

Zeitschrift für angewandte Chemie

41. Jahrgang S. 1—40

Inhaltsverzeichnis: Siehe Anseigenteil S. 17

7. Januar 1928, Nr. 1

Über die Theorie des periodischen Systems und die Entwicklung der Wellenmechanik.

Von Prof. Dr. A. SOMMERFELD, München.

Vorgetragen in Ludwigshafen am 24. Oktober 1927 vor dem wissenschaftlichen Stabe der I. G. Farbenindustrie.

(Eingeg. 22. Dezember 1927.)

Es ist mir eine besondere Freude, in diesem stattlichen Kreise fachmännisch gebildeter Chemiker und Physiker sprechen zu dürfen, in dem die wissenschaftliche Arbeit einen stärkeren Hitzegrad erreicht, als an den beschaulicheren Stätten der reinen Wissenschaft. Daß ich diesen neuen schönen Vortragssaal heute einweihen darf, sehe ich als große Ehre an; ich will ihm für seine künftige Geschichte den Wunsch mitgeben, daß er Zeuge sein möge einer reichen technischen und wissenschaftlichen Entwicklung, würdig der Entwicklung, welche Technik und Wissenschaft hier früher genommen haben, würdig der Ausarbeitung des Indigo-Verfahrens, des Luftstickstoffs und der Kohle-Verflüssigung.

Von meinen schwachen Gelehrtenkräften dürfen Sie natürlich nichts dem Vergleichbaren erwarten. Ich will über ein reichlich altes, scheinbar ausgeschöpftes Thema sprechen: die Theorie des periodischen Systems. Aber ich will es so zu tun versuchen, daß ich dabei die brennendsten Fragen der heutigen theoretischen Physik streife, die Frage nach der Struktur der Atome und nach der Struktur des Elektrons, die Frage Wellenmechanik oder Quantenmechanik.

Im Jahre 1906 hatte ich als Redakteur des Physikalischen Bandes der „Encyklopädie der mathematischen Wissenschaften“ eine Vorbemerkung zu den Artikeln über chemische Atomistik zu schreiben. Daß ich die Grundgesetze der Chemie, die Regelmäßigkeiten in den Atomgewichten nebst den Vorstellungen der Stereochemie überhaupt in einem Werk über die mathematischen Wissenschaften aufgenommen hatte, glaubte ich damals besonders entschuldigen zu müssen. Ich begründete es damit, „daß die chemische Atomistik überall das Walten tieferer mathematischer Gesetze ahnen läßt, und daß uns die neueste Entwicklung der Dinge verspricht, diese latente Mathematik in nicht allzu ferner Zeit zu aktueller Mathematik ausreifen zu sehen.“ Meine damals ausgesprochene Hoffnung hat sich, wie Sie wissen, in den vergessenen zwanzig Jahren bestätigt: die Chemie ist in ihren Grundlagen mehr und mehr mathematisiert worden. Insbesondere ist das periodische System in allen Feinheiten aufgeklärt, dank der Verwertung der Quantentheorie für das Bohrsche Atommodell.

Den allgemeinen Aufbau dieses Atommodells brauche ich hier nicht zu schildern, den kennt heutzutage jedermann: ein Kern von schrittweise wachsenden positiver Ladung, mit Wasserstoff gleich $+e$ beginnend, umgeben von einer schrittweise wachsenden Zahl negativer Elektronen der Ladung $-e$.

Wie aber gruppieren sich diese Elektronen um den Kern, wie kommen die Perioden des Systems zustande? Wodurch sind die Periodenzahlen 2, 8, 18, 32 in der Auseinanderfolge der Elemente bestimmt?

Ehe wir an die Bearbeitung dieser Fragen gehen, erinnere ich zunächst an Betrachtungen aus der Zeit vor dem Bohrschen Atommodell, aus dem Anfange dieses Jahrhunderts. Damals herrschte das sog. Thomson-

sche oder Kelvin'sche Atommodell, welches in geistreichen Büchern von J. J. Thomson (z. B. Electricity & Matter) behandelt wurde. Die positive Ladung des Atoms sollte hier nicht in einem Kern konzentriert, sondern gleichmäßig über das Innere einer Kugel verteilt sein. Die negativen Elektronen, deren Gesamtladung der positiven Ladung gleichkommen muß, sollten ihren Platz in dieser positiven Atmosphäre nach Stabilitätsrücksichten finden. Man suchte rechnerisch oder durch Analogie-Experimente zu beweisen, daß die Elektronen sich hierbei mit zunehmender Elektronenzahl in periodisch wiederkehrende Konfigurationen einstellen, daß sich insbesondere Ringe von 8 Elektronen bilden. Das Analogie-Experiment wurde mit Elementarmagneten in Korkstücken angestellt, die auf Wasser schwammen und durch ein äußeres Magnetfeld, welches im Atommodell der positiven Ladung entsprach, zusammengehalten wurden. Natürlich konnten diese primitiven Vorstellungen nicht zu den richtigen Periodenzahlen führen. Ich erwähne diese Dinge nur deshalb, weil man noch bis zum Jahre 1924 hoffte, bei dem Bohrschen Atommodell mit Stabilitäts-Untersuchungen im Sinne der klassischen Mechanik zum Ziele zu kommen, die dann nach Anweisung des Korrespondenzprinzips auf die quantentheoretischen Modelle übertragen werden sollten. Demgegenüber habe ich in der 4. Auflage meines Buches über Atombau und Spektrallinien S. 192 ausgesprochen: „Persönlich möchten wir die größere Hoffnung auf die Zauberkraft der Quanten setzen als auf Korrespondenz- oder Stabilitäts-Betrachtungen.“

