A

A

Atomlehre.

(Wintersemester 1925/26.)

Vorlesung 1½-stündig
gehalten von Prof. Ewald

ausgearbeitet von
H. Hertlein.

P. P. Ewald

2

Durch die Entwicklung der Physik in den letzten 10 Jahren ist auch die Chemie in einem früher ungeahnten Maße gefördert worden. Neben oder unter der physikalischen Chemie älterer Stile ist ein Kartenhaus entstanden, das, von der physikalischen Seite vorgetrieben, zusehends weiter auf die chemische Seite übergreift, u. der nicht bei den eigentlich physikalisch-chemischen Problemen stehen bleibt, sondern anfängt, auch die reine Chemie zu fundieren – modernisiert u. um ein Stockwerk tiefer als es bisher geschehen ist. Gemeint ist die Lehre vom Atombau, die wir in ihren rein physikalischen Teilen hauptsächlich Rutherford, Sommerfeld, in ihren Anwendungsversuchen auf chemische Fragen Kossel, Lewis, Franck, Fajans u. Grimm verdanken.
Ein diese Gebiete, sowohl von der physikalischen, wie von der chemischen Seite aus einen Überblick zu geben, ist das Ziel dieser Vorlesungen. Damit ~~[illegible]~~ von vornherein Einblick in den Verlauf der Vorlesungen ~~gegeben~~ möglich ich ~~hier~~ die Disposition des Stoffes kurz angeben.

I Hauptteil: Entstehung des allgemeinen Bildes vom Atom.

§ 1 Die Atomkernpunkte für Materie u. Elektrizität.

§ 2 Der elektrische Inhalt des Atoms

§ 3 Die Verteilung der Ladung.

II Hauptteil: Die Bohr'sche Theorie der Atome u. ihrer Spektren.

§ 4 Theorie des H, He^{+} u. B^{++} Atoms.

§ 5 Serienspektren u. Energiestufen.

§ 6 Termwerte, Anregungs- Ionisierungs u. s. w. -Spannungen Normalzustand.

III Hauptteil: Das periodische System.

§ 7 Die Röntgenspektren u. das genetische Prinzip.

§ 8 Atomare Eigenschaften im periodischen System.

IV Hauptteil: Molekül u. Molekülbildung.

§ ~~[illegible]~~ Polare u. nicht-polare Moleküle.

§ ~~[illegible]~~ Die Molekülspektren.

§ 10 Aufg. 2. Art, Molekülbildung.

~~11a Polarisierbarkeit der Atome; Molekülmodelle.~~

V Hauptteil: Kristalle.

§ 12 Kristallbau.

§ 13 Kristallstrukturen.

VI Hauptteil: Die Atomkerne.

§ 18 Atome, Isotope.

§ 19 Zerlegung d. Kerne durch α-Strahlen.

Es ist natürlich bei der Kürze der Zeit nicht möglich, die Dinge, die zum Beweis kommen, mit allen Argumenten zu begründen, die zur Rechtfertigung stehen. Aber ich möchte versichern, daß sie überzeugt worden, daß es sich um exakte Forschung handelt – genau so wirklich u. exakt, wie in der Astrophysik u. Chemie. Als Prüfstein der Wirklichkeit u. Richtigkeit gilt nicht die zahlenmäßige Übereinstimmung der Größen, die wir erhalten, wenn wir die gleichen Objekte auf verschiedenen Wege ermitteln. Ein Beispiel davon finden wir schon im nächsten §.

Falls nicht alles restlos befriedigt, bitte ich zu berücksichtigen, daß die Abtrennung des Themas neuartig ist u. der Versuch einer Darstellung nicht nur für Physiker z. Z. noch nicht gemacht worden ist.

Wir gehen nun dazu über, die einzelnen § zu besprechen.

Hauptteil I Das allgemeine Bild von Atomen.

§ 1 Die Atomkonstanten für Materie u. Elektrizität.

In einem Kreis an Chemiker brauche ich kaum davon zu reden, daß die Dinge der quantitativen begründeten Atomistik die Chemie ist. Die ersten Anregungen gaben

die Dalton'schen Gesetze der konstanten u. multiplen Proportionen. (1804, 1807). Dalton'sche Gesetze.

