

## Atombau und Quantentheorie. II.

Von H. MARK, Ludwigshafen a. Rhein.

(Eingeg. 18. März 1927.)

In dem vorhergehenden Aufsatz<sup>1)</sup> waren die Grundlagen des Bohrschen Atommodells — genauer des Bohrschen Modells des Wasserstoffatoms — dargestellt worden. Wir fassen die Prinzipien nochmals zusammen:

1. Das Atom besteht aus einem positiv geladenen Kern, der in einem äußerst kleinen Raumteil,  $10^{-13}$  cm, fast die gesamte Masse enthält. Die positive Ladung des Kernes wird neutralisiert durch die negativen Elektronen, die sich wie Planeten um den Kern als Sonne bewegen.

2. Für die Bewegung der Elektronen bilden die Gesetze der klassischen Mechanik und Elektrodynamik notwendige, aber nicht hinreichende Bedingungen. Die Elektronenbahnen müssen außerdem gewissen Quantenbedingungen genügen, und zwar mußte im Falle des H-Atoms das Impulsmoment der möglichen Bahnen ein ganzes Vielfaches von  $\frac{h}{2\pi}$  sein. Die Energie einer solchen Bahn oder besser eines solchen Bahn-Elektrons ist klassisch als Summe seiner kinetischen und potentiellen Energie bestimmt. In diesen Bahnen findet aber entgegen den Gesetzen der klassischen Elektrodynamik keine Aussendung von Schwingungen statt.

3. Es kann vorkommen, daß ein Elektron unter Änderung seiner Energie von einer Bahn zu einer andern übergeht (Quantensprung); die dabei dem Atom verlorengehende Energie wird als Licht von der Frequenz  $\nu = \frac{\Delta E}{h}$  ausgesandt (Bohr-Einsteinsche Frequenzbedingung).

4. Die durch einen Quantensprung erzeugte Spektrallinie stimmt hinsichtlich ihrer Schwingungszahl, und — wie wir gleich erweiternd hinzufügen können — auch hinsichtlich ihrer Polarisation und Intensität im Grenzfall kleiner Schwingungszahlen überein mit einer Spektrallinie, die das Atom nach der klassischen Theorie aussenden könnte (Korrespondenzprinzip).

Es wurde im ersten Abschnitt gezeigt, wie sich aus diesen Prinzipien die Balmer-Ritzsche Formel für das Wasserstoffspektrum ableiten läßt. Sie gibt die Linien dieser Serie mit größter Genauigkeit wieder. Diese Formel enthält also sicher einen wahren Kern, aber sie ist nur eine Näherung, denn sie enthält z. B. nicht die Tatsache, die sich erst später herausgestellt hat, daß diese Linien sich bei hoher Auflösung zum Teil als Systeme nahe beieinander liegender Linien erweisen, also zum Beispiel als Dubletts. Ferner stellt das H-Atom überhaupt einen extrem einfachen Fall dar, insofern es nur aus Kern und einem Elektron besteht. Schließlich erhalten wir durch die obige Formel auch noch keine Auskunft über die Veränderungen, die das Spektrum im magnetischen und elektrischen Felde erfährt (Zeeman- und Stark-Effekt). Wir müssen also fragen, wie sich die oben angeführten Prinzipien auf derartig kompliziertere Verhältnisse anwenden lassen.

1. Von der Kernladung wissen wir aus den Rutherford'schen Versuchen, daß sie gleich der Ordnungszahl im periodischen System ist. Wir wissen also, welche Kernladung und damit welche Anzahl von Elektronen wir den einzelnen Atomen beilegen müssen. Ferner ist die Masse des Kernes aus den chemischen Atomgewichten bekannt. Dieser Punkt bietet also keine Schwierigkeiten.

2. Zur Weiterführung der Rechnung ist es nun die wichtigste Aufgabe, die klassisch möglichen Bahnen der Elektronen des Atoms berechnen zu können und dann unter ihnen mittels Quantenbedingungen auszuwählen. Nun aber stellen die Kepler-Ellipsen, von denen wir in dem ersten Aufsatz gesprochen haben, nur eine Annäherung dar; es ist in ihnen nämlich nicht berücksichtigt:

a) Die Mitbewegung des Kernes. Bewegen sich zwei Körper unter dem alleinigen Einfluß der gegenseitigen Anziehung, und ist die Masse des einen groß gegen die des andern, so ist es eine zwar zulässige Annäherung, anzunehmen, daß der schwerere in Ruhe bleibt und nur der leichtere sich bewegt; eine genauere Rechnung muß indessen auch die Bewegung des schwereren Körpers berücksichtigen.

b) Die relativistische Bewegung. In der angedeuteten Rechnung war angenommen, daß die Massen der Elektronen und der Kerne konstante Größen sind. Nach der Relativitätstheorie ist aber die Masse abhängig von der Geschwindigkeit. Die von Sommerfeld zuerst durchgeführte Berücksichtigung dieser Massenveränderlichkeit ergibt, daß die Bahnen der Elektronen keine reinen Kepler-Ellipsen mehr sind, sondern durch eine kompliziertere Kurve dargestellt werden müssen.

