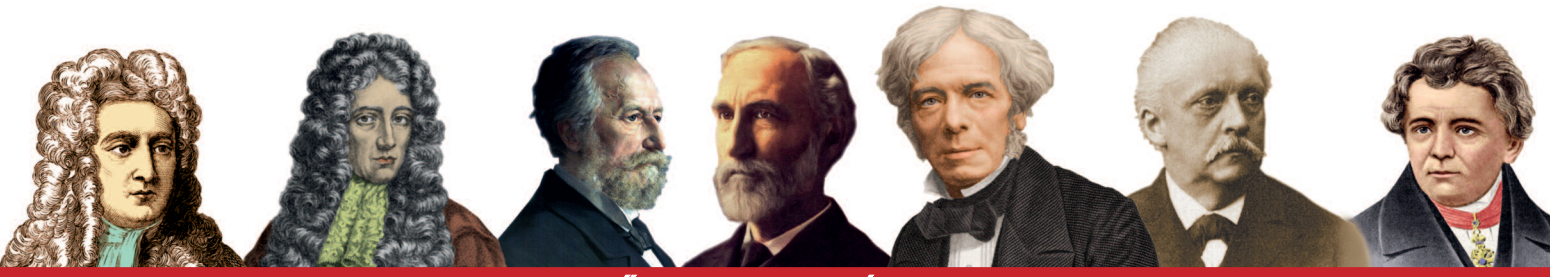


KIRŐL NEVEZTÉK EL?

Inzelt György
ELTE Fizikai Kémiai Tanszék

Debye nevéhez fűződő elméletek, egyenletek, mennyiségek

A 19. század végén Arrhenius elmélete, amely szerint az oldatokban töltött részecskék (pozitív és negatív ionok) léteznek, és ezek bizonyos anyagok (elektrolitok) oldódása során keletkeznek, forradalmi változást hozott az elektrokémiában. Ezzel nemcsak az áram vezetését lehetett megmagyarázni, hanem az úgynevezett kolligatív tulajdonságokat (fagyáspont-csökkenés, forráspont-emelkedés, ozmózisnyomás), amelyek nagysága az oldatokban lévő részecskék számával változik. Az elektrolitos disszociáció során pedig legalább kétszer annyi részecske keletkezik, mint volt, ha a disszociáció teljes. Azt tapasztalták, hogy sok elektrolitnál a hatás kisebb, tehát kettőnél kevesebb ion keletkezik egy molekulából. Ezt úgy magyarázták, hogy a disszociáció egyensúlyi folyamat, tehát maradnak nem disszociált molekulák is. Ez nagyon jól illett az egyensúlyi termodinamika koncepciójába, amely az elektrokémiával párhuzamosan fejlődött ugyanebben a korban. A teljes disszociáció elképzelése viszont nem illett ebbe a felfogásba, ezért Svante Arrhenius (1859–1927, Nobel-díj: 1903) és mentora Wilhelm Ostwald (1853–1932, Nobel-díj: 1909) ezt el is utasította. Hiába küzdött éveken keresztül több tudós, például a dán Niels Janniksen Bjerrum (1879–1958) azért, hogy igenis létezik a teljes disszociáció, és az elektromos vezetésben és más tulajdonságokban észlelt eltéréseket az ionok közti kölcsönhatásokkal, illetve asszociációs folyamatokkal megmagyarázhatók.

Bjerrum szerint „az elektrolitikus disszociációt legjobban úgy magyarázhatjuk, ha Arrhenius hipotézisét a következő módon változtatjuk meg. Feltesszük, hogy az erős elektrolitok mindig teljesen ionokra bomlanak.” „Ha ez az elgondolás helytálló, akkor a molekuláris vezetés csökkenése és a fagyáspont-csökkenés, amely a koncentráció növekedésével kapcsolatos, eltérésének okát az ionok elektromos töltéseinek egymásra gyakorolt hatásában találhatjuk meg.” [1, 2].

Érdemes megnéznünk Bjerrum 1909 és 1929 között megjelent jelentősebb, az ünnepi kötetben foglalt előadásainak címeit e témában [2]: A New Form for the Electrolytic Dissociation Theory (1909), The Dissociation of Strong Electrolytes (1916), On the Activity Coefficient for Ions (1919), On Electric Forces Between Ions and Their Effects (1925), Investigations on Association of Ions. I. The Influence of Association of Ions on the Activity of the Ions at Intermediate Degrees of Association (1926), The Theory of Ion-Distribution Coefficients, Their Determination and Use (1926), Recent Views on Electrolytes (1929). Debye és Hückel a Bjerrum által megnyitott úton haladt, amit cikkükben [3] **(1. ábra)** is elismertek. Meg kell még említenünk, hogy a Poisson-egyenlet és a Boltzmann-eloszlás kombinációját Louis Georges Gouy (1854–1926) [4] és David Leonard Chapman (1869–1958) [5] alkalmazta már korábban az elektrokémiai kettős réteg, azaz egy végtelen kiterjedésű töltött felülettel szemben kiépülő ioneloszlás leírására. Debye és Hückel egy adott iontól való gömbszimmetrikus töltéseloszlásra használta az eljárást.

Az erős elektrolitok Debye–Hückel-féle elmélete

Debye és Hückel 1923-ban közzétett elméletükben [3, 6] csak az ionok közötti elektrosztatikus kölcsönhatást vették figyelembe a többi intermolekuláris kölcsönhatást elhanyagolták **(1.** és **2. ábra)**. A tiszta oldószer dielektromos permittivitásával számoltak, ennek változását az elektrolit koncentrációjával nem vették figyelembe. Az ionokat gömbszimmetrikus elektromos mezejű, pontszerű, nem polarizálódó töltéseknek tekintették. Az egyes ionokat körülvevő többi, ellentétes töltésű iont folytonos eloszlá-

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 9. 1. Mai 1923. 24. Jahrgang.

INHALT.