Sie besagen: Die Stoffe verbinden sich miteinander nur in ganz bestimmten Gewichtsverhältnissen. Vereinigen sie sich in mehr als einem Gewichtsverhältnis (zu verschiedenen Verbindungen), so verbindet sich eine bestimmte Menge des einen Elements mit Mengen des andern Elements, die in

ganzzahligen Verhältnisse zueinander stehen. Nimmt man für jeden Stoff als Gewichtseinheit das Atomgewicht an, so erfolgt die Bestimmung auch gegen Gewichtseinheiten. Es ist vielleicht hier nicht überflüssig, darauf hinzuweisen, daß das Auftreten rationaler Verhältnisse stets die Annahme einer nicht zu unterschreitenden Einheit zur Folge hatten. Ein bezeichnendes Beispiel hierfür ist die Annahme eines elektrischen Elementarquantums durch Millikan. Auch in unserem Falle führt es zur Annahme einer solchen Einheit, nämlich des Atoms bzw. Molekül. Daß wir das Ganze nur eine Hypothese, die der Forschung hatte, die Vorgänge noch lange einfach u. richtig zu erklären.

Genauer gesehen, namentlich auch der quantitativen Seite hin, liefert erst die Physik. Wir wollen im folgenden die Gedankengänge kurz skizzieren.

1811 stellte Avogadro seine nachher genannte Regel auf. Sie lautet: Avogadro'sche Regel.
Das Gewicht eines ccm's eines Gases unter Normalbedingungen ist proportional dem Molekulargewicht des Gases. Daraus folgt die andere Fassung der Regel: Die Molekülzahlen aller Gase unter Normalbedingungen sind gleich, u. zwar = 22,4 l für 1 Mol, unter Molekülzahl des Volumen eines Mols des betreffenden Gases verstanden. Bei Annahme der Molekülzahl haben wir dafür folgende Erklärung. Bei gleichen p & T (Druck & Temp.) befinden sich in jedem Mol – auch wenn der Stoff fest oder flüssig ist – gleich viel Moleküle. Diese Zahl nennt man nach dem Physiker, der sie zuerst (1867) angegeben hatte

Loschmidt'sche Zahl. L. / Die Angaben v. Loschmidt beziehen sich allerdings nicht auf das Mol, sondern auf 1 ccm, was aber offensichtlich auf dasselbe hinausläuft).

Wenn L bekannt, so hätte man z.B. für Wasserstoff

$$L m_{H_2} = 2{,}016 \quad , \text{ wenn mit } m_{H_2} \text{ die Masse des}$$

Wasserstoffmolekülts bezeichnet wird. Für einen beliebigen anderen Stoff mit dem Molekülargewicht μ gilt entsprechend:

$$L m_K = \mu \quad , \text{ also}$$

$$m_K = \frac{\mu}{L} \quad ; \text{ und ist aber}$$

$$L = \frac{1}{m_H} \quad , \text{ wenn } m_H \text{ die Masse des Wasserstoff-}$$

atoms ist u. das Molekülargewicht des Wasserstoffs numerisch = 2 gesetzt wird. Also erhält man:

$$m_K = \mu_K \cdot m_H .$$

(In den obigen Betrachtungen ist dem allgemeinen Gebrauch entsprechend das Molekülargewicht gesprochen worden. Es wäre in diesem Zusammenhang besser das Molekülmasse zu reden. Wir wollen jedoch auch weiterhin den Begriff Mo-

bekanntgeworden behalten, da sich wegen der zahlenmäßigen Übereinstimmung der theoretischen u. statistischen Werte, an den Resultaten nichts ändert.).

Die weitere Entwicklung müßte nun an Hand zur

Aufstellung v. Methoden zur Bestimmung v. L, führen. — Methoden zur Bestimmung v. L.

Eine Bestimmung v. L war früher nicht möglich. Man war demnach angewiesen, Methoden der Statistik in Anwendung zu bringen (dies ist auch der von Schweidler eingeschlagene Weg). Es würde jedoch zu weit führen, diese hier im einzelnen auseinanderzusetzen. Es genügt mir daher auf einen kurzen Überblick auf die bekanntesten Erscheinungen, aus denen mit Hilfe dieser Methode L bestimmt wurde, beschränken.

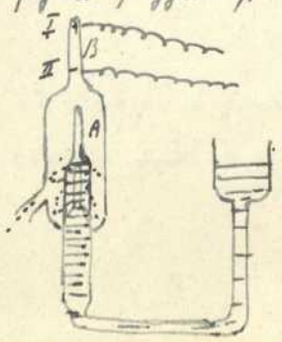
Sie wissen alle was man unter einer Emulsion versteht. Schüttet man eine solche Emulsion in einen Gefäß der Einwirkung der Schwerkraft, so ist eine Schichtung festzustellen u. zwar derart, daß die Anzahl der Teilchen zur Raumeinheit nach einem durch die Statistik geleiteten Gesetz nach unten zunimmt. Nun läßt sich L mittelbar durch Zählen dieser Teilchen bestimmen.