Diese Verfeinerungen scheinen zunächst auf die Ergebnisse von geringem Einfluß zu sein, man könnte vermuten, daß sich durch sie nichts ändert, als daß die in die Endformel (Spektralformel) eingehenden Größen kleine Korrekturen erhalten; das ist auch tatsächlich bei der Mitbewegung des Kernes der Fall.

Prinzipiell anders wird es aber bei Berücksichtigung der Relativbewegung. Auch hier sind allerdings die Änderungen nur klein, aber diese kleinen Änderungen bedeuten die Aufspaltung der einzelnen Linien in mehrere Komponenten. Um das zu verstehen, müssen wir noch einmal auf das im ersten Abschnitt Gesagte zurückgreifen: die emittierten Frequenzen ergeben sich aus den Unterschieden der Energieniveaus; zu der Berechnung der Energieniveaus war nötig erstens die Berechnung der klassischen Bahnen und zweitens die Einführung von Quantenprinzipien, die aus diesen unendlich vielen Bahnen nur ganz bestimmte übriglassen. In dem bisher besprochenen Fall der Kepler-Ellipse war es nun so, daß die Bahnen hinsichtlich ihrer Energie nur einen Freiheitsgrad hatten. Denn eine solche Bahn erfordert zwar zu ihrer vollständigen Bestimmung die Kenntnis der großen Achse  $a$ , der kleinen Achse  $b$  und ihrer Umlaufszahl, die letztere ist aber durch die Anziehungskräfte mit den beiden anderen Größen gekoppelt. Man müßte also noch Vorschriften geben für die  $a$  und  $b$ . Das Impulsmoment und die Energie der Bahn — das ergibt sich aus dem Ansatz der Gleichungen — hängen aber nur ab von der großen Halbachse  $a$ . Also: daß nur das gesamte Impulsmoment gequantelt worden ist, ist damit identisch, daß nur für die große Halbachse  $a$  eine Quantenvorschrift gegeben werden muß, die man schreiben kann  $a_n = n^2 \cdot c$ , worin  $a$  die große Halbachse,  $n$  die Quantenzahl,  $c$  eine Konstante bedeutet. Dadurch ist zwar die Energie der Bahn und also die emittierten Frequenzen genau bestimmt, nicht aber die Form der Bahn. Zu deren Bestimmung müßte man auch noch eine Quantenvorschrift für die kleine Halbachse geben, die genau entsprechend der ersten lautet:  $b_{nk} = n \cdot k \cdot c$ .

<sup>1)</sup> Seite 16.

worin  $k$  eine neue Quantenzahl ist. Man sieht sofort, daß  $k$  höchstens gleich  $n$  sein kann, da die kleine Halbachse höchstens gleich der großen ist.

Die Quantelung der kleinen Halbachse bleibt, wie gesagt, belanglos für den Fall der Kepler-Bewegung, bei der die Energie nur von der großen Halbachse abhängt. Das ändert sich aber, wenn man die relativistische Massenveränderlichkeit berücksichtigt. Es ergibt sich dann nämlich, daß zu den klassisch berechneten Energiewerten oder Termen  $E_n$  ein Korrektionsglied  $\Delta E_{n,k}$  hinzugefügt werden muß, daß außer von  $n$  auch von  $k$  abhängt.

Wir wollen uns klarmachen, was das bedeutet. An Stelle der Termwerte  $E_n$  treten die Termwerte  $E_n + \Delta E_{n,k}$ , worin nach dem Gesagten  $k$  alle Werte von 1 bis  $n$  annehmen kann, also an Stelle von  $E_3$  tritt z. B.  $E_3 + \Delta E_{3,3}$ ,  $E_3 + \Delta E_{3,2}$ ,  $E_3 + \Delta E_{3,1}$ : die Terme sind also in eine Reihe von nahe beieinander liegenden Termen aufgespalten, und ebenso natürlich die Termdifferenzen. Die genauere spektroskopische Untersuchung hat diese Behauptungen aufs beste bestätigen können (relativistische Dubletts, Triplets usw.).