Ich muß nun diese Zauberkraft der Quanten schildern. Quanten sind ganze Zahlen, die in Verbindung mit der Planck'schen Konstanten h auftreten. In dem Produkt nh ist n die Quantenzahl, $n = 1, 2, 3 \dots$, h das Plancksche elementare Wirkungsquantum. Ursprünglich im Jahre 1915 wurde dieses nh axiomatisch als sogenannte Quantenbedingung eingeführt: es wurde gefordert, daß gewisse aus der Elektronenbewegung zu berechnende Integrale gleich nh sein sollten. Durch diese Forderung konnten die Konstanten der Elektronenbewegungen, die Energie, die Flächenkonstante mittels ganzer Zahlen bestimmt werden. Wir können heutzutage ein solches besonderes Ganzzahligkeits-Axiom entbehren, dank der neuen Methode der Wellenmechanik, welche die Quantenbedingungen aus einem umfassenderen analytischen Schema ableitet und zwar in verschärfter Form. Das analytische Schema der Wellenmechanik will ich durch ein Gleichnis zu veranschaulichen versuchen. Sie wissen, daß an der Wiege der mathematischen Physik die ganzen Zahlen gestanden haben. Die Wiege der mathematischen Physik stand in Süditalien in Megapont, wo Pythagoras und seine Schule ums Jahr 500 vor Christi Geburt das harmonische Zusammenklingen der Saiten ihrer Lyra studierten. Sie konstatierten Wohlklang, Konsonanzen, wenn die Saitenlängen sich verhielten wie einfache ganze Zahlen. Dies war die erste Zuordnung mathematischer Größen zu

sinnlich wahrnehmbaren Erscheinungen. Die Pythagoräer kleideten diesen Zusammenhang in ein mystisches Gewand, sie sahen in der Ganzzahligkeit das Wesen der Naturgesetze und extrapolierten sie auf die Sphärenharmonie. Der pythagoräische Standpunkt entspricht der ursprünglichen Fassung der Quantenbedingungen in der Atomphysik. Auch sie waren ein wenig mystisch, ihre Ganzzahligkeit blieb unerklärt und wurde gewissermaßen nur ästhetisch begründet. Das Phythagoräische Problem der schwingenden Saite ist dann im 18. Jahrhundert mit den Methoden der rationellen Mechanik weitergeführt worden, durch die Bernoulli, durch d'Alembert und Fourier. Man geht von der Differentialgleichung der schwingenden Saite und ihren Randbedingungen aus, welche besagen, daß die Saite an ihren Enden festgeklemmt ist. Aus den Integralen der Differentialgleichung der schwingenden Saite und aus diesen Randbedingungen ergibt sich dann die Ganzzahligkeit des Verhältnisses zwischen dem Grundton und den Obertönen der Saite von selbst. Diesem Verfahren entspricht in der Atomphysik die Methode der Wellenmechanik, wie sie Schrödinger und, wenn auch in weniger vollkommener Form, L. de Broglie ausgebildet hat. Hier beginnt man damit eine Differentialgleichung für den Zustand des Atoms aufzustellen. Die Differentialgleichung ist allerdings nicht der rationellen, d. h. der gewöhnlichen Mechanik entlehnt, sondern sie beruht auf einer verfeinerten Mechanik, die sich zur gewöhnlichen Mechanik der groben Materie ebenso verhält, wie die Wellentheorie des Lichtes mit ihren Interferenzen und Beugungen zur gemeinen geometrischen Optik des täglichen Lebens. Ferner hat die Zustandsgröße, die durch die Schrödingersche Differentialgleichung definiert wird — wir nennen sie mit Schrödinger ψ — keine unmittelbare physikalische Bedeutung. Sie mißt nicht wie bei der schwingenden Saite die Elongation eines materiellen Punktes oder wie in der Optik die Stärke eines elektromagnetischen Wechselfeldes, sondern sie ist zunächst eine mathematische Hilfsgröße zur Auffindung der Quantenbedingungen. Die Größe wird der Bedingung unterworfen, daß sie eindeutig sein soll und nirgends unendlich werden darf, auch nicht an den Grenzen des Gebietes, für welches ψ definiert wird. Dieses Nicht-Unendlich-Werden entspricht den Randbedingungen bei der schwingenden Saite dem Festklemmen ihrer Enden. Im Falle des Wasserstoffatoms, ein Kern und ein Elektron, reicht das Gebiet, für welches ψ zu berechnen ist, vom Kern, dem Nullpunkt eines Polarcoordinatensystems, ins Unendliche. Wir brauchen zur Ausmessung dieses Gebietes drei Koordinaten, den vom Nullpunkt aus gezählten Radiusvektor und zwei Winkel. Die Integration der ψ -Gleichung bringt mit Rücksicht auf die Eindeutigkeits- und Stetigkeits-Bedingungen drei ganze Zahlen mit sich, für jede Koordinate eine, die ganz ähnlich wie bei der schwingenden Saite die Anzahl der Knoten in jeder der drei Koordinatenrichtungen bedeuten. Die um 1 vermehrte Summe der drei Quantenzahlen nennen wir die „Hauptquantenzahl n “. Im Falle des Wasserstoffatoms geht (wenigstens bei Vernachlässigung der relativistischen Massen-Veränderlichkeit) nur diese eine Hauptquantenzahl in diejenige Größe E ein, die der Energie der Elektronenbahn in der ursprünglichen Auffassung entspricht. Um sich von den mechanischen Vorstellungen der ursprünglichen Theorie möglichst frei zu machen, nennt Schrödinger die Größe E den Eigenwert des Problems. Aufsuchung der Quantenbedingungen und Bestimmung des Eigenwertes kommt auf dasselbe hinaus. Das Wort Eigenwert stammt aus der mathematischen Theorie der