Originalmitteilungen: P. Debye u. E. Hückel, Zur Theorie der Elektrolyte. S. 185.

Vorlesungsverzeichnis für das Sommersemester 1923. S. 206.

Personalien. S. 206.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Zur Theorie der Elektrolyte.

I. Gefrierpunktserniedrigung und verwandte Erscheinungen.

Von P. Debye und E. Hückel.

§ 1. Einleitung.

Bekanntlich deutet die Arrheniussche Dissoziationshypothese die bei den Elektrolytlösungen beobachteten abnormal großen Werte von osmotischem Druck, Gefrierpunktserniedrigung usw., durch die Existenz freier Ionen und der damit Hand in Hand gehenden Vermehrung der Zahl der Einzelteilchen. Die quantitative Theorie stützt sich auf die von van't Hoff herrührende Übertragung der Gesetze idealer Gase auf die verdünnten Lösungen zur Berechnung ihres osmotischen Druckes. Da es möglich ist, diese Übertragung thermodynamisch zu begründen, so besteht kein Zweifel an der Gültigkeit der Grundlagen im allgemeinen.

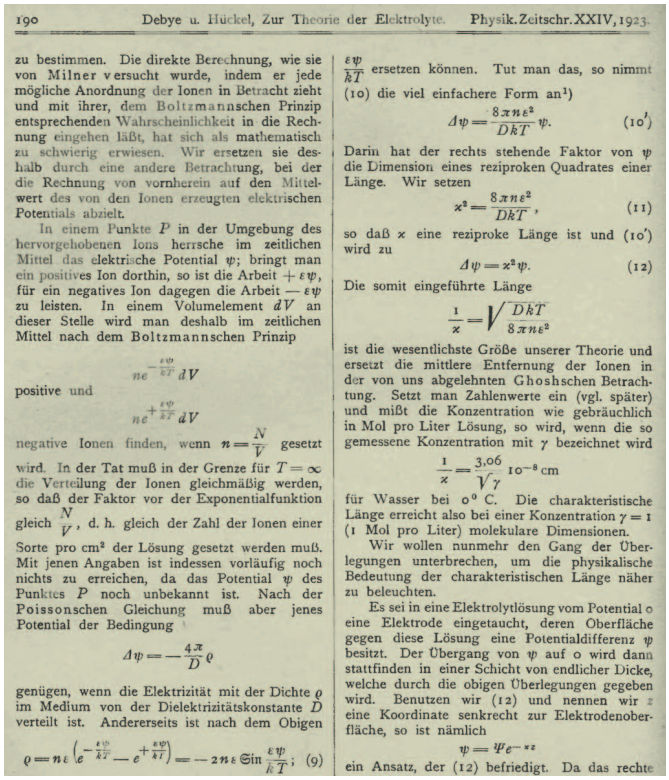
Bei endlicher Konzentration aber ergeben sich für Gefrierpunktserniedrigung, Leitfähigkeit usw. Werte, welche kleiner sind, als man auf den ersten Blick beim Vorhandensein einer vollkommenen Dissoziation der Elektrolyte in Ionen erwarten müßte. Ist z. B. P_i der osmotische Druck, welcher sich nach dem klassischen van't Hoffschen Gesetz für vollkommene Dissoziation ergibt, so ist der tatsächlich zu beobachtende osmotische Druck kleiner, so daß

$$P = f_2 P_i,$$

wobei in Übereinstimmung mit Bjerrum[1]) der hiermit eingeführte „osmotische Koeffizient” f_2, unabhängig von jeder Theorie, jene Abweichungen messen soll und als Funktion von Konzentration, Druck und Temperatur beobachtbar ist. In Wirklichkeit beziehen sich solche Beobachtungen nicht unmittelbar auf den osmotischen Druck selber, sondern auf Gefrierpunktserniedrigung, bzw. Siedepunktserhöhung, welche beide aus thermodynamischen Gründen mit Hilfe desselben osmotischen Koeffizienten f_2 aus ihren nach dem van't Hoffschen Gesetz für vollkommene Dissoziation folgenden Grenzwerten ableitbar sind.

Die nächstliegende Annahme zur Erklärung des Auftretens jenes osmotischen Koeffizienten ist die klassische, wonach nicht alle Moleküle in Ionen dissoziiert sind, sondern zwischen dissoziierten und undissoziierten Molekülen ein Gleichgewicht besteht, welches von der Gesamtkonzentration, sowie von Druck und Temperatur abhängt. Die Zahl der freien Einzelteilchen ist dementsprechend variabel, und zwar würde sie direkt proportional f_2 zu setzen sein. Die quantitative Theorie dieser Abhängigkeiten, soweit sie sich auf die Konzentration beziehen, stützt sich auf den Guldberg-Waageschen Ansatz, die Abhängigkeit der in diesem Ansatz auftretenden Gleichgewichtskonstanten von Temperatur und Druck ist nach van't Hoff auf thermodynamischem Wege zu bestimmen. Auch der ganze Komplex von Abhängigkeiten, mit Einschluß des Guldberg-Waageschen Ansatzes kann, wie Planck zeigte, thermodynamisch be-

1. ábra. A híres Debye–Hückel-cikk első oldala



190 Debye u. Hückel, Zur Theorie der Elektrolyte. Physik. Zeitschr. XXIV, 1923.

zu bestimmen. Die direkte Berechnung, wie sie von Milner versucht wurde, indem er jede mögliche Anordnung der Ionen in Betracht zieht und mit ihrer, dem Boltzmannschen Prinzip entsprechenden Wahrscheinlichkeit in die Rechnung eingehen läßt, hat sich als mathematisch zu schwierig erwiesen. Wir ersetzen sie deshalb durch eine andere Betrachtung, bei der die Rechnung von vornherein auf den Mittelwert des von den Ionen erzeugten elektrischen Potentials abzielt.