Eine dritte Vereinfachung, die wir eben beim H-Atom vorgenommen haben, war die, daß wir vorausgesetzt haben, das Atom sei in seiner räumlichen Lage frei, d. h. die Bahnen richten sich nur nach den inneren Kräften. Das ist ja nun auch im allgemeinen der Fall; anders aber, wenn das Atom einer Richtkraft ausgesetzt wird, einem elektrischen oder magnetischen Feld. Es ist bekannt, daß sich die Spektren von Atomen, die sich in einem solchen Felde befinden, von den normalen dadurch unterscheiden, daß die einzelnen Linien in eine Gruppe von Linien aufgespalten werden. Wie das theoretisch zu berücksichtigen ist, kann man nach dem über die Relativitätskorrektur Gesagten sofort verstehen. Durch das Feld erhält das Atom einen Freiheitsgrad mehr, es ist nämlich jetzt auch noch die Neigung der Bahnenebene zur Achse des Feldes von Bedeutung. Auch für diese Neigung muß eine Quantenvorschrift eingeführt werden, sie ergibt sich zu  $\cos \varphi = \frac{m h}{2 \pi p}$ , worin  $m$

eine neue, die „äquatoriale“ Quantenzahl bedeutet. Indem nun  $m$  wieder verschiedene ganzzahlige Werte annehmen kann und in diesem Falle die Größe des Termes auch von der Neigung der Bahn abhängt, kommt die magnetische bzw. elektrische Aufspaltung der Linien heraus, in bester Übereinstimmung mit der Erfahrung.

Wir sehen also, daß eine Vertiefung in die klassischen Verhältnisse der Bahnumläufe eine Vermehrung der Quantenvorschriften und damit eine genauere Kenntnis der Spektren zur Folge hat.

Bei einem einzelnen Elektron läßt sich das, wie angedeutet, sehr gut durchführen, wenn man die klassische Aufgabe löst: wie bewegen sich zwei Körper verschiedener Masse unter dem Einfluß der gegenseitigen Anziehung und eventuell noch unter dem Einfluß äußerer Kräfte. Die Aufgabe wird dagegen allgemein unlösbar, wenn es sich um drei oder mehr derartige Körper handelt (Drei- und Mehrkörperproblem). In Anwendung auf das Atommodell besagt dies, daß das Modell des H-Atoms sowie des einfach ionisierten Heliums unmittelbar angebar ist. Bei allen anderen Atomen stellen sich schon hier fundamentale Schwierigkeiten ein. Nun hat allerdings die Astronomie, die vor der gleichen Aufgabe steht, Methoden zur näherungsweise Berechnung des Mehrkörperproblems entwickelt: man fragt zunächst, wie sich die beiden Körper allein bewegen, und ermittelt dann näherungsweise die Störungen, die ein weiterer hinzukommender Körper ausübt. Immerhin

kommt man für das Atommodell auch damit nicht sehr weit. Eine zweite sehr wichtige Möglichkeit ist die, daß man in vielen Fällen die Bewegungen der einzelnen Elektronen als voneinander weitgehend unabhängig ansehen kann, so daß dann für ein bestimmtes Elektron wieder nur ein Zweikörperproblem — Atomrumpf, Elektron — vorliegt. Nur tritt dann als anziehende Kraft nicht mehr die ganze Kernladung auf, sondern sie wird erniedrigt durch die neutralisierende „abschirmende“ Wirkung der übrigen Elektronen. Weiter unten werden wir noch näher darauf eingehen.

3. Die Frequenzbedingung ist eine reine Quantenvorschrift; sie muß also in jedem Falle gewahrt bleiben. D. h. eine Termdarstellung und damit eine Seriendarstellung der Linien muß immer möglich sein. Es hat sich aber gezeigt, daß dann immer zu viel Linien herauskommen, es treten in Wirklichkeit nicht alle Kombinationen von Termen auf, die theoretisch möglich sind. Man wird dem gerecht durch die sogenannten Auswahlprinzipien, die besagen, daß zwischen den Termen gewisse Quantenbeziehungen bestehen müssen, damit ein Übergang stattfinden kann. Z. B. darf sich im Falle des Zeemann-Effekts beim Wasserstoff bei einem Übergang die äquatoriale Quantenzahl nur um 0 oder  $\pm 1$  ändern. Daß überhaupt solche Auswahlprinzipien bestehen, darüber darf man sich nicht wundern, ist doch in der ganzen Betrachtung noch nie von der Intensität der Linien gesprochen worden. Wenn aber die Intensität noch nicht festgelegt ist, so ist natürlich auch der Fall verschwindender Intensität noch nicht ausgeschlossen.

4. Gerade für die Intensitätsfrage gibt nun das Korrespondenzprinzip eine Auskunft. Nach ihm entspricht einer quantenmäßigen Serie klassisch die Fourierentwicklung einer periodischen Bewegung, in der die einzelnen Frequenzen verschiedene Amplituden, z. B. auch die Amplitude Null haben können. Hierdurch wird jeder ausgestrahlten Frequenz eine bestimmte Intensität zugeordnet. Ebenso erweist sich das Korrespondenzprinzip für die Bestimmung der Polarisation der im Magnetfeld oder im elektrischen Feld emittierten Spektrallinien als fruchtbar.