Eine zweite bekannte Erscheinung auf die diese Methode angewendet wurde, ist die Brown'sche Bewegung. Ich nehme an, daß Ihnen diese Erscheinung zur Genüge bekannt ist, so daß ich mich damit begnügen darf.

Wir gehen nun zu der direkten Methode zur Bestimmung v. L über, von denen ich hier 2 anführen möchte. Diese benützen Hilfsmittel die in der Geschichte der Atomistik eine entscheidende Rolle gespielt haben, nämlich Radioaktivität u. Röntgenstrahlen.

Um die erste dieser Methoden verstehen zu können müssen wir kurz uns damit der Radioaktivität abfinden. Wir können heute etwa 30 Elemente, deren Kerne instabil sind u. die deshalb zerfallen. Dies äußert sich zu der Aussendung von α-, β- u. γ-Strahlen. Die α- u. β-Strahlen sind Korpuskularstrahlen, d.h. sie bestehen aus geladenen Teilchen (Korpuskeln), die mit großer Geschwindigkeit von ihrem Entstehungsort fortgeschleudert werden. Die γ-Strahlen dagegen sind ihrer Natur nach mit den Röntgenstrahlen verwandt, von denen sie sich nur durch ihre kleinere Wellenlänge unterscheiden. — Radioaktivität — α-β-γ-Strahlen.

Die α-Strahlen, die uns hier allein beschäftigen, sind positiv geladene He Atome. Dies wurde von Rutherford & Geiger festgestellt, deren Versuchsanordnung nebenstehend skizziert ist. — Ausweis d. Natur der α Strahlen.



In der Kapillare A befindet sich, durch Hg abgeschlossen, Ra Emanation, die α-Strahlen aussendet. Die sehr dünnwandige Kapillare ist eingeschlossen in einem evakuierten, ebenfalls durch Hg abgesperrten Gefäß. Die α-

Strahlen dringen durch die Wände der Kapillare A in das die umgebende Glas ein. Bringt man nun diese Zelle durch Hineinschieben eines Quecksilberglases in die Kapillare B und legt man an die Platten I und II die Pole einer Hochspannungsbatterie, so läßt sich in der Kapillare B das He Spektrum feststellen. Die α-Strahlen sind also fortgeschleudert He-Atome. Als quantitatives Ergebnis bekam man:

200 mg Ra (im Gleichgewicht mit ihren Zerfallsprodukten) lieferten in 132 Tagen 10 mm³ He, also 1 g Ra pro sec

$$\frac{1}{12}\cdot 10^{-12}\,g = \frac{1}{96}\cdot 10^{-12}\ \text{Mol He}.$$

Es gelingt nun ferner, die Anzahl der fortgeschleuderten He-Atome zu zählen. Man benutzt zu diesem Zweck ein Stückchen eines Glimmers, der mit Kristallchen v. Zinksulfid dicht belegt ist, unter dem Mikroskop. Jedes auftreffende α-Teilchen erzeugt ein kurzes Aufblitzen. Daß hier kein α-Teilchen verfällt, kann auf andere Weise gezeigt werden. Die Zahl dieser sogenannten Scintillationen ist also = der Anzahl der auftreffenden α-Teilchen. Das kleine Kristallstück unter dem Mikroskop kann man nun als Ausschnitt aus einer Kugelfläche betrachten in deren Mittelpunkt sich das Präparat befindet. Man kann nun durch einfache Rechnung die Zahl der nach der ganzen Kugel entfallenden Scintillationen ermitteln. Diese liefert dann die Anzahl der fortgeschleuderten He-Teilchen während des betrachteten Zeitraums. Scintillationsmethode.

(Die Zahl der beobachteten Scintillationen muß dabei sehr groß gemacht werden, da es sich bei der ganzen Methode nur um Mittelwertsbestimmung handelt, deren Genauigkeit um so genauer ist, je größer der Zeitraum über den sie sich erstreckt.)

Die Ergebnisse sind:

1 g Ra liefert $13{,}6\cdot 10^{10}$ α Teilchen pro sec.

Dann ist also:

$$13{,}6\cdot 10^{10}\, m_{He} = \frac{1}{12}\cdot 10^{-12} \text{ oder, da}$$

$$m_{He} = 4\, m_H = \frac{4}{L} \text{ ist:}$$

$$13{,}6\cdot 10^{10}\cdot\frac{4}{L} = \frac{1}{12}\cdot 10^{-12}, \text{ also}$$

$$L = 13{,}6\cdot 12\cdot 4\cdot 10^{22}$$

$$= 6{,}5\cdot 10^{24}.$$

Demnach ist

$$m_H = \frac{1}{L} = 1{,}64\cdot 10^{-24}.$$

(Der Wert für L ist nicht ganz genau, da ja das Molekulargewicht v. H = 2 gesetzt wurde.).