In einem Punkte P in der Umgebung des hervorgehobenen Ions herrsche im zeitlichen Mittel das elektrische Potential ψ; bringt man ein positives Ion dorthin, so ist die Arbeit $+\varepsilon\psi$, für ein negatives Ion dagegen die Arbeit $-\varepsilon\psi$ zu leisten. In einem Volumelement dV an dieser Stelle wird man deshalb im zeitlichen Mittel nach dem Boltzmannschen Prinzip

$$n e^{-\frac{\varepsilon\psi}{kT}} dV$$

positive und

$$n e^{+\frac{\varepsilon\psi}{kT}} dV$$

negative Ionen finden, wenn $n = \frac{N}{V}$ gesetzt wird. In der Tat muß in der Grenze für $T = \infty$ die Verteilung der Ionen gleichmäßig werden, so daß der Faktor vor der Exponentialfunktion gleich $\frac{N}{V}$, d. h. gleich der Zahl der Ionen einer Sorte pro cm³ der Lösung gesetzt werden muß. Mit jenen Angaben ist indessen vorläufig noch nichts zu erreichen, da das Potential ψ des Punktes P noch unbekannt ist. Nach der Poissonschen Gleichung muß aber jenes Potential der Bedingung

$$\Delta\psi = -\frac{4\pi}{D}\varrho$$

genügen, wenn die Elektrizität mit der Dichte ϱ im Medium von der Dielektrizitätskonstante D verteilt ist. Andererseits ist nach dem Obigen

$$\varrho = n\varepsilon\left(e^{-\frac{\varepsilon\psi}{kT}} - e^{+\frac{\varepsilon\psi}{kT}}\right) = -2n\varepsilon \operatorname{Sin}\frac{\varepsilon\psi}{kT}; \quad (9)$$

$\frac{\varepsilon\psi}{kT}$ ersetzen können. Tut man das, so nimmt (10) die viel einfachere Form an[1])

$$\Delta\psi = \frac{8\pi n\varepsilon^2}{DkT}\psi. \quad (10')$$

Darin hat der rechts stehende Faktor von ψ die Dimension eines reziproken Quadrates einer Länge. Wir setzen

$$\varkappa^2 = \frac{8\pi n\varepsilon^2}{DkT}, \quad (11)$$

so daß $\varkappa$ eine reziproke Länge ist und (10') wird zu

$$\Delta\psi = \varkappa^2\psi. \quad (12)$$

Die somit eingeführte Länge

$$\frac{1}{\varkappa} = \sqrt{\frac{DkT}{8\pi n\varepsilon^2}}$$

ist die wesentlichste Größe unserer Theorie und ersetzt die mittlere Entfernung der Ionen in der von uns abgelehnten Ghoshschen Betrachtung. Setzt man Zahlenwerte ein (vgl. später) und mißt die Konzentration wie gebräuchlich in Mol pro Liter Lösung, so wird, wenn die so gemessene Konzentration mit γ bezeichnet wird

$$\frac{1}{\varkappa} = \frac{3{,}06}{\sqrt{\gamma}} 10^{-8}\,\text{cm}$$

für Wasser bei 0° C. Die charakteristische Länge erreicht also bei einer Konzentration $\gamma = 1$ (1 Mol pro Liter) molekulare Dimensionen.

Wir wollen nunmehr den Gang der Überlegungen unterbrechen, um die physikalische Bedeutung der charakteristischen Länge näher zu beleuchten.

Es sei in eine Elektrolytlösung vom Potential 0 eine Elektrode eingetaucht, deren Oberfläche gegen diese Lösung eine Potentialdifferenz ψ besitzt. Der Übergang von ψ auf 0 wird dann stattfinden in einer Schicht von endlicher Dicke, welche durch die obigen Überlegungen gegeben wird. Benutzen wir (12) und nennen wir z eine Koordinate senkrecht zur Elektrodenoberfläche, so ist nämlich

$$\psi = \Psi e^{-\varkappa z}$$

ein Ansatz, der (12) befriedigt. Da das rechte

2. ábra. Sorok a Debye–Hückel-cikk egy jellemző oldalából, a levezetés részletével

sú töltésfelhővel (ionatmoszféra) írják le. Az ionok közötti vonzási potenciál kicsi a hőmozgás energiájához képest. Az elektrolitokat teljesen disszociáltnak tekintik, tehát az elmélet alapjában véve csak az erős elektrolitokra vonatkozik.

Az elektroneutralitás elvének megfelelően bármely oldat dV térfogatelemében a töltés időbeli átlaga ($\sum n_i z_i e = 0$), ahol n_i és z_i az ionok száma, illetve a töltése, e pedig az elemi töltés; és az elektromos potenciál (Ψ) is nulla az oldat más térfogatelemével szemben, mert az adott térfogatelemben a pozitív és negatív töltésű ionok töltései kiegyenlítik egymást. Ha viszont az adott térfogatelemet egy központi ionnal összekötve képzeljük el, ekörül több ellentétes ion lesz, amelyek mennyisége az elektromos ($z_i e\Psi$) és a hőenergia (kT) viszonyától függ, és elektromos potenciált is rendelhetünk a központi iontól különböző távolságokhoz. A töltéssűrűség (ρ) időbeli átlaga az egyes ionok töltésének összegződéséből adódik:

$$\rho_j = \sum n_i z_i e \exp[-z_i e\Psi j/kT] \quad (1)$$

A j alsó index a központi ionra, míg i az ionatmoszféra ionjaira vonatkozik.

Mivel feltételezték, hogy $z_i e\Psi << k_B T$, az exponenciális sorbafejtésénél elég a lineáris tagot megtartani. Ez az egyszerűsítés ahhoz vezet, hogy az egész modell csak híg oldatokra érvényes. Az elektroneutralitás elvét figyelembe véve a továbbiakban azzal számoltak, hogy ρ lineárisan függ a potenciáltól. Az elektrosztatika törvényei szerint a töltésekből származó potenciálok lineárisan összegződnek, tehát a Boltzmann-féle exponenciális eloszlás nem lenne használható, mert ellentmond a Poisson-tételnek. Mivel a sorbafejtés után lineáris összefüggést kapunk, a Poisson-féle differenciálegyenletet alkalmazva gömbszimmetrikus töltéseloszlás esetére a tértöltés sűrűsége és a potenciál közötti összefüggés megkapható. A részletes levezetés könyvekben megtalálható [7–10].