Differentialgleichungen und ist übrigens auch als Fremdwort in die englische und französische Sprache übergegangen. Während wir früher sagten, daß beim Übergang des Atoms aus einem ersten in einen zweiten Zustand die Energiedifferenz $E_1 - E_2$ ausgestrahlt wird und zwar in einer solchen Schwingungszahl (Spektrallinie) ν , daß

$$\hbar\nu = E_1 - E_2$$

ist, können wir jetzt mit Schrödinger sagen, daß die Zustände 1 und 2 irgendwie in den Frequenzen ν_1 und ν_2 schwingen derart, daß

$$\hbar\nu_1 = E_1, \quad \hbar\nu_2 = E_2$$

ist, und daß beim Übergang die „Schwingsfrequenz“

$$\nu = \nu_1 - \nu_2$$

ausgestrahlt wird. ψ selbst werden wir daraufhin die Wellenfunktion nennen. Alle diese Begriffsbildungen einschließlich der fundamentalen Differentialgleichung für die Wellenfunktion ψ finden ihre Rechtfertigung natürlich letzten Endes in der Erfahrung, dadurch, daß sie für die Theorie der Spektren und der chemischen Elemente dasselbe leisten wie die ursprünglichen Vorstellungen der gequantelten Elektronenbahnen und sogar noch mehr, indem sie gewisse Schwierigkeiten vermeiden, welche diesen Vorstellungen anhafteten.

Wir sagten vorher, daß die Wellenfunktion ψ keine eigentliche physikalische Bedeutung habe. Anders steht es mit dem Quadrat von ψ oder, allgemeiner gesagt, mit der Norm $\psi\psi$ von ψ . Diese bedeutet nach Schrödinger die „Ladungsdichte des Elektrons“. Das Elektron soll also nicht mehr punktförmig sein, sondern kontinuierlich durch das ganze Atomvolumen, eigentlich durch den ganzen Raum verteilt sein! Was diese geradezu furchterliche Aussage von der sogenannten „verschmierten“ Ladung des Elektrons eigentlich zu bedeuten hat, darauf werden wir alsbald zurückkommen. Zunächst

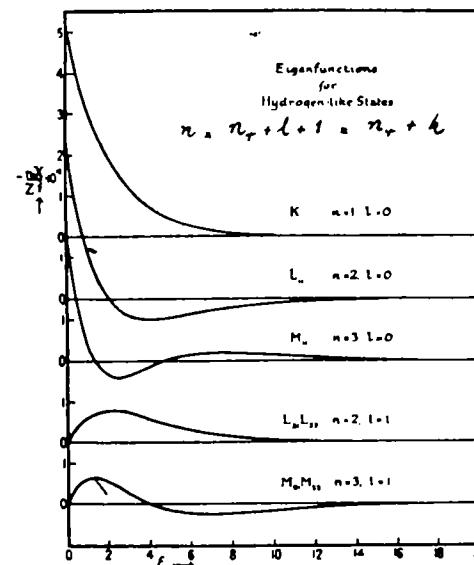


Abb. 1.

wollen wir uns die Verteilung der Wellenfunktion ψ und ihres Quadrates, der Ladungsdichte, im einfachen Falle des Wasserstoffatoms an einigen Figuren klarmachen. Sie sind einer Arbeit in den Proc. R. Soc. von Hn. Linus Pauling aus Pasadena, damals in München, entnommen.

Auf dem ersten Bilde ist der Verlauf der ψ -Funktion selbst dargestellt, und zwar in radialer Richtung zwischen $r = 0$ (Kern) und $r = \infty$. Die erste Kurve gibt den Grundzustand des H-Atoms: wir haben keine Unterteilung in positive und negative Bereiche, keine Knoten,

gerade so wie beim Grundton der schwingenden Saite. Schreiben wir

$$n = n_r + l + 1 = n_r + k$$

so bedeutet n_r die radiale Quantenzahl oder die Anzahl der Knoten in radialer Richtung zwischen $r=0$ und $r=\infty$, l die azimutale Quantenzahl, wobei $l+1$ mit der früher so genannten azimutalen Quantenzahl k übereinstimmt, und n die Hauptquantenzahl. In der ersten Figur ist $l=0$, $n_r=0$, also $n=1$, in der zweiten $l=0$, $n_r=1$, also $n=2$ usf. Die Bezeichnungen K, L, M, ... sind die von Barkla eingeführten aus der Analyse der Röntgenspektren hervorgegangenen Serien- oder besser Schalenbenennungen. Die K, L, M-Schale wird nämlich gebildet von Elektronen, resp. Eigenschwingungen, die zur Hauptquantenzahl $n=1, 2, 3 \dots$ gehören. Je nach der Größe der zweiten Quantenzahl l haben wir eine Unterteilung der Schalen in Unterschalen, L in 3, M in 5 Unterteilungen, von denen aber hier je zwei (nur magnetisch resp. relativistisch unterschiedene) in eine zusammengefaßt sind.

Das zweite Bild zeigt durch seine Ordinaten die Verteilung der Ladungsdichte auf die Kugeln vom Radius r . Wir haben es also, wellenmechanisch gesprochen, mit Schalen von beträchtlicher Ausdehnung zu tun, die sich,

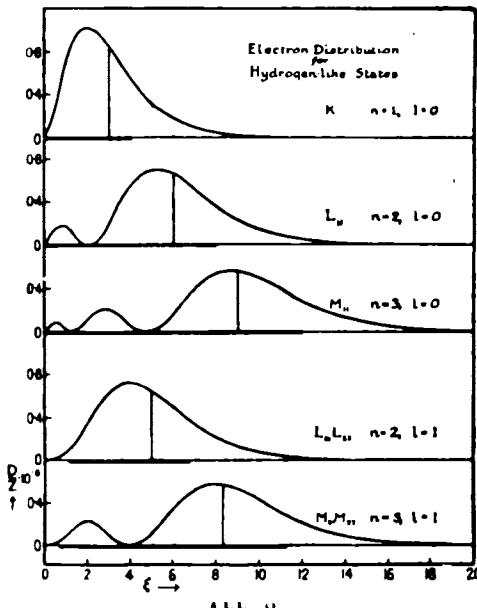


Abb. 2.

zwar nicht im Wasserstoff, aber in den höheren Atomen, gegenseitig überdecken und die nicht einmal (vgl. L_{11} und M_{11}) aus einem einzigen, sondern im allgemeinen aus mehreren Bereichen bestehen.