Wir kommen zum elektrischen Elementarquantum, dessen Existenz wir schon früher wahrscheinlich machen konnten. Man kennt es aus der Elektrolyse, den Kathodenstrahlen, Kanalstrahlen, der Ionentheorie u. anderen elektrischen Erscheinungen. Nicht kennt man nur $\frac{e}{m}$, wo m die Masse des Trägers des Elementarquantums bezeichnet. Dieser Wert ergibt sich z.B. aus den Ablenkungsversuchen im elektr. u. magnet. Feld. Die erste direkte Bestimmung des Elementarquantums hat Millikan vorgenommen. Seine hundertfachen Präzisionsversuche ergaben für e den Wert

Elektr. Elementarquantum

$$e = 4{,}77 \cdot 10^{-10} \text{ el. stat. E.} = 1{,}59 \cdot 10^{-19} \text{ Coulomb.}$$

Wir wollen uns nun die Verhältnisse etwas anschaulicher gestalten. Wenn sich 2 Ladungen e im Abstand $1 \cdot 10^{-8}$ cm gegenüberstehen, so beträgt die abstoßende Kraft:

$$\frac{(4{,}77)^2 \cdot 10^{-20}}{10^{-16}} \text{ Dyn} = 0{,}0023 \text{ Dyn} = 25 \cdot 10^{-7} \text{ mg.}$$

Zum Vergleich berechnen wir nun die Gravitationskraft zwischen 2 Elektronen im selben Abstand. Man erhält allgemein

$$K = c \frac{m_1 m_2}{r^2}, \text{ wo } c \text{ die Gravitationskonstante}$$

im cgs System $\sim 7 \cdot 10^{-8} \frac{cm^3}{m\, sec^2}$ ist. Ferner ist die Elektronenmasse $m_\odot = \frac{1}{1800} m_H = 0{,}9 \cdot 10^{-27}$ g. Also wird

$$K = \sim 7 \cdot 10^{-46} \text{ Dyn}$$

u. zwischen Wasserstoffkern u. Elektron, rund $4 \cdot 10^6$ mal größer, also

$$K = \sim 3 \cdot 10^{-39} \text{ Dyn.}$$

Trotz ihrer scheinbaren Ähnlichkeit stehen also die elektrischen Kräfte der 1. Art, die sie von viel mächtigerer Größenordnung sind, als die andern Kräfte.

Nach dieser kurzen Abschweifung wollen wir nun den ursprünglichen Faden wieder aufnehmen. Wir sprachen von den Erscheinungen, die Werte von e bzw. $\frac{e}{m}$ liefern u. wollen, außer Wiederholung der letzteren, eine direkte Methode zur Bestimmung v. e besprechen.

Bestimmung v. e.

Wieder sind es die α-Strahlen, die uns helfen müssen. Die Methode ist folgende. Man fängt die Zahl, positive Ladung der α-Teilchen auf, die vom Ra Präparat ausgehen u. mißt die Geschwindigkeit, mit der ein Elektrons Typ von bekannter Ladung sich aufladet. Zur Vermeidung von Störungen wird das Elektrometer im Vakuum aufgestellt. Wenn man die aufgehaufte Ladung durch die Anzahl der Teilchen, so stellt

sich heraus, daß die α-Teilchen fast genau das Vorzeichen der als ungeheuer hohen zu erwartenden Elementarladung mit sich führt. Ergebnis sind

$2e = 10, \ldots\ldots 10^{-10}$.

Der Betrag e läßt ergibt sich nach Millikan (jedenfalls eine etwas andere Methode: steigende u. fallende Öltröpfchen im elektr. Feld eines Condensators).

$$e = 4{,}774 \pm 0{,}005 \cdot 10^{-10} \text{ el. st. E.}$$

Diese Beziehungen können kontrolliert werden, durch die Faraday'sche Äquivalentladung. Faraday stellte den Satz auf: Um ein Mol eines n-wertigen Stoffes aus der Lösung auszuscheiden sind

Faraday'sche Äquivalentladung.