A levezetés végén megkapjuk az erős elektrolitok Debye–Hückel-féle elméletének alapegyenletét, amelyből az ionok közötti elektrosztatikus kölcsönhatásokból származó jelenségek levezethetők:

$$\Psi_j = \frac{z_j e}{4\pi\varepsilon}\frac{\exp(\kappa a)}{1+\kappa a}\frac{\exp(-\kappa a)}{r}, \quad (2)$$

ahol a az ionok középpontjának egymástól való legkisebb távolságát, vagyis az oldatbeli effektív sugaruk összegét jelenti. Ez is elég durva közelítés, mert például az ionmozgékonyságok alapján a eltérő a különböző ionokra. Az r a központi ion középpontjától számított távolság, az ε a dielektromos permittivitás.

A κ reciproka ($L_D = 1/\kappa$) az ún. karakterisztikus távolság (az ionatmoszféra sugara vagy vastagsága), amelyet **Debye-hossznak** (Debye–Hückel-hossz, Debye–Hückel-paraméter) hívunk:

$\kappa = (2F^2 I_c/\varepsilon RT)^{1/2}$, ahol F a Faraday-állandó, és $I_c = 1/2\sum c_i z_i^2$ az ionerősség.

A Debye–Hückel elmélet első nagy sikerét az hozta, hogy az ideális viselkedéstől való eltérést kifejező aktivitási tényezőt ki lehet számítani, ha az ideális viselkedéstől való eltérés csak az elektrosztatikus kölcsönhatásnak tulajdonítható és az oldat híg ($c < \sim 0{,}01$ mol dm^{-3}), ahogy azt az elmélet feltételezi.

A közepes aktivitási tényező ($\gamma_\pm$) logarimusa gyökösen függ az ionerősségtől:

$$\ln\gamma_\pm = -A z_+ z_- \sqrt{I}\,(1 + B a\sqrt{I})^{-1}, \text{ ahol} \quad (3)$$

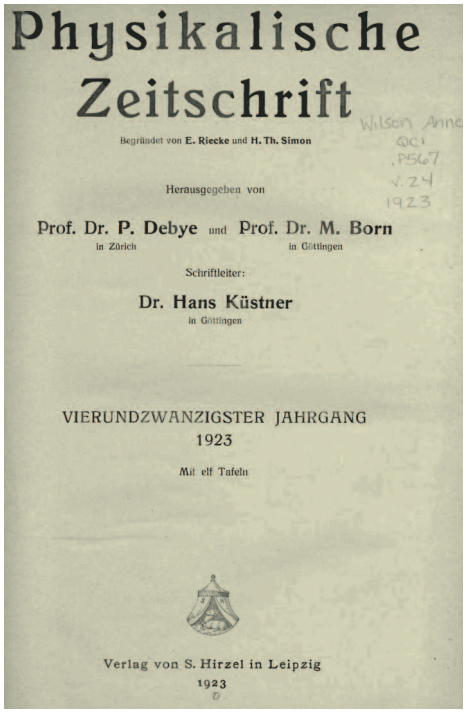
$A = 1{,}825\times10^6\,(\varepsilon_r T)^{-3/2}$ (dm$^{3/2}$ mol$^{-1/2}$), illetve $B = 5{,}03\times10^{10}\,(\varepsilon_r T)^{-1/2}$ (dm$^{1/2}$ mol$^{-1/2}$).

Nagyon híg oldatokban egyszerű gyökös függés adódik:

$$\ln\gamma_\pm = -A z_+ z_- \sqrt{I}$$

(Töményebb oldatokban $\gamma_\pm$ még nőhet is a koncentrációval!)

Látható, hogy Debye is egyik főszerkesztője volt annak a folyóiratnak, ahol a cikkük megjelent **(3. ábra)**. A másik Max Born (1882–1970, Nobel-díj: 1954), aki szintén nagyban hozzájárult az elektrolitok elméletének megértéséhez. Különösen a hidratációs



3. ábra. A Physikalische Zeitschrift címoldala, ahol Debye és Hückel cikke is megjelent

elmélete bizonyult gyümölcsözőnek. A következő témánk szempontjából ennek az elméletnek az a jelentősége, hogy az ionok hidrátburkukat is magukkal viszik vándorlásuk során, és ez is hat a mozgékonyságukra.

Az erős elektrolitok elektromos vezetésének koncentrációfüggésére vonatkozó Debye– Hückel–Onsager-féle határtörvény

Az erős elektrolitok Debye–Hückel-féle elméletének másik nagy sikere az volt, hogy a Friedrich Kohlrausch (1840–1910) által kísérleti eredmények alapján meghatározott törvénynek elméleti magyarázatát tudták adni [8, 11, 12, 13]. Kohlrausch szerint az erős (teljesen disszociáló) elektrolitok híg oldataiban az elektromos vezetésnek a koncentrációval való változását az alábbi egyenlet adja meg:

$$\Lambda_o - \Lambda_c = A\sqrt{c}, \qquad (4)$$

ahol Λ_o és Λ_c a „végtelen hígítású” oldat (extrapolációval határozható meg) illetve a c koncentrációjú oldat moláris vezetése, A pedig egy állandó.

Lars Onsager (1903–1976, Nobel-díj: 1968) felhasználta a Debye–Hückel-féle elméletet, és alapvetően két tényezőt vett figyelembe. A központi ion és az ionfelhő ionjai lévén ellentétes töltésűek, és így ellentétes irányba vándorolnak az elektromos potenciálgradiens hatására. Ezáltal az ionok ellenáramban mozognak, ami csökkenti a mozgékonyságukat. A mozgékonyság csökkenéséhez vezet az is, hogy a mozgás során az ionatmoszféra deformálódik, és az ellentétes töltésű ionok egymásra gyakorolt vonzó hatása is gátolja az ionok mozgását.