Aus dem Gesagten geht hervor, warum es unmöglich ist, die Atome höherer Ordnungszahl vollständig zu berechnen. Wäre dies möglich, so könnte man — die Richtigkeit der Prinzipien vorausgesetzt — sämtliche physikalischen Eigenschaften der Atome als Funktion ihrer Ordnungszahl angeben, man würde nicht nur sämtliche Spektren beherrschen, sondern könnte zugleich das periodische System verstehen. Das geht nun aber nicht. Man kann derartige Berechnungen nur anstellen auf Grund sehr spezieller Voraussetzungen über die Anordnung der Elektronen, deren Anzahl ja aus der Ordnungszahl bekannt ist. Für diese Voraussetzungen zieht man alle nur erreichbaren Tatsachen heran, die der Beobachtung zugänglich sind, so daß auf diesem Wege die Theorie des periodischen Systems auf das engste verknüpft ist mit der Theorie vom Aufbau der einzelnen Atome. Es muß betont werden, daß diese Theorie des periodischen Systems aus dauerndem Vergleich von Tatsachen und Vorstellungen gewonnen ist und derzeit noch in keiner Weise aus einem einheitlichen Prinzip abgeleitet werden kann.

1. Eine entscheidende Rolle in diesen Untersuchungen spielen die Röntgenspektren.

Wir setzen die Kenntnis dessen voraus, wie man Röntgenstrahlen erzeugt und wie man sie mit Hilfe von Kristallen spektroskopiert. Daß dieselbe Atomsorte so-

wohl im optischen wie im Röntgengebiet liegende Strahlungen emittieren kann, zeigt schon, daß eine Ordnung der Bahnen der einzelnen Elektronen vorhanden ist in dem Sinne, daß es kernnähere und kernentfernere Bahnen gibt. Denn es ist ja evident, daß die (negative) Energie einer Bahn um so größer ist, je näher sie dem Kern verläuft und nach der Frequenzbedingung  $\nu = \frac{\Delta E}{h}$  müssen die Röntgenspektren aus sehr viel energiereicheren Bahnen kommen als die sichtbaren, da ihr  $\nu$  sehr viel größer ist. Nun zeigten die ersten systematischen Untersuchungen von Moseley und Darwin, daß das Atom vor allem zwei Röntgenfrequenzen emittiert, die wir heute als  $K\alpha$  und  $L\alpha$  bezeichnen, die sich angenähert durch die Formeln darstellen lassen:

$$\nu_1 = R(Z-s_1)^2 \left[ \frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right]$$

$$\nu_2 = R(Z-s_2)^2 \left[ \frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right]$$

worin  $R$  die Rydbergkonstante,  $Z$  die Ordnungszahl im periodischen System,  $s_1$  und  $s_2$  Konstanten bedeuten, die in der Nähe von 1 und 8 liegen.

Die Übereinstimmung dieser Ausdrücke mit der für das Wasserstoffatom gültigen Formel ist offenkundig. Die Bahnen in der Nähe des Kernes sind also wasserstoffähnlich, nur daß der Kern entsprechend seiner größeren Ladung eine größere Anziehungskraft ausübt. Der Kern wirkt aber nicht mit seiner vollen Anziehungskraft  $Z$ , sondern mit einer entsprechend der Größe  $s$  verminderten (Abschirmungszahl). Aber die Abschirmungszahlen sind relativ klein. Wie ist das modellmäßig zu deuten? Das ergibt sich aus dem Hinblick auf die klassische Mechanik und Elektrodynamik. Stellen wir uns ein positives Anziehungszentrum vor und in kreisähnlichen Bahnen Elektronen umlaufen, so wirkt im Mittel auf ein herausgegriffenes Elektron eine Anziehungskraft, die der Ladung des Kernes entspricht, vermindert um die Ladung der Elektronen, deren Bahnen eine kleinere Entfernung vom Kern haben als das betrachtete Elektron. Die Abschirmungskonstante gibt also Auskunft über die Anordnung der Bahnen, und zwar hat sich ergeben, daß man sich die Elektronen nach ihrem mittleren Kernabstand in Schalen angeordnet denken muß, die man K-, L-, M- usw. Schalen nennt, von denen die K-Schale zwei, die L-Schale acht Elektronen enthält usw. Die Anordnung der Schalen entspricht der Anordnung der Perioden im periodischen System. Die oben angeführte Formel ist also so zu interpretieren:

a) Im Innern der Atome — für die Röntgenfrequenzen — gibt es keine Periodizität, wie sie für die chemischen Eigenschaften aus dem System folgt, sondern die Frequenzen schreiten monoton mit der Ordnungszahl fort. Die Röntgenspektren sind daher ein vorzügliches Mittel zur Feststellung der Aufeinanderfolge der Elemente.

b) Trotzdem aber können die Röntgenspektren über den Bau des periodischen Systems Auskunft geben, indem sie Aussagen zulassen über den inneren Aufbau der Atome.