Bei den ersten drei Diagrammen unseres zweiten Bildes hat die Ladung sphärische Symmetrie um den Kern, weil hier $l=0$ ist; bei den beiden folgenden Diagrammen mit $l=1$ dagegen entsteht die Ladungsverteilung im Raum aus der hier angezeichneten radialen Ladungsverteilung durch Multiplikation mit dem Sinus der geographischen Breite (d. i. mit der ersten Kugelfunktion), gemessen gegen einen zunächst unbestimmten Kugeläquator. Der mittlere Radius jeder Schale, der die Gesamtladung in zwei gleiche Hälften teilt, ist jedesmal durch einen vertikalen Strich hervorgehoben. In dem gleichen Bilde ist ferner eingetragen die Ausdehnung der den gleichen Quantenzahlen entsprechenden Elektronenbahnen in radialer Richtung, wie sie sich aus den ursprünglichen Quantenbedingungen ergaben. Man sieht: die Ausdehnung jener Bahnen fällt wesentlich zusammen mit der Ausdehnung unserer jetzigen Schalen, soweit dieselben beträchtliche Ladung tragen.

Das wellenmechanische Modell, z. B. des Neon, ergibt sich aus diesen Bildern, wenn wir zweimal die Ladungsverteilung der K-Schale, zweimal die der L-Schale und sechsmal die der L'-Schale überlagern. Wie sich diese Zahlen, 2 für die K-Schale, 2+6 für die L-Schale, 2+6+10 für die M-Schale allgemein bestimmen, darauf kommen wir alsbald zurück. Gegenwärtig möchten wir nur anschaulich gegenüberstellen dieses wellenmechanische Modell mit den älteren planetarischen Modellen (hier nicht wiedergegeben). Diese letzteren sind jetzt nach verschiedenen Richtungen überholt. Nicht nur in Einzelheiten, wie sich die verschiedenen Kreis- und Ellipsenbahnen auf die K-L-M-Schale verteilen, sondern in der ganzen Anlage: Die schöne Anschaulichkeit des mikrokosmischen Planetensystems scheint nach dem heutigen Stande der Quantentheorie unrettbar verloren zu sein.

Aber wie kommt es denn, werden Sie mich fragen, daß wir bis vor kurzem mit soviel Emphase die Realität dieser Planetenbahnen, ihre Eignung zur Erklärung der kompliziertesten Spektren und der feinsten Atom-eigenschaften proklamieren konnten? Der Grund ist der: Das wesentliche an den Atommodellen alten sowie neuen Stils sind die Quantenzahlen, die ganzen Zahlen n, l, k usw. Diese bestimmen die Energie E der Bahn im alten oder den Eigenwert E der ψ -Funktion im neuen Sinne. Nur dieses E spiegelt sich in den Beobachtungen der Spektrallinien oder der chemischen Reaktionen ab. Mit Bezug auf diese Quantenzahlen und Energiewerte stimmen aber die alten Modelle mit den neuen genau oder fast genau überein. Unsere alten Elektronenbahnen bilden in dieser Hinsicht ein getreues, mathematisch eindeutiges Abbild, das sich genau so verhält wie auf optischem Gebiet die Beschreibung eines Vorganges durch Lichtstrahlen zu der durch Lichtwellen oder wie auf chemischem Gebiet die Darstellung einer Verbindung durch die üblichen Valenzstriche zu der durch Elektronenfelder. Man wird ja auch in Zukunft, wenn man über die Bindungsverhältnisse der Atome genau unterrichtet sein wird, das einfache Kekulé'sche Bild des Benzolringes als Veranschaulichungsmittel nicht verpönen. Ebenso könnte man zur Veranschaulichung der in der neueren Theorie gemeinten Quantenzustände die früheren Aggregate von Elektronenbahnen benutzen, sofern man gleichzeitig verbietet, solche Darstellungen zu wörtlich zu nehmen.

Gleichzeitig müssen wir aber, um Licht und Schatten gleichmäßig zu verteilen, auch verbieten, die neuen kontinuierlichen Atommodelle zu wörtlich zu nehmen. Das Elektron im alten Sinne als Ladungs- und Massenzentrum, ist doch eine physikalische Realität, erhärtet durch ungezählte Versuche mit Kathodenstrahlen, mit Glühelektroden und Verstärkerröhren. Wie kann es im Atomverbande seine Punktnatur aufgeben und in eine „verschmierte“ Ladungsverteilung übergehen? Es kommt hinzu, daß in die Schrödinger'sche Wellengleichung selbst, aus der wir erst die kontinuierliche ψ -Funktion und die ihr entsprechende Ladungsdichte berechnen, das Elektron als diskontinuierlicher Ladungspunkt mit seinen Koordinaten x, y, z eingeht. Wir können hiernach das Punktelektron auch in der Wellenmechanik bei ihrer Grundlegung gar nicht entbehren. Wenn wir also die Elektronenbahnen des alten Atommodells aufgeben, so heißt das nicht, daß wir das punktförmige Elektron aufgeben, sondern nur, daß wir auf seine bestimmte Lokalisierung in Raum und Zeit verzichten müssen. An die Stelle einer bestimmten Lage des Elektrons in Raum und Zeit tritt eine statistische Mannigfaltigkeit von Lagen, die eben durch die