Debye neve még számos egyenletben szerepel, amelyek közül néhányat felsorolunk: **Debye–Clausius–Mossotti-egyenlet** (a Clausius–Mossotti-egyenlet kiterjesztése poláris molekulákra) [14, 15], **Debye–Falkenhagen effektus** (nagy frekvenciás váltóáram hatására nő az ionok vezetése) [16]. A szilárd anyagok fajlagos hőkapacitásával kapcsolatos **Debye–egyenlet, Debye–hőmérséklet** [17]. **Debye–Waller-tényező** (a röntgensugárzás szóródásának módosulása a hőmozgás miatt). **Debye–Scherrer pordiffrakciós röntgentechnika, -gyűrű. Debye-szórás** (makromolekulás oldatok fényszórási tartománya). A molekuláris dipólmomentum nem hivatalos egysége (nem SI-egysége) a **debye (D)**, de az IUPAC megengedi a használatát [18].

Peter Joseph Wilhelm Debye

Petrus Josephus Wilhelmus Debije (Maastricht, Hollandia,1884. március 24. – Ithaca, USA, 1966. november 2.) **(4. ábra)** a helyi vasárugyárban művezetőként dolgozó Joannes Wilhelmus Debije (1859–1937) és Maria Anna Barbara Ruemkens (1859–1940) első gyermekeként született. A Debije család már több generáció óta Maastrichtban élt, katolikusok voltak (mint a többség Limburg tartományban) és a helyi nyelvjárást beszélték. Peter Debye is ezt a nyelvjárást beszélte, sőt élete végéig a barátaival való kommunikációban is ezt használta, nem a hivatalos holland nyelvet. Az általános iskolát, különösen a természettudományi tárgyakból, kiváló eredménnyel végezte. Ugyan négy nyelvből is vizsgázott, de latinból és görögből nem, ezért nem mehetett holland egyetemre. Az Aacheni Műszaki Főiskolára iratkozott be, és naponta ingázott, mert a család a tanulmányai költségeit is nehezen fedezte, ottani szállást pedig végképp nem tudtak volna finanszírozni. Ekkor került sor arra is, hogy elkezdte használni nevének

4. ábra. Peter Joseph Wilhelm Debye

Debye változatát, ami megkönnyítette annak német és az angol kiejtését [19–22].

Aachenben kiváló tanárai voltak, így a kísérleti fizika professzora, Max Wien (1866–1938) és az elméleti fizika professzora, Arnold Sommerfeld (1868–1951). Sommerfeld felismerte Debye tehetségét, és 1906-ban magával vitte Münchenbe tanársegédnek. Itt védte meg Debye az „Über den Regenbogen” (A szivárványról) című doktori disszertációját 1908-ban. 1911-től Einstein utóda lett a Zürichi Egyetem Elméleti Fizikai Tanszékén. Sok más eredménye mellett a legjelentősebb a szilárd anyagok állandó térfogaton mért fajlagos hőkapacitásának hőmérsékletfüggésére levezetett T^3-ös összefüggés [17]. Megemlítjük, hogy a kiváló magyar fizikus, Ortvay Rudolf (1885–1945) zürichi tanulmányútja során mellette dolgozott. Debye-t 1912-ben az Utrechti Egyetemen találjuk. Valószínűleg azért ment oda, hogy kísérleti munkára (például dipólmomentum mérésére) is legyen lehetősége. Mivel ez a célja nem vált valóra, 1914-ben Göttingenbe ment. Többek között itt dolgozta ki Paul Scherrerrel (1890–1969) a róluk elnevezett röntgendiffrakciós technikát. Scherrert sem érintette a katonai behívó, mert ő svájci állampolgár volt. A háború utáni rossz körülmények miatt 1920-ban Debye Zürichbe ment. Zürichben születtek Hückellel az elektrolitok szerkezetével és vezetésével foglalkozó nagy hatású cikkeik; ez a terület új kutatási irányt jelentett a tevékenységében. 1923-ban publikált egy jelentős cikket „X-ray scattering and quantum theory” címmel, amelyben a Compton-effektus (a röntgensugárzás hullámhosszának változása az elektronon való szóródás miatt) elméleti magyarázatát fejti ki. A röntgendiffrakcióval kapcsolatos kutatásait 1927-től Lipcsében folytatta, ahol a Lipcsei Egyetem Fizikai Intézetének professzori és igazgatói állását töltötte be. A dipólusmomentummal és a röntgendiffrakcióval kapcsolatos kutatásaiért nyerte el a kémiai Nobel-díjat 1936-ban a következő indokolással: „for his contributions to our knowledge of molecular structure through his investigations on dipole moments and on the diffraction of X-rays and electrons in gases” [22]. Debye Nobel-díjáról Erdey-Grúz számolt be [23]. [Arthur H. Compton (1892–1962) a röntgenszóródás kutatásaiért – megosztva – az 1937-es fizikai Nobel-díjat kapta meg.] 1935-től Debye a berlini Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft Intézet Fizikai Intézetének igazgatói állását foglalta el, és professzorként tanított a Berlini Egyetemen. Az igazgatói állás, amellyel lakás is járt, élethossziglan szólt. Holland állampolgárságáról sem kellett lemondania. Berlinben egy másik neves fizikusunk, Budó Ágoston (1914–1969) dolgozott Debye laboratóriumában, ahol a dielektromos relaxáció és a molekulaszerkezet összefüggéseit vizsgálta az 1937–38-as tanév során.