Wir können diese Aussagen noch präzisieren. Denn aus der durch die grobe empirische Gesetzmäßigkeit gewonnenen Modellvorstellung konnten nun auch genauere Berechnungen vorgenommen werden und man konnte zu völliger Übereinstimmung mit der Erfahrung kommen.

1) Zwischen der Emission der Wasserstoff- und der Röntgenlinien besteht insofern ein Unterschied, als

das H-Elektron für sich allein ist, während neben den Röntgenelektronen noch sehr viele andere vorhanden sind. Den Emissionsprozeß einer H-Linie hatten wir uns so vorzustellen, daß das H-Elektron durch den Anregungsprozeß von der Grundbahn mit der Quantenzahl 1 auf eine höhere Bahn gehoben wird und dann unter Aussendung der entsprechenden Linien auf die Grundbahn zurückfällt. Ein Röntgenelektron kann dies nicht tun, da alle Bahnen mit der Quantenzahl 2 schon von den acht L-Elektronen besetzt sind und infolgedessen kein Platz mehr zum Übergang aus der K- in die L-Schale da ist. Dasselbe gilt natürlich auch für die anderen besetzten Schalen bis auf die äußersten. Der Anregungsprozeß einer Röntgenlinie, z. B. einer K-Linie, muß also damit beginnen, daß ein Elektron von der innersten Bahn ganz nach außen befördert wird; dann kann ein Elektron der L-Schale auf die K-Bahn springen und eine K-Linie emittieren; das Loch in der L-Schale muß dann wieder von weiter außen nachgefüllt werden, nun unter Aussendung von L-Strahlung usw. Während also zur Anregung einer optischen Linie nur so viel Energie gebraucht wird, als die ausgesandte Linie enthält, braucht man zur Anregung einer Röntgenlinie mehr, nämlich so viel, um das Elektron ganz aus dem Atomverband zu entfernen. Im Röntgengebiet gibt es also keine Absorptionslinien, sondern nur Absorptionskanten, d. h. eine erhöhte Absorption beginnt an der Stelle, wo die Energie gerade ausreicht, ein Elektron ganz aus dem Atom loszulösen. Eine größere Energieaufnahme hat lediglich zur Folge, daß das Elektron sich im Unendlichen noch mit einer gewissen Geschwindigkeit bewegt. Der Anregungsarbeit im Röntgengebiet entspricht also die Ionisationsarbeit im Optischen.

2) So berechtigt die Interpretation der Größe  $s$  als Abschirmungskonstante ist, so ergibt sich doch eine genauere Diskussion, daß  $s$  zusammengesetzt sein muß aus den Abschirmungsgrößen der beiden in den Emissionsprozeß verwickelten Terme, also in unserem Falle der K- und L- bzw. der L- und M-Terme. In der Tat läßt sich unter der obigen Annahme dann die Größe  $s$  auch angenähert berechnen.

3) Genau, wie sich beim Wasserstoff ergeben hat, daß man über die Feinstruktur der Linien Aufschluß erhält, wenn man die relativistische Massenänderung, die räumliche Neigung usw. berücksichtigt, so erfordert die Feinstruktur auch hier die Einführung von mehr als einer Quantenzahl. Man wird auf diese Weise dem röntgenspektroskopischen Befund mit großer Genauigkeit gerecht.

2. Das sichtbare Spektrum. Sehr viel schwieriger ist die Entwirrung der optischen Spektren höherer Atome. Dort ist die Ordnung keine so einfache mehr und die Anziehungskraft des Kernes überwiegt nicht mehr die Abstoßung der äußeren Elektronen. Dementsprechend ist die modellmäßige Deutung sehr viel unsicherer als bei den Röntgenspektren.

Immer möglich ist auch die Einordnung der Linien in Serien und damit die Termdarstellung auf Grund der Frequenzbedingung. Es ist dabei üblich geworden, die Linien nicht durch ihre Frequenzen, sondern durch ihre „Wellenzahlen“  $\nu = \frac{1}{\lambda}$  darzustellen (während die Frequenzen ja als  $\frac{c}{\lambda}$  gegeben sind); ein sachlich belangloser Unterschied. Die Bohrsche Frequenzbedingung

