenn eine genaue Kenntnis der Molekülgeometrie notwendig ist, oder wenn verschiedene stereoisomere Möglichkeiten bestehen, so können zur weiteren Abklärung Infrarotgasspektren, Rotationsspektren im cm-Wellen-Gebiet, Elektronenbeugungsexperimente oder Röntgenfouriersynthesen herangezogen werden. Die heute erreichbare Genauigkeit in der Bestimmung der

Bindungslängen und -winkel ist besser als  $10/100$ . Aus der grossen Zahl der bestimmten Strukturen sei als Beispiel Pyridin angeführt.



Geometrische Struktur des Pyridin Moleküls.

BAK *et al.*, J. mol. Spectr. 2, 361 (1958),

Die Ermittlung der energetischen Struktur besteht in der Bestimmung der angeregten Singlett- und Triplett-Zustände durch Beobachtung der verschiedenen Elektronenübergänge im Ultraviolett und Sichtbaren sowie allfälliger Fluoreszenz und Phosphoreszenz. Sorgfältige Analysen solcher Spektren gestatten oft Aussagen über die Gleichgewichtslagen der Atome im angeregten Zustand.

Die Moleküle sind keineswegs starr und unveränderlich. Abgesehen von den Vibrationen treten sehr oft Rotation um gewisse Bindungen, Umklappung von einer Gleichgewichtskonfiguration in eine andere und Abspaltung von Molekülteilen auf. Solche Vorgänge äussern sich in einem Gleichgewicht zwischen zwei verschiedenen Abarten, welches vielfach nur mit spektroskopischen Methoden verfolgt werden kann. Insbesondere entstehen durch thermische und photolytische Dissoziation gewisser Moleküle freie Radikale, zu deren empfindlichem Nachweis und Studium sich die Beobachtung der Elektronenspin-Resonanz im cm-Wellen-Gebiet als äusserst fruchtbar erwiesen hat. Die Häufigkeit der Rotationsumklapp- und Dissoziationsvorgänge kann in vielen Fällen, in denen die Einstellung des Gleichgewichtes für die übrigen Methoden unmerkbar rasch vor sich geht, an Hand der Breite von Kernresonanzsignalen bestimmt werden. Da für den Ablauf gewisser chemischer Reaktionen das Vorliegen einer relativ seltenen Gleichgewichtsform notwendig ist, sind solche Untersuchungen für das Studium der chemischen Reaktivität wichtig.

Es ist selbstverständlich, dass alle der angeführten Methoden heute in der chemischen Analytik angewendet werden.

Aus dieser Skizze ist zu entnehmen, dass die modernen molekülphysikalischen Methoden in der chemischen Physik oft bis an die äusserste

Grenze ihrer Aussagekraft ausgenutzt werden. Der auf diesem Gebiet tätige Experimentator kann daher sein gesamtes Rüstzeug einsetzen, was diesen Beruf anspruchsvoll und interessant zugleich macht<sup>2)</sup>.

### 3. Theoretische chemische Physik

Wir haben keinen Grund zu zweifeln, dass die Quantentheorie die richtige Grundlage ist, wenn es darum geht, die experimentell beobachteten molekülphysikalischen Erscheinungen aus den Eigenschaften der Atomkerne und Elektronen abzuleiten. Schon die einfachsten Moleküle sind aber Mehrkörpersysteme. Eine geschlossene Lösung ist daher nicht möglich. Von den heute existierenden physikalisch und mathematisch einwandfreien Näherungsverfahren ist keines so einfach, dass es sich konsequent auf grössere Moleküle anwenden liesse, selbst wenn moderne elektronische Rechenmaschinen eingesetzt werden.

Es ist daher nötig, den Berechnungen vereinfachte Systeme zu Grunde zu legen, wobei man natürlich den Anspruch auf unbedingte Übereinstimmung der theoretischen Ergebnisse mit dem Experiment aufgeben muss. Diese Betrachtungsmethode an Hand von Modellen, die übrigens auch bei den meisten Problemen der Festkörper- und Kernphysik angewendet wird, liefert sehr oft wertvolle Resultate. Ausschlaggebend ist dabei der modellmässige Ansatz, dessen Aussagemöglichkeit natürlich in hohem Mass von der physikalischen Intuition des Theoretikers abhängt. In vielen Fällen ist es nötig, gewisse schwer übersehbare Parameter durch Anschluss an das Experiment zu ermitteln. Trotz diesem halbempirischen Charakter haben sich solche Theorien zur Interpolation und Extrapolation in Reihen analoger Substanzen schon sehr gut bewährt. Sie geben dem Chemiker Anhaltspunkte bezüglich der Eigenschaften unbekannter Derivate und einen rohen, aber sehr stimulierenden Einblick in den die beobachteten Eigenschaften bedingenden Mechanismus.