Debye nem igazán törődött azokkal az eseményekkel, amelyek a náci Németországban történtek, sőt a háború kitörése után is maradt. Végül 1940-ben hagyta el az országot, egy svájci konfe-

renciára utazott, majd onnan az Egyesült Államokba. 1940 decemberében feleségét is kiengedték utána. Egyik fia már ott volt, de a másik és két lánya csak a háború után követhette. Debye a Cornell Egyetem Kémiai Tanszékének vezetője lett. Haláláig itt dolgozott, 1952-től professzor emeritusként. Főleg makromolekulás oldatok fényszórásával foglalkozott. A háborúval kapcsolatos kutatásokba nem vonták be. 1946-ban kapta meg az amerikai állampolgárságot.

Debye magatartása a náci Németországban később sok kritika tárgya lett. Az pedig, hogy az USA azonnal befogadta, egyik jelentős egyetemén azonnal professzor lett, szintén kérdéseket vet fel [24, 25]. 1939 őszén a berlini kutatóintézetét bízták meg az uránalapú atomreaktor építésével. Saját visszaemlékezése szerint Debye ebben nem vett részt, mivel nem volt hajlandó felvenni a német állampolgárságot, amire most már kötelezték volna, be sem léphetett a laboratóriumba [26].

Amit később leginkább felróttak neki, az egy 1938. december 9-edikei levél volt. Ebben mint a Német Fizikai Társaság (DPG) elnöke írt a zsidó származású tagoknak, és abban a nürnbergi törvényekre hivatkozva lemondásra szólította fel őket. A levelet „Heil Hitler"-rel fejezte be. (Az állami hivatalnokoknak ez kötelező volt.) Hosszú vita bontakozott ki arról, hogy a róla elnevezett fizikai intézeteket átnevezzék-e. Végül mind az Utrechti Egyetem, mind a Cornell Egyetem megfelelő intézetei megtartották a nevét, és a Maastrichti is hasonlóan járt el a róla elnevezett díj esetében.

A holland NIOD Intézet, amely a háború, a holokauszt és a népirtás kutatására alakult, úgy fogalmazott 2007-es jelentésében, hogy Debye opportunista ember volt, aki először a náci Németországnak, utóbb az Egyesült Államoknak vallott hűséget. Ez alapvetően túlélési stratégiát szolgált. A holland Terlouw Bizottság 2008-ban szintén arra a következtetésre jutott, hogy Debye kétségtelenül nem volt ellenálló, de nem volt náci párttag, nem volt antiszemita, nem segítette a német háborús törekvéseket sem. Feltehető, hogy mindent annak rendelt alá, hogy tudósi tevékenységét folytathassa és családját megóvja.

Debye Pétert, Bodenstein Miksa, Bragg Lawrence Vilmos, Ostwald Farkas és Planck Miksa (abban az időben – ahol tudták – magyarosították a keresztneveket) társaságában, 1940. április 26-án a Magyar Tudományos Akadémia külső tagjának választotta **(5. ábra)**.

A M. T. Akadémia III. osztályába *külső* tagnak tisztelettel ajánljuk **DEBYE PÉTER**-t, a berlini egyetem tanárát és a Kaiser Wilhelm Institut für Physik igazgatóját, számos akadémia tagját, a Nobel-díj nyertesét, holland állampolgárt.

Debye vizsgálatai az elméleti és kisérleti fizika számos területére terjednek ki, egyaránt mesterien kezeli a kisérleti és matematikai módszereket.

Vizsgálatai közül a következőket emeljük ki:

Debye a szilárd testek fajhőjének beható elméletét adta meg, miután Einstein az elmélet alapjait megvetette; kimutatta a szilárd testek atomjainak hőmozgását röntgensugarak segélyével; módszert adott a gázok szabad molekuláj struktúrájának meghatározására röntgensugarak segélyével; felismerte az elektromos dipolusok szerepét dielektrikumokban és ezek elméletét kiépítette; az elektrolytek ismert elméletét állította fel. Végre Debye egészen új gondolaton alapuló módszere, a demagnetizáció segélyével a hőmérsékletet abszolút zérusfokát olyannyira lehetett megközelíteni, amennyire a többi módszer segélyével gondolni sem lehetett volna.

Debye a fizika terén ma világszerte elismert tekintély és Akadémiánk csak nyerhet, ha kültagjának megválasztja.

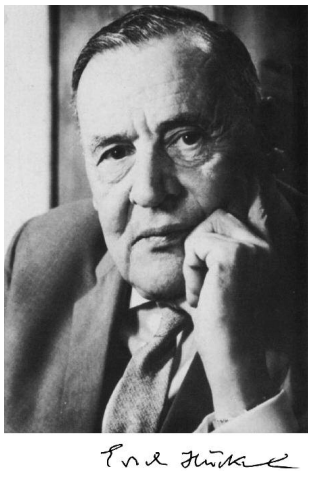
Hazánk ügyei iránt érdeklődik és tavaly két előadást tartott Budapesten.

Pogány Béla r. t.
Rybár István r. t.
Gróh Gyula r. t.
Orlvay Rudolf l. t.
Bay Zoltán l. t.

5. ábra. Debye tagajánlása az MTA Almanachban. Látható, hogy az előző évben két előadást is tartott Budapesten

Erich Hückel

Erich Hückel (Stuttgart, 1896. augusztus 9. – Marburg, 1980. február 16.) **(6. ábra)** apja, Armand Hückel a tudomány iránt is érdeklődő orvos volt. Nagy hatással volt három fia, Walter Hückel (1895–1973), Erich Hückel és Rudi Hückel (1899–1949) pályaválasztására is. Walter gyógyszerészprofesszor lett Tübingenben, Rudi orvosi praxist folytatott [27].