kann man dann schreiben  $\nu = \nu'_1 - \nu'_2$ . Denn sie lautet ja ursprünglich  $\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{E_1 - E_2}{h}$  und man kann sie auch schreiben  $\frac{1}{\lambda} = \frac{E_1}{hc} - \frac{E_2}{hc}$ , die Größe  $\frac{1}{\lambda}$  stellt die Wellenzahl der emittierten Linie dar, die Größen  $\frac{E}{hc}$  haben ebenfalls die Dimensionen von Wellenzahlen, und haben die Größe der kombinierten Terme. Aus einer kleinen Anzahl von  $\nu'$ -Werten erhält man also eine große Anzahl von  $\nu$ -Werten, eine Serie ist dann dadurch bestimmt, daß nur die  $\nu_2$ -Werte sich ändern. Die Aufgabe, die Linien eines Spektrums in Serien zu ordnen und damit die Termwerte zu bestimmen, besteht dann darin, zu den vielen  $\nu$ -Werten die wenigen  $\nu'$ -Werte zu finden, aus denen die ersteren hervorgehen, was dadurch erleichtert wird, daß die Linien einer Serie, entsprechend dem gemeinsamen Term, gewisse gemeinsame experimentelle Merkmale aufweisen, z. B. Schärfe oder Unschärfe, Verhalten im magnetischen oder elektrischen Feld usw. Diese  $\nu'$ -Werte konnte man nun zum großen Teil als Funktionen von zwei ganzen Zahlen mit guter Annäherung darstellen, die quantentheoretisch die Quantenzahlen der Terme bedeuten (K, R). Die weitere Analyse erwies dann sehr oft diese Linien als Dubletts, Triplets usw., zu deren Darstellung eine weitere ganze Zahl erforderlich wurde (J). Schließlich zeigte sich, daß zur Deutung des anomalen Zeemann-Effekts noch eine vierte Quantenzahl erforderlich wurde (m). Durch die vier Quantenzahlen ist ein Term vollständig bestimmt.

Bei der Frage, was diese 4 Quantenzahlen physikalisch bedeuten, geht man davon aus, daß das eine, äußerste Elektron, das für die Lichtemission verantwortlich zu machen ist, sich in einem Felde bewegt, das bestimmt ist durch den Kern und die übrigen Elektronen, also durch den „Atomrumpf“. Damit ist nicht gesagt, daß das Elektron sich immer außerhalb aller übrigen Elektronen befindet, es ist im Gegenteil mit Sicherheit anzunehmen, daß es auch bisweilen in größere Kernnähe kommt als die nächstfolgenden Elektronen im Mittel haben. Zur Berechnung der Bahn muß man dann Annahmen machen, wie sich das Potential des Rumpfes als Funktion des Abstandes verhält. Es würde zu weit führen, im einzelnen diese sehr komplizierten Berechnungen und Überlegungen anzugeben, und es genügt hier wohl zu sagen, daß die Interpretation dieser Quantenzahlen zum Teil recht gut gelingt, zum Teil aber auch auf Schwierigkeiten, Meinungsverschiedenheiten und sogar Widersprüche stößt. Wir führen hier nur die Deutung an, die Landé für die 4 Quantenzahlen vorschlägt:

K) Die Größe K ist die Quantenzahl des konstanten azimuthalen Drehimpulses  $\frac{Kh}{2\pi}$ , den das Leuchtelektron auf seiner (eventuell in den Rumpf eintauchenden) Bahn besitzt.

R) Die Größe R ist die Quantenzahl des Drehimpulses, den der Atomrumpf besitzt, vektoriell zusammengesetzt aus den Impulsbeiträgen der einzelnen Rumpfelektronenbahnen.

J) Die „innere“ Quantenzahl J ist die Quantenzahl des resultierenden Drehimpulses des ganzen Atoms, vektoriell zusammengesetzt aus dem Drehimpuls K des Leuchtelektrons und dem dagegengeneigten Drehimpuls R des Rumpfes.

m) Die bei der Aufspaltung im Magnetfeld auftretende Zahl m ist die Quantenzahl der „äquatorialen“

Impulskomponente des Gesamtimpulses J gegen die feste Feldrichtung.

Diese Quantenzahlen entsprechen also den Quantenzahlen beim Wasserstoffatom. Sie sind auch nicht ganz unabhängig voneinander, sondern durch gewisse Beziehungen miteinander verbunden, in ähnlicher Weise, wie wir beim Wasserstoffatom gesehen haben, daß k immer kleiner als n sein mußte. Zweitens werden die möglichen Kombinationen durch Auswahlregeln eingeschränkt, z. B. können nur solche Terme miteinander kombinieren, deren J-Werte sich um 0 oder  $\pm 1$  unterscheiden.

\* \* \*

Der Leitgedanke für die Theorie des periodischen Systems ist schon oben bei der Besprechung der Röntgenspektren angedeutet worden: daß jedes Atom die Bahnen des vorhergehenden in sich enthält. Nun schließen die Perioden des periodischen Systems mit den Edelgasen, die eine besonders stabile Elektronenkonfiguration darstellen. Diese Konfigurationen bleiben in den späteren Elementen bestehen, nur daß entsprechend der höheren Ordnungszahl noch mehr Elektronen angelagert werden müssen. Daher kommt es, daß die Röntgenspektren die Perioden in der Konfiguration der inneren Bahnen erkennen lassen. — Bei den Alkalien ist gerade ein Elektron mehr vorhanden, als der stabilen Edelgaskonfiguration entspricht. Dieses ist deshalb nur sehr lose gebunden; wird es durch Ionisation entfernt, so hat das Atom wieder Edelgaskonfiguration und hat dementsprechend auch ein edelgasähnliches Spektrum usw.