ψ -Funktion beschrieben wird. Die ψ -Funktion bedeutet hier nach mußmaßlich die Wahrscheinlichkeit oder die Häufigkeit, mit der das Elektron an dem betreffenden Orte angetroffen wird. Allerdings verlassen wir mit dieser Mutmaßung den Boden der Wellenmechanik im engeren Sinne, wie sie Schrödinger ausbilden möchte, und begeben uns auf den mehr erkenntnistheoretischen Standpunkt der Heisenberg'schen Quantenmechanik. Nach Schrödinger, der vor allem den Anschluß an die klassische Kontinuumsphysik erstrebte, soll die kontinuierliche Ladungsverteilung der Wellenmechanik mehr als eine statistische Möglichkeit, sie soll eine physikalische Realität sein. Heisenberg dagegen ging in seiner abstrakten Begründung der Quantenmechanik von dem Postulat aus, daß wir mit unseren Spekulationen nicht über die beobachtbaren Tatsachen hinausgehen sollen, und verschärfe dieses Postulat neuerdings dahin, daß all unseren Beobachtungen auch bei idealer Verfeinerung derselben eine naturnotwendige Ungenauigkeit anhaftet, die eine genaue Lokalisierung des Elektrons in Raum und Zeit verbietet. Die Deutung der Atommodelle wird auf diese Weise in das Gebiet der Erkenntniskritik hinübergespielt, in eine „Kritik der reinen Erfahrung“, die der theoretische Physiker zu üben hat. Die „Kritik der praktischen Erfahrung“ wird ja von dem Experimentalphysiker seit langem erfolgreich gehandhabt. —

Wo bleibt aber, werden Sie mich mit Recht fragen, bei diesen Allgemeinheiten die Theorie des periodischen Systems, die ich Ihnen zu geben versprach? Leider sind wir immer noch nicht soweit, um geradenwegs darauf losgehen zu können. Wir brauchen noch weitere Vorbereitungen dazu. Wir sprachen von der Hauptquantenzahl n und von der azimuthalen Quantenzahl l , die $\leq n - 1$ ist, wie in der Tabelle 3 angedeutet ist. Die azimuthale Quantenzahl bedeutete in den ursprünglichen Atommodellen, abgesehen von dem Faktor $\frac{h}{2\pi}$, das Umdrehungsmoment (Impulsmoment) des Elektrons in seiner Bahn, also eine senkrecht zur Bahn gerichtete Vektorgröße. Sie hat eine ähnliche vektorielle Bedeutung in der Wellenmechanik. Gegenüber einer willkürlich im Atom angenommenen Bezugsrichtung, die etwa durch ein äußeres Magnetfeld repräsentiert sein mag, kann dieser Vektor l nur gewisse diskrete Lagen haben, wie aus unserer früheren Theorie der Richtungsquante-

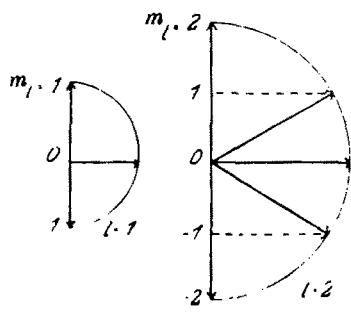


Abb. 3 u. 4.

lung und genau ebenso aus den parallel gehenden wellenmechanischen Rechnungen folgt. Die Richtungen sind durch die folgenden Figuren im Falle $l = 1$ und $l = 2$ dargestellt: l kann entweder parallel oder antiparallel zur Vorzugsrichtung stehen oder so dagegen geneigt sein, daß die Projektion auf die Vorzugsrichtung, die wir m_l nennen wollen, ganzzahlig wird. Im Falle $l = 1$ gibt es nur drei mögliche Richtungen mit $m_l = +1, 0, -1$, allgemein haben wir $2l + 1$ solche Lagen.

Aber nun kommt eine weitere nötige Vorbereitung, die sich auf das Elektron selbst bezieht. Das Elektron als solches muß ebenfalls ein Umdrehungsmoment besitzen, welches wir, wieder mit Unterdrückung des Faktors $\frac{h}{2\pi}$, nennen wollen, und zwar ist stets $s = \frac{1}{2}$. Dies ist die Hypothese des Kreiselektrons (spinning electrons), die von den beiden jungen holländischen Physikern Goudsmit und Uhlenbeck aus der Gesamtheit der spektroskopischen Erfahrungen herabdestilliert ist. Die mechanische oder wellenmechanische Detailierung dieses Spin hat seine Schwierigkeit, aber an der Tatsache selbst ist nicht zu zweifeln, angesichts der ungeheuren Menge von optischen und magnetooptischen Erfahrungen, die durch die Hypothese des Kreiselektrons erklärt wird. Der Vektor s richtet sich gegen unsere Bezugsrichtung in gleicher Weise wie der Vektor l , nämlich so, daß der Unterschied der Projektionen m_s ganzzahlig ist. Dies aber heißt, daß s immer nur zweier Lagen, der parallelen und antiparallelen fähig ist, wie die nächste Fig. 5 zeigt.

Und nun kommt die letzte und wichtigste Vorbereitung für die Theorie des periodischen Systems, nämlich das Pauli'sche Prinzip. Dieses besagt, daß jede Elektronenbahn (ich spreche absichtlich in den Ausdrücken der älteren Quantentheorie, die neue wellenmechanische Ausdrucksweise würde nur schwieriger sein, aber auf das gleiche hinauslaufen) durch die vier Zahlen n, l, m_l und m_s eindeutig bestimmt ist, derart, daß es zu jedem Quadrupel solcher Zahlen nur eine Elektronenbahn geben kann. Auch beim Pauli'schen Prinzip hat es noch einige Schwierigkeiten,

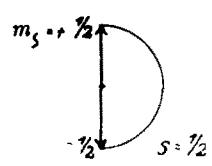


Abb. 5.

es in die Wellenmechanik einzurichten, aber auch hier kann an seiner exakten Gültigkeit kein Zweifel sein, wie aus dem folgenden mit Sicherheit hervorgehen wird.