Die Zahl der in der theoretischen chemischen Physik verwendeten Modelle ist bereits sehr gross. Naturgemäss wächst mit der Feinheit des Modells der mathematische Aufwand stark, und es ist wiederum der Findigkeit des Theoretikers überlassen, zu entscheiden, bei welcher Annäherung eine gesuchte Grösse noch genügend genau berechnet werden kann.

Das Hauptproblem solcher Berechnungen bildet die Ermittlung von Bindungsenergien sowie der Energiedifferenzen zwischen dem Grundzustand und den angeregten Zuständen von Molekülen. Falls, wie vielfach

<sup>2)</sup> Die experimentellen physikalischen Methoden sind besonders umfassend dargestellt in dem Sammelwerk von WEISSBERGER, *Technique of Organic Chemistry*, vol. I: *Physical Methods*, part I-III (New York 1954); vol. IX: *Chemical Applications of Spectroscopy* (New York 1956). Neuere Darstellungen spezieller Kapitel sind: POPLÉ, SCHNEIDER und BERNSTEIN, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance* (New York 1959). INGRAM, *Free Radicals as Seen by Electron Spin Resonance* (London 1958).

bei optischer Anregung angenommen werden darf, die Geometrie des Systems vor und nach der Anregung gleich ist, genügt die Betrachtung einer relativ beschränkten Zahl von Elektronen. Abschätzungen der Wellenlängen von Absorptionsbanden sind daher in vielen Fällen mit nützlicher Genauigkeit möglich. Wesentlich grössere Schwierigkeiten bietet die Berechnung von Bindungsenergien und von Energien aktivierter Komplexe, wie sie als Übergangszustände in chemischen Reaktionen auftreten. Da insbesondere die Reaktionsgeschwindigkeit exponentiell von der Aktivierungsenergie abhängt, fehlen bis heute zuverlässige absolute Berechnungen der Reaktionsgeschwindigkeit grösserer Moleküle<sup>3)</sup>.

Diese sehr summarische Darstellung soll illustrieren, dass die theoretische chemische Physik keineswegs in Detailfragen festgefahren ist, sondern dass noch wichtige und umfassende Erscheinungen geklärt werden müssen.

#### 4. Ausblick

Die künftige Entwicklung der Chemie wird zu einem guten Teil von den Fortschritten der chemischen Physik abhängen. Die Forschung auf diesem Gebiet ist seit einiger Zeit nicht mehr auf die Hochschulen beschränkt, indem auch grössere Industrieunternehmen durch Anstellung chemischer Physiker versuchen, im Rahmen ihres Fabrikationsprogrammes Fragen grundsätzlicher Natur zu behandeln. Sie erwarten, dass deren Lösung ihnen auf weite Sicht eine durch tiefere Sachkenntnis fundierte Konkurrenzfähigkeit gewährt.

Diese Entwicklung bedingt eine erhöhte Nachfrage nach Physikern und Chemikern dieser Arbeitsrichtung, welche heute von verhältnismässig wenigen Studenten und jüngeren Absolventen der Hochschulen eingeschlagen wird. Bei den Physikern ist dieser Umstand vor allem durch die attraktive und stürmische Entwicklung auf den Gebieten der Physik der Elementarteilchen, der Kernphysik und der Festkörperphysik bedingt. Dazu kommt auch, dass selten Vorlesungen über Quantenchemie in einer für Physiker passenden Form gehalten werden. Bei den Chemikern findet man oft eine starke Aversion gegen die mathematische Behandlung chemischer Probleme. Sachlich und didaktisch wohl aufgebaute Vorlesungen können auch hier wesentlich zur Förderung des Nachwuchses beitragen. Studenten auf die Möglichkeit der chemischen Physik hinzuweisen, ist auf alle Fälle vertretbar, da besonders bei der heutigen Entwicklung der Technik und der reinen Chemie nicht vorstellbar ist, dass solche Akademiker je entbehrlich sein sollten.

<sup>3)</sup> Als Einführung in die theoretischen Methoden können dienen: EYRING, WALTER und KIMBALL, *Quantum Chemistry* (New York 1944), sowie HARTMANN, *Theorie der chemischen Bindung* (Springer 1955) und KAUFMANN, *Quantum Chemistry* (New York 1957). Einen Überblick über neuere Probleme und Ergebnisse vermitteln KOTANI, MIZUNO, KAYAMA und YOSHIZUMI, *Ann. Rev. phys. Chemistry* 9, 245 (1958).