Man kann auf diese Weise modellmäßig die Periodizitäten verstehen. Aber warum sind diese Edelgaskonfigurationen so besonders stabil und warum treten sie gerade in dieser Folge auf? Dafür kann man eine völlig befriedigende Erklärung noch nicht geben. Es ist aber von Pauli und Landé ein sehr interessanter Zusammenhang zwischen den oben aufgestellten 4 Quantenzahlen und dem Aufbau des periodischen Systems aufgezeigt worden. Der Paulische Satz lautet so: Hat ein Elektron im Atom 4 bestimmte Quantenzahlen, so kann kein anderes dasselbe Wertsystem von Quantenzahlen annehmen.

Durch die Größer- und Kleiner-Beziehungen sind nun zu jedem K nur eine begrenzte Anzahl der übrigen Wertsysteme möglich, und zählt man diese auf, so kommt man mit wachsendem K gerade zu den Perioden 2, 8, 18, 32 usw.

Wir beschließen damit die Erörterung der Atompektren im Zusammenhang mit dem Bohrschen Modell und wenden uns kurz der Erörterung der anderen Eigenschaften der Atome zu: dem Magnetismus und der Molekülbildung.

Die Beeinflussung der Spektren durch magnetische und elektrische Felder läßt sich, wie oben gesagt, mit Hilfe von Quantenzahlen darstellen. Diese Eigenschaft des Atoms läßt sich aber auch außerhalb der Spektren als das magnetische Moment der Atome interpretieren, gleichsam als Quantenbedingungen für die Ampèreschen Molekularströme. Die magnetischen Momente der Atome sind ganzzahlige Vielfache der magnetischen Quanteneinheit, die man das Magneton nennt. Der direkte experimentelle Nachweis dieser magnetischen Quantelung des Atoms ist zuerst Stern und Gerlach gelungen. Sie ließen einen scharf ausgeblendeten Atomstrahl von Silberatomen durch ein inhomogenes magnetisches Feld gehen. Während dabei bei ungequanteltem magnetischen Moment der Strahl lediglich zerstreut werden sollte, erhielten sie den Strahl deutlich in nur

zwei Strahlen aufgespalten, die den Werten von  $\pm 1$  Magneton entsprachen.

Die Molekülbildung besteht in einem Zusammen-treten mehrerer Atome. Gleichviel, ob dabei ein direkter Elektronenaustausch stattfindet, oder wie immer die An-einanderfügung erfolgt, so lassen sich lediglich aus den bisherigen Voraussetzungen drei Angaben mit Sicherheit machen.

a) Bei der Zusammenfügung werden die Bahnen der äußeren Elektronen vollkommen verändert. Das optische Spektrum des Molekels sieht also völlig anders aus als das der Atome, aus denen es besteht. Die Röntgenspektren bleiben dagegen unverändert, da die Bildungsenergie der Moleküle nicht ausreicht, so tiefgehende Veränderungen der Atome zu bewirken.

b) Das System mehrerer Atome hat mehr Freiheits-grade als das isolierte Atom, insofern nun noch Schwingungen und Rotationen der Molekülbausteine gegeneinander möglich sind. Wegen der großen Masse der Atomkerne im Verhältnis zur Elektronenmasse und der geringen Bindungskraft bzw. der geringen Energie-änderungen liegen die dadurch entstehenden Strahlun-gen im Ultraroten. Diese langsamen Schwingungen überlagern sich den schnellen, im sichtbaren bzw. im ultravioletten Gebiet liegenden, durch die Elektronen-sprünge hervorgerufenen Schwingungen, d. h. zu jedem einer optischen Linie gehörigen Term kommen die zu den verschiedenen Molekülquantenzuständen gehörigen Termwerte hinzu, es werden die einzelnen Linien des Atomspektrums in eine große Anzahl dicht beieinander liegender Linien aufgelöst: so entstehen die Banden-spektr en als charakteristisch für die Moleküle.

c) Der Energiegehalt eines Moleküls kann jedenfalls nur endlich viele wohlbestimmte Werte annehmen; das ist eine grundsätzliche Folgerung der Quantentheorie, die einen sehr interessanten Einblick in den Vorgang der chemischen Bindung erlaubt.