Betrachten wir nun ein Elektron in der K-Schale. Hier ist $n = 1$ und $l = 0$. Daher ist auch $m_l = 0$. Also sind alle drei Zahlen n, l, m_l festgelegt und nur die vierte Zahl m_s ist noch frei. Diese ist aber nur der beiden Werte $\pm \frac{1}{2}$ fähig. Haben wir zwei Elektronen in der K-Schale, so kommt dem einen von ihnen $+\frac{1}{2}$, dem anderen $-\frac{1}{2}$ zu. Ein drittes Elektron hat keinen Platz daselbst, denn es würde entweder $m_s = +\frac{1}{2}$ oder $m_s = -\frac{1}{2}$ haben, also mit einem der beiden schon vorhandenen in allen vier Zahlen n, l, m_l, m_s übereinstimmen. Deshalb schließt die erste Periode des Systems mit $Z = 2$, He ab. He besitzt eine abgeschlossene Schale und hat Edelgascharakter. Dasselbe gilt für die erste Unterteilung der L-Schale, wo $n = 2$ und ebenfalls $l = 0, m_l = 0$ ist. Auch hier gibt es nur zwei erlaubte Stellungen, die durch Abb. 5 angedeutet sind, und daher nur zwei Elektronen. Dasselbe gilt von der ersten Unterteilung der M-N-O-Schale.

Wir kommen zur anderen Unterteilung der L-Schale $n = 2, l = 1$. Hier gibt es bereits drei mögliche Stellungen des Vektors l mit den Projektionen $m = +1, 0, -1$. Wir schreiben sie in Tabelle 1 zweimal nebeneinander und schreiben darunter die beiden

Tabelle 1.

$m_l = +1$	0	-1	$+1$	0	-1
$m_s = +\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$

zulässigen Werte $m_s = \pm \frac{1}{2}$, so zwar, daß dieselben Kombinationen m_l, m_s nicht mehr als einmal auftreten. Es gibt also sechs und nur sechs Möglichkeiten. Die

L-Schale ist also abgeschlossen, wenn sie $2 + 6 = 8$ Elektronen enthält. Deshalb folgt auf He Z = 2 nach acht Stellen wieder ein Edelgas Neon mit Z = 10. Dieselbe Zahl sechs gilt überall wo l = 1 ist, also auch in der M-, N-, O-Schale.

Wir kommen zum Abschluß der M-Schale. Es handelt sich jetzt um Elektronen mit n = 3, l = 2. Dem Werte l = 2 entsprechen (vgl. Abb. 4) fünf Werte m_l, die wir in Tabelle 2 zweimal nebeneinander schreiben.

Tabelle 2.

$$\begin{aligned} m_l &= 2 \quad 1 \quad 0 \quad -1 \quad -2 \quad 2 \quad 1 \quad 0 \quad -1 \quad -2 \\ m_s &= +\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \end{aligned}$$

Zusammen mit den Werten m_s = ± 1/2 haben wir 10 erlaubte Kombinationen, allgemein $2(2l+1)$. Diese Zahl $2(2l+1)$ schreiben wir in Tabelle 3 überall unter die zugehörigen l und erhalten dadurch die volle Zahl der

Tabelle 3.

	K	L	M	N	O
n = 1	2	2	3	4	5
l = 0	01	012	0123	01234	
2(2l+1) = 2	2	26	2610	261014	26101418
	2	8	18	32	50

in jeder Unterschale möglichen Elemente. Addieren wir die so gefundenen Zahlen zusammen, so erhalten wir in den Summen 2, 8, 18, 32 die Periodenzahlen der kleinen und großen Perioden. Wir sehen gleichzeitig, daß die O-Schale, deren systematischer Aufbau bei Hf beginnt, im ganzen 50 Elemente enthalten müßte, die aber unter irdischen Bedingungen nicht alle existenzfähig sind.

Damit habe ich mein Versprechen erfüllt, eine Theorie des periodischen Systems zu skizzieren, eine Theorie, die vor 20 Jahren noch ein Rätsel schien. Ich habe nur noch wenige Bemerkungen hinzuzufügen.

1. Die Unterteilung der Schalen, die wir in Tabelle 3 gegeben haben, ist noch nicht vollständig. Die Beobachtung der Röntgenspektren zeigt, daß es nicht zwei L-Niveaus, drei M-Niveaus usw., sondern drei L-Niveaus, fünf M-Niveaus usw. gibt. Um diese feinere Unterteilung zu erhalten, müssen wir noch eine neue Quantenzahl j einführen. Mit Rücksicht auf diese zerlegt sich die Zahl 6 in Tabelle 3 in 2 + 4, die Zahl 10 in 4 + 6, die Zahl 14 in 6 + 8.

2. Der Aufbau der Schalen vollzieht sich nicht durchweg systematisch, sondern zeigt Abweichungen von der natürlichen Reihenfolge. Es werden zwar zunächst die K- und die L-Schale, Abschluß bei He und Ne, vollständig aufgebaut, sodann die M-Schale mit ihren ersten acht Elementen bis Ar; dann aber wird zunächst nicht an der M-Schale weitergebaut, sondern es wird bei K und Ca die erste Gruppe der N-Schale vorweggenommen und hierauf erst die M-Schale abgeschlossen. Die N-Schale wird weitergeführt bis Kr und dann erst die O-Schale vorweggenommen bei Rb und Sr usf. Diese Abweichungen von dem systematischen Bauplan sind aber nur äußerlicher Art, nämlich nur auf die äußersten, locker gebundenen Elektronen beschränkt und gewissermaßen durch energetische Zufälligkeiten bedingt. Nehmen wir als Repräsentanten der Elemente nicht die neutralen, sondern die zwei- oder dreifach ionisierten Atome, so geht alles glatt der Reihe nach vor sich. Beginnen wir z. B. mit Li⁺⁺ und B⁺⁺ statt mit H und He, so werden nicht nur die zwei Elektronen der K- und die acht Elektronen der L-Schale, sondern auch die 18 Elektronen der M-Schale der Reihe nach angesetzt, so daß Ca⁺⁺ an die Stelle von Argon tritt und daß mit Sc⁺⁺, Ti⁺⁺ bis hin zu Zn⁺⁺ die 10 Elektronen des Restes der M-Schale ordnungsmäßig hinzugefügt werden, ohne

dab daß irgendwelche Bahnen der N-Schale vorweggenommen werden. Das Operieren mit den zweifach oder dreifach geladenen Ionen ist dabei durchaus keine Gedankenspielerei. Solche Ionen sind nicht nur dem Chemiker bekannt, sondern auch in freiem Zustande realisierbar und spektroskopisch genau studiert, dank den ausgedehnten Untersuchungen von Millikan und Bowen an den stripped atoms, den geschälten Atomen.