6. ábra. Erich Hückel (T. Binz felvétele, Mannheim, 1965)

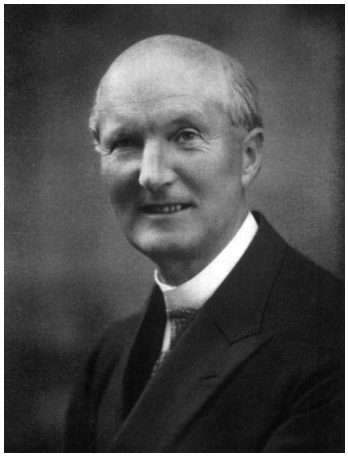
Az első világháború kitörésekor Erich Hückel Göttingenben fizikát tanult. A háború alatt Ludwig Prandtl (1875–1953) aerodinamikai laboratóriumában dolgozott. [Prandtl doktorandusza volt Kármán Tódor (1881–1963) 1906 és 1908 között. Míg Kármán 1930-tól az amerikai aerodinamika vezető személyisége lett, és nagyban hozzájárult a repülőgépek és a rakéták fejlesztéséhez, Prandtl 1925 és 1946 között a Vilmos Császár Áramlástani Intézetet vezette, és a második világháború alatt, 1942-től ő lett a német légierő kutatóintézetének vezetője.]

A háború után Hückel a Göttingeni Egyetemen folytatta fizikai és matematikai tanulmányait. Doktori fokozatát 1921-ben szerezte meg röntgensugárzás szóródása témában Debye professzorral együttműködve. A Göttingeni Egyetemen David Hilbert (1862–1943) matematikus asszisztense lett. Max Bornnal (1882–1970) is dolgozott. 1922-ben követte Debye-t Zürichbe, ahol 1927-ig dolgozott. Itt született az erős elektrolitok Debye–Hückel-féle elmélete. 1925-ben megnősült. Elvette egykori göttingeni professzora, Richard Zsigmondy (Bécs, 1865 – Göttingen, 1929, Nobel-díj: 1925) Anne nevű lányát. A házaspárnak három fia és egy lánya született. Az 1928-as és 1929-es éveket a Rockefeller Alapítvány ösztöndíjával Frederick G. Donnannál (1870–1956) Londonban, majd Niels Bohrnál (1885–1962) Koppenhágában töltötte. Ekkor kezdett kvantummechanikával foglalkozni. 1929-től német ösztöndíjjal Lipcsében dolgozott Werner Heisenberggel (1901–1976) és Friedrich Hunddal (1896–1997). A kettős kötés (π-elektronrendszerek) leírásával foglalkozott, habilitációját a benzolból írta. 1937-ben a Marburgi Egyetemre nevezték ki rendkívüli professzornak. Kiemelkedő tevékenységét igazából csak az 1950-es évektől ismerték el. Hunddal és Mullikannel együtt a molekulapálya-elmélet egyik alapítójaként tisztelik.

Niels Janniksen Bjerrum

Niels Janniksen Bjerrum (Koppenhága, 1879. március 11. – Koppenhága, 1958. szeptember 30.) **(7. ábra)** édesapja, Jannik Petersen Bjerrum szemészprofesszor volt. Apja nővére, Dr. Kirstine Meyer pedig kiváló fizikus volt [28]. Bjerrum Dánia legelőkelőbb iskolájába, az 1209-ben alapított koppenhágai Metropolitanskolenbe **(8. ábra)** járt.

1897-ben kezdte el természettudományi egyetemi tanulmányait a Koppenhágai Egyetemen, főtárgyul a kémiát választva. Sophus Mads Jørgensen (1837–1914) témavezetésével a koordinációs komplexekből írta MSc-dolgozatát 1902-ben, majd szerezte meg a doktori fokozatot 1908-ban. Ezután Robert Luthernél (1868–1945) dolgozott Lipcsében (1905), Alfred Wernernél (1866–1919, Nobel-díj: 1913) Zürichben (1907), Jean Baptiste Perrinnél (1870–1942, Nobel-díj: 1926) Párizsban (1910), majd Walther Nernstnél (1864–1941, Nobel-díj: 1920) Berlinben (1911). 1912-ben docensnek nevezik ki a Koppenhágai Egyetemen. 1914-ben a kémia professzora lett koppenhágai Royal Agricultural College-ban,



7. ábra. Niels Janniksen Bjerrum [28]

Hívták a Koppenhágai Egyetemre, de olyan jól érezte magát itt, hogy inkább maradt. A legnehezebb időkben, a német megszállás alatt, 1939 és 1946 között ő volt az igazgató. 1949-ben ment nyugdíjba, de változatlanul bejárt a tanszékére, még 1958. szeptember 25-én is dolgozott, amikor a végzetes agyvérzés érte.

1907-ben feleségül vette Ellen Dreyert (1885–1934). Fiuk, Jannik Bjerrum (1909–1992) a Koppenhágai Egyetem Szervetlen Kémiai Tanszékének professzora lett.

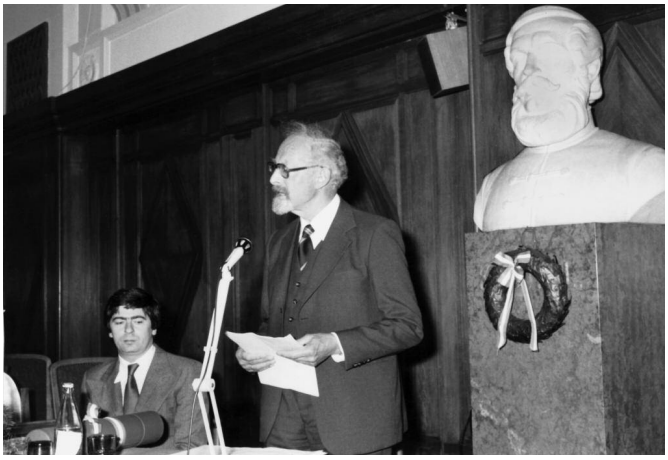
8. ábra. A Metropolitanskolen épülete 1728 és 1938 között, ma a Koppenhágai Egyetem Jogi és Teológiai Kara

A már fentebb ismertetett elektrokémiai tevékenységén kívül jelentőset alkotott más területeken is [2, 28], így a hőkapacitás hőmérsékletfüggésének kvantumelméleti és az infravörös spektrum forgási finomszerkezetének magyarázata, az aminosavak semleges formájának értelmezése fűződik a nevéhez.