Es mögen zwei Atome mit der kinetischen und der inneren Energie  $K_1$  und  $U_1$  bzw.  $K_2$  und  $U_2$  so nahe

aneinander geraten, daß sie sich zu einem Molekül ver-einigen. Dann ist nach dem Satz von der Erhaltung des Schwerpunktes die kinetische Energie des Moleküls  $K_{12}$  bestimmt, und nach dem Satz von der Erhaltung der Energie bleibt der Betrag

$$U_{12} = K_1 + U_1 + K_2 + U_2 - K_{12}$$

übrig. Nun wird im allgemeinen  $U_{12}$  nicht gerade einen quantenmäßig möglichen Energiebetrag des entstehenden Moleküls darstellen. Was wird also aus dem Unterschied des vorhandenen und des quantenmäßig möglichen Energiebetrages? Es muß entweder als Licht ausgesandt werden oder an ein drittes, zufällig vorbeikommendes Atom oder Molekül abgegeben werden (Dreierstoß) oder die Molekülbildung kann überhaupt nicht stattfinden. Der erste Fall setzt ganz besondere Bedingungen voraus. Sehr viel interessanter ist der zweite Fall. Denn solch ein gleichzeitiges Zusammentreffen kann im allgemeinen nur relativ selten vorkommen, die Reaktion vollzieht sich sehr langsam. Gelingt es dagegen, die „Additions-reaktion“ von der Form  $A + B = AB$  durch eine „Aus-tauschreaktion“ zu ersetzen ( $AB + C = AC + B$ ), so wird die Reaktion außerordentlich beschleunigt werden können. Denn in diesem Falle bestimmt der Schwerpunktsatz die kinetische Energie nicht mehr, und die Partner haben immer die Möglichkeit, mit solchen kinetischen Energien auseinanderzugehen, daß ein passender Energiebetrag für die Molekel übrig bleibt.

Andererseits kann natürlich bei den Additions-reaktionen die dauernde Gegenwart eines dritten Körpers, z. B. einer festen oder flüssigen Wand, die Reaktion un-geheuer beschleunigen.

Die Quantentheorie vermag durch diese, von B o r n und F r a n k angegebene Erklärung vielleicht etwas Licht auf das Rätsel der Katalyse zu werfen.

\* \* \*

Wir beschließen damit unsere Erörterung der Be-deutung der Quantentheorie für die Erforschung der Elektronenhülle des Atoms und werden uns in dem nächsten Aufsatz dem Atomkern zuwenden. [A. 38.]

## Zur Geochemie der Platinmetalle.

VON ERICH HERLINGER.

Kaiser-Wilhelm-Institut für Silikatforschung, Berlin-Dahlem.

(Eingeg. am 2. Mai 1927.)

Der zunehmende Mangel der Weltindustrie an Platinmetallen, Zinn und anderen Roh-stoffen kann weitgehend gemildert werden durch rationelle Verwertung der Rohstoffe und der Abfälle derart, daß der verfügbare Stoffbestand nicht vermindert wird. Wesentliche Erleichterung vermag indessen nur durch die Erschließung neuer Rohstoffquellen und neuer Stoffgewinnungsmethoden zu kommen. Zu neuen, wenn auch weniger ergiebigen Lagerstätten und zu neuen Einsichten über die Anhäufung seltener Stoffe zu Lagerstätten mit merklichem Erzgehalt führt die in überraschendem Umfange theoretisch und praktisch fortgeschrittene Geochemie, die der modernen Lager-stättenkunde weitgehend zu helfen vermag.

Wie weit die Geochemie der Technik dienen kann, ist letzten Endes nur von finanziellen Fragen abhängig. Je seltener ein Stoff ist, desto lohnender wird seine Ge-winnung auch dann noch sein, wenn er erst aus großen Mengen wertlosen oder minder wertvollen Gesteins ge-wonnen werden muß. Die Tabelle I, die dem Buche „Grundzüge der Geologie“, I. p. 329, vom W. S a l o m o n

(Abschnitt von P. K r u s c h) entnommen ist, zeigt dies deutlich\*).

Tabelle I.

Erzart	Mittlerer Vorkriegs-Metallpreis	Ärmere Erze:	
		Metall- gehalt in Prozenten	Metallinhalt je Tonne
Eisenerz	Eisen rd. 60 Goldmark je t	28	280 kg
Zink, Bleierz	Zink 450 „ „ t	10	100 kg
	Blei 380 „ „ t	3	30 kg
	Kupfer 1 400 „ „ t	2	20 kg
Kupfererz Primäres Golderz	Gold 2 800 „ „ kg	$\frac{1}{1000} - \frac{1}{500}$	10—20 g
Goldseife	„ 2 800 „ „ kg	$\frac{1}{40\,000}$	0,25
Platinseife	Platin 5 700 „ „ kg	$\frac{1}{80\,000}$	0,125
Radiumerz	Radiumsalz 400 000 G.-M. je g (entsprech. 400 Milliarden je t)	$\frac{1}{7\,143\,000}$	0,0014

\*) Unter „Erz“ versteht der Lagerstättenforscher das Mineralgemenge, in dem das Metall oder sonstige gesuchte Stoffe, etwa Diamant, enthalten sind.