3. Während die Atommodelle alten Stils auch bei den abgeschlossenen Schalen (z. B. den Edelgasen) keine vollständige Kugelsymmetrie zeigen — sie wirken nach außen zwar nicht als Dipol, wohl aber als vielfach kompensierter Multipol — besitzen die abgeschlossenen Schalen im Sinne der Wellenmechanik vollkommene Kugelsymmetrie; sie sind nach außen hin in jeder Ordnung elektrisch kompensiert. Dies bedeutet für die Beurteilung der chemischen Kräfte eine große Vereinfachung. Es möge darauf hingewiesen werden, daß W. Kossel in seinen grundlegenden Betrachtungen vom Jahre 1916 diese Vereinfachung bereits vorweggenommen und die freien Atome einfach durch Kugeln bestimmter Größe ersetzt hatte. Außer den abgeschlossenen Schalen im eigentlichen Sinne (den Elektronenanordnungen mit j = 0) haben auch alle sogenannten s-Terme (Zustände mit l = 0) sphärisch-symmetrischen Charakter. Zu diesen Termen gehört insbesondere der Grundzustand des Wasserstoffatoms, den wir durch die erste Kurve der Abbildung dargestellt hatten und ebenso die Grundzustände aller Alkalien. Die Schrödinger'sche Ladungsverteilung ist in diesen Fällen winkelunabhängig und lediglich Funktion des Radiusvektors vom Kern aus, also kugelsymmetrisch. Dagegen hätten nach den Modellen alten Stils dieselben Zustände eine ausgezeichnete Ebene, die Bahnebene des unlaufenden Valenzelektrons, also Scheibensymmetrie. Davon hat sich in der Erfahrung nie etwas gezeigt. Man kann ja nach der Methode von Stern und Gerlach die Atome in einem inhomogenen Magnetfelde richten, wobei die Scheiben einander parallel gestellt werden würden. Läßt man nun durch ein Gas von solcherart gerichteten Atomen einen Lichtstrahl gehen, so könnte man eine verschiedene Fortpflanzung in Richtung der Scheibenebenen und senkrecht dazu erwarten. Das Gas müßte sich dann optisch wie ein Kristall verhalten, also Doppelbrechung zeigen. Davon ist in Wirklichkeit keine Rede. Die Kugelsymmetrie des Atomfeldes, wie sie von der Wellenmechanik gefordert wird, ist also empirisch gesichert. Dasselbe zeigt sich bei Kanalstrahlversuchen mit Wasserstoffatomen im Magnetfelde (Frazér). Sie besitzen dieselbe freie Weglänge, gleichviel ob man sie in Richtung des Magnetfeldes oder senkrecht dazu laufen läßt. Die Ausdehnung der Wasserstoffatome, d. h. ihrer elektrischen Felder, deren Ineinandergreifen ja den Zusammenstoß bedingt, ist also nach allen Richtungen dieselbe.

Wir sprachen von der fürchterlichen Vorstellung des kontinuierlich verteilten oder „verschmierten“ Elektrons. Dazu können wir jetzt mit Shakespeare sagen: „Ist sie auch Unsinn, hat sie doch Methode“, nämlich mathematische Methode; denn wir bestimmen damit, wie die letzten Beispiele zeigen, einfach und genau die physikalische und chemische Wirkung des Atoms nach außen.

4. Besonders schön bewährt sich diese Methode bei der Frage nach dem Aufbau der polaren Kristalle, nämlich nach den abstoßenden Gitterkräften, die sich mit den Coulomb'schen Anziehungskräften der Kristallionen ins Gleichgewicht setzen. Wir verdanken Born

die Einführung dieser Abstoßungskräfte. Damals suchte man sie zu erklären aus den Restfeldern oder Multipolwirkungen, die z. B. von einem Elektronenkubus ausgehen. Born schloß für die L-Schale auf ein Abstoßungsgesetz, das der fünften resp. der neunten Potenz der Entfernung umgekehrt proportional sei, je nachdem es sich um die Wirkung auf eine Punktladung oder auf eine zweite Achterschale handelt. Aber die Vorstellung hatte große Schwierigkeiten, da das Kraftgesetz abhing von der gegenseitigen Stellung der Kuben und Ähnlichem. Die wellenmechanische Methode der kontinuierlichen Ladungsverteilung dagegen liefert die fraglichen Abstoßungen direkt und ohne Schwierigkeit. Denken wir an die nach außen hin abklingenden Ladungsverteilungen der Abb. 2. Durch Überlagerung sämtlicher dort dargestellten Verteilungen in der richtigen Multiplizität (zweimal bzw. sechsmal) können wir die resultierende Ladungsverteilung im Cl-Ion darstellen, vgl. die schraffierte Fläche in Fig. 6. Wir nähern ihm ein positives Ion, sagen wir einfach ein Proton, bis zum Abstande d . Derjenige Teil der negativen Ladung, welche außerhalb der Kugel vom Radius d liegt, übt nach einem Satz der Potentialtheorie keine Wirkung auf unser Proton aus. Die Coulomb'sche Anziehung, die bei voller Wirksamkeit der negativen Ladung gleich $\frac{e^2}{d^2}$ vgl. die strich-punktierte Kurve in Abb. 6, wäre, wird also geschwächt. Wir können sagen: zu der Anziehung tritt eine Abstoßung hinzu, die ihren Ursprung natürlich in der nunmehr stärker zur Geltung kommenden Abstoßung von seiten des Cl-Kernes hat. Diese Abstoßung wächst bis zur Größe $\frac{17e^2}{d^2}$, wenn wir das Proton sämtliche Schalen passieren und bis an den Cl-Kern, Ladung 17, herankommen lassen. Die Kurve dieser wechselnden Abstoßung ist in Abb. 6 als ausgezogene Linie dargestellt. Sie schneidet die strichpunktierte Linie der Anziehungskräfte in einem Punkte P, dessen Abszisse d_0 diejenige Entfernung anzeigt, in der Abstoßung und Anziehung sich gleich sind, wo also das Proton eine Gleichgewichtslage innerhalb des Cl-Ions findet. Allerdings ist diese Abstoßung nicht durch eine feste Potenz des Abstandes d ausdrückbar, sondern die Höhe der Potenz variiert selbst noch mit dem Abstande. Gerade dieses aber verlangen die genauesten darüber vor-