Bjerrumról nevezték el a **Bjerrum-hossz**t (λ_B), $\lambda_B = e^2/\varepsilon_r\, k_B\, T$, ahol e az elemi töltés, ε_r a relatív dielektromos permittivitás, k_B a Boltzmann-állandó és T a hőmérséklet. Ez a töltések közötti elektrosztatikus kölcsönhatás és a hőmozgás energiájának arányát írja le, amely fontos az elektrolitok, kolloid rendszerek tulajdonságainak kiszámításánál. A dielektromos permittivitás erős csökkenése a hőmérséklettel (például a víznél) azt okozhatja, hogy λ_B nem csökken, hanem nő a hőmérséklettel.

A **Bjerrum-féle ábrázolás** (koncentrációarányok a pH függvényében) igen hasznos például többszörösen disszociáló savak (foszforsav, kénsav, szénsav stb.) disszociációs állandóinak (pK_a értékeinek) meghatározására, komplex és oldhatósági egyensúlyok kiszámításánál.

A komplex egyensúlyok kiszámítását Niels Bjerrum kezdte 1915-ben a króm(III) tiocianátionnal képződő komplexeinek szisztematikus vizsgálata alapján, majd fia, Jannik Bjerrum az 1940-es évektől pH függvényében követte a komplex folyamatok egyensúlyait, és határozta meg a lépcsőzetes képződési állandókat, ezzel új irányt nyitott ezen a fontos tudományterületen. Jannik Bjerrumnál, a Koppenhágai Egyetemen dolgozott ösztöndíjasként az 1960-as évek elején a hazai koordinációs kémia kiválósága, Beck Mihály (1929–2017), ahol fő témája a nikkel(II) vegyes ligandumú komplexei stabilitási állandóinak meghatározása volt. A magyar kutatók támogatását a debreceni egyetem később díszdoktori címmel ismerte el **(9. ábra)**.



9. ábra. Jannik Bjerrum díszdoktori avatása a debreceni Kossuth Lajos Tudományegyetemen (1979)

A 70. születésnapjára kiadott kötet bevezetőjében Niels Bohr ezt írta: „an edition of a selection of the papers of Niels Bjerrum by which he has erected himself a lasting monument in science, would be the most fitting way to express the indebtedness we owe to him” [2].

IRODALOM

[1] N. Bjerrum, A New Form for the Electrolytic Dissociation Theory. Proceedings of the Seventh International Congress of Applied Chemistry, London (1909) Section X. 55–60.
[2] N. Bjerrum, Selected papers. Edited by friends and coworkers on the occasion of his 70th birthday. Előszót Niels Bohr írta. Einar Munksgaard, Koppenhága, 1949.
[3] P. Debye, E. Hückel, Zur Theorie der Elektrolyte I. Physikalische Zeitschrift (1923) 9, 185–206.
[4] G. Gouy, Sur la constitution de la charge électrique à la surface d’un électrolyte (On the constitution of the electric charge on the surface of an electrolyte). Journal de Physique Théorique et Appliquée (1909) 9(4), 457–468.
[5] D. L. Chapman, A contribution of the theory of capillarity. Philosophical Magazine (1913) 25, 475–481.
[6] P. Debye, E. Hückel, Zur Theorie der Elektrolyte II. Physikalische Zeitschrift (1923) 24, 305–325.
[7] Erdey-Grúz T., Schay G., Elméleti fizikai kémia III. Tankönyvkiadó, Budapest, 1962. 57–70.
[8] Erdey-Grúz T., Transzportfolyamatok vizes oldatokban. Akadémiai Kiadó, 1971. 267–298, 361–398.
[9] Kiss L., Láng Gy., Elektrokémia, Semmelweis Kiadó, Budapest, 2011. 227–237.
[10] Inzelt Gy., Az elektrokémia korszerű elmélete és módszerei I. Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 1999. 33–44.
[11] L. Onsager, R. M. Fuoss, Journal of Physical Chemistry (1932) 36, 2689–2778.
[12] L. Onsager, Physikalische Zeitschrift (1927) 28, 277–298.
[13] L. Onsager, S. K. Kim, Journal of Physical Chemistry (1957) 61, 215–229.
[14] P. Debye, Physikalische Zeitschrift (1912) 13, 97–100.
[15] P. Debye, Polare Molekeln. Hirzel, Leipzig, 1929.
[16] P. Debye, H. Falkenhagen, Physikalische Zeitschrift (1928) 29, 401–426.
[17] P. Debye, Annalen der Physik (1912) 789–839.
[18] IUPAC Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry. E. R. Cohen, T. Cvitas, J. G. Frey, et al. (eds), 2006. 24.
[19] P. P. Ewald, Obituary, Peter Debye March 24 1884 – November 2 1966. International Union of Crystallography (1967) 947–949.
[20] M. Davies, Peter Joseph Wilhelm Debye 1884-1966. Biographical Memoirs of Fellows of the Royal Society (1970) 16, 173–232.
[21] J. W. Williams, Peter Joseph Wilhelm Debye. Biographical Memoirs of National Academy of Sciences (1975) 46, 23–69.
[22] https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1936/debye/biographical/
[23] Erdey-Grúz T., Debye Péter, az 1936. évi kémiai Nobel-díj nyertese. Természettudományi Közlöny (1937) 198–200.
[24] J. Reiding (2010). Peter Debye: Nazi Collaborator or Secret Opponent? Ambix (2010) 57 (3), 275–300.
[25] S. Rispens, Einstein in Nederland. Ein intellectuele biografie. Ambo/Anthos 2006.
[26] The collected papers of Peter J. W. Debye. Interscience Publ. Inc. New York, 1954.
[27] H. Hartmann, C. Longuet-Higgins, Erich Hückel. 9 August 1896 – 16 February 1980. Biographical Memoirs of Fellows of the Royal Society (1982) 28, 152–162.
[28] E. A. G., Bjerrum obituary. Transactions of Faraday Society (1959), 55, X001-X003.