liegenden Beobachtungen (an Bandenspektren), wie kürzlich Dr. Unsöld gezeigt hat. Statt des einfachen Protons kann man auch das wenig ausgedehnte Li⁺-Ion und schließlich auch das ausgedehntere Na⁺-Ion in die Ladungshülle des Cl⁻-Ions eindringen lassen. Auch bei diesen ergibt sich neben der Coulomb'schen Anziehung eine scheinbare Abstoßung.

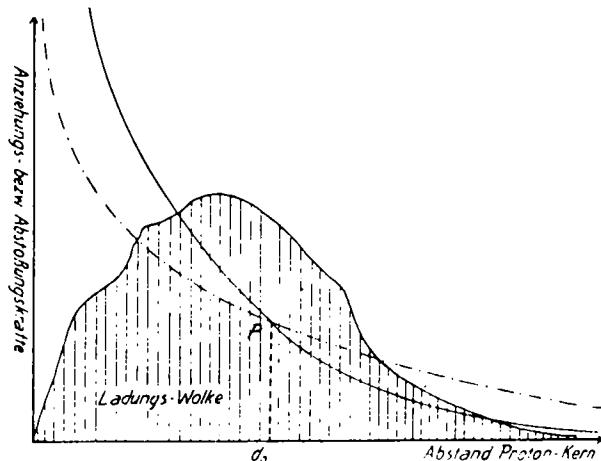


Abb. 6.

Die Frage nach den Abstoßungskräften zwischen den Kristallionen ist im Grunde die Frage nach der Raumerfüllung des festen Zustandes, nach dem Molekularvolumen der festen Verbindungen. Sie sehen, daß die wellenmechanischen Methoden über diese eminent praktischen Fragen bestimmte Aussagen machen können.

Hiermit komme ich zum Schluß. Es kann nicht fehlen, daß Ihnen vieles von dem, was ich über die neueste Entwicklung der Quantentheorie zu sagen hatte, fremdartig und willkürlich erscheinen mußte. Ich würde es auch begreiflich finden, wenn Sie die immer mehr ins Abstrakte und Philosophische sich verlierenden Wege der theoretischen Physik für Abwege halten würden. Aber wir müssen anerkennen, daß diese Wege erfolgreich sind, daß sie zu Zielen führen, die früher unzugänglich waren. Das periodische System, das ich Ihnen heute darstellte, ist hierfür nur eines von vielen Beispielen. [A. 151].

Über die Fortschritte auf dem Gebiet der Cellulose- und Holzstoff-Fabrikation in den letzten Jahren.

Von Prof. Dr. ERIK HÄGGLUND.

Institut für Holzchemie der Akademie Abo (Finnland).

(Eingeag. 26. November 1927.)

Auf keinem Gebiet der organisch-chemischen Großindustrie dürfte die Entwicklung nach dem Kriege so gewaltig gewesen sein wie auf dem Gebiet der Cellulose- und Holzstoff-Fabrikation. Dies hat seinen Grund in dem außerordentlich stark gestiegenen Bedarf an Papier und Papiererzeugnissen. Die folgenden statistischen Angaben¹⁾ können als Belege hierfür dienen.

Produktion in 1000 metrischen Tonnen.

Land	Zellstoff		Holzstoff	
	1913	1925	1913	1925
Deutschland	850	908	745	724
Schweden	866	1294	325	439
Norwegen	215	285	255	255
Finnland	129	360	97	139
Vereinigte Staaten . . .	1407	2222	1173	1540
Canada	230	1075	544	1471
Japan	15	213	54	203

In steigendem Maße wurde auch Holzzellstoff für die Kunstseidefabrikation benutzt. Die Mengen sind allerdings im Vergleich zu den soeben angeführten Zahlen einstweilen noch nicht beträchtlich. Sie betragen zurzeit schätzungsweise 100 000 Tonnen.

Die Erhöhung der Produktion ist ferner Hand in Hand mit einer Weiterentwicklung der Technik und Vertiefung unserer Kenntnis auf dem Gebiete der Holzchemie und der Zellstoffherzeugung gegangen. Darüber soll im folgenden in großen Zügen berichtet werden.

1. Die Zellstoff-Fabrikation nach dem Sulfitverfahren.

Zur Herstellung von einwandfreiem, weißem Sulfitzellstoff ist es bekanntlich erforderlich, das Holz vollständig zu entrinden. Es war immer ein aktuelles Problem, die Entrindung bei geringstem Holzverlust und

¹⁾ League of nations. Internat. Statistical Year-book 1926, 79.