$$n \cdot F = n \cdot 96450 \text{ Coulomb}$$

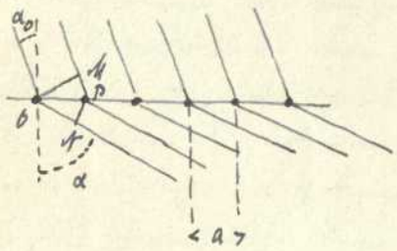
erforderlich. Die Ladung von 96450 Coul. nennt man die Äquivalentladung, weil sie erforderlich ist, um ein einem Mol Wasserstoff äquivalente Menge eines Stoffes auszuscheiden. Man macht sich eine folgende Vorstellung. Jedes einwertige Ion führe eine Einheitsladung (+ od. −) mit sich. Man erhält man:

$$F = Le = 6{,}06 \cdot 10^{24} \cdot 1{,}59 \cdot 10^{-19} \text{ Coul.}$$

$$= 96450 \text{ Coulomb.}$$

Wir gehen nun zur Besprechung der 2. direkten Methode zur Bestimmung von λ über. Es ist dazu nötig, daß wir ein wenig weiter ausholen. Zuerst wollen wir zunächst ein optisches Gitter betrachten. Ein solches einfaches Gitter ist in nebenstehender Fig. schematisch angegeben. Die Entfernung der Striche – die Gitterkonstante – sei a.

Beugung an einem opt. Gitter.



Wir nehmen nun an, es falle auf das Gitter ein parallelbündel von bestimmtem Einfallswinkel α_0; wir gehen von den Gittergraden. Aufgrund des (Huygens'schen Prinzip) wird wir können in durchgehendes Licht verschiedene Ausbreitungen wählen. Eine davon ist gezeichnet; sie hat den (Einfallswinkel) Beugungswinkel α gegen das Lot. Nun unterscheiden sich 2 benachbarte Strahlen in ihrer Weglänge um

$$OK - PK = a \sin\alpha - a \sin\alpha_0 = a(\sin\alpha - \sin\alpha_0).$$

Beträgt diese Wegdifferenz ein ganzes Vielfaches einer Wellenlänge, so verstärken sich die Strahlen gegenseitig. Wir haben also in dieser Richtung ein Maximum der Intensität. Es muß also sein

$$a(\sin\alpha - \sin\alpha_0) = n\lambda; \quad n = 1, 2, 3 \ldots\ldots$$

Andererseits sieht man sofort leicht, daß für $n = 1/2, 3/2, 5/2 \ldots\ldots$ sich die Strahlen gegenseitig auslöschen. In der durch diese Gleichung

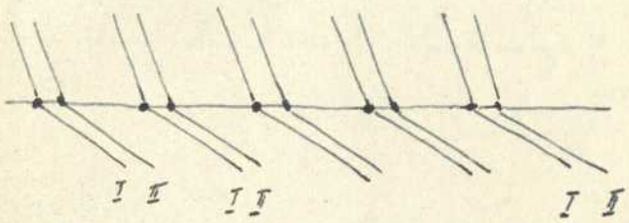
bestimmten Richtung α hat man also ein Minimum der Intensität (für $\sin\alpha$). Die sich für ein bestimmtes n ergebende Richtung bestimmt man durch Auflösen nach $\sin\alpha$.

$$\sin\alpha = \frac{n\lambda - a\sin\alpha_0}{a}.$$ Für senkrechten Einfall

ist also

$$\sin\alpha = n\frac{\lambda}{a};$$ daraus ergibt sich schon weiter, daß $a > \lambda$ sein muß, da der Sin immer < 1 ist. Ebenso müssen a u. λ nicht zu sehr verschieden sein, da sonst der $\sphericalangle\alpha$ leicht zu klein wird. Das sind Überlegungen, die im folgenden von großer Wichtigkeit sind.

Wir gehen nun einen Schritt weiter u. betrachten 2 Gitter von gleicher Gitterkonstante a, die so zusammengesetzt sind, daß ihre Striche $\parallel$ laufen u. um $\frac{a}{4}$ gegeneinander verschoben sind. Die Spektren, die dieses zusammengesetzte Gitter liefert unterscheiden sich wesentlich von denen jedes einzelnen Gitters. Wir können dies leicht feststellen.



Im Spektrum 1. Ordnung beträgt die Verschiebung für die Strahlen I eine Wellenlänge. Das selbe gilt für die Strahlen II. Dagegen haben die Strahlen I gegen die benachbarten Strahlen II eine Verschiebung von $\frac{\lambda}{4}$. Wir bekommen also wieder ein Maximum, aber von geringerer Intensität, als wenn die Wellen sich alle verstärken. Im Spektrum 2. Ordnung heben sich die Strahlen I u. II gegenseitig vollkommen auf. Dies erscheint also ganz. Im Spektrum 3. Ordnung sind die Verhältnisse ähnlich wie in der 1. Ordnung. Erst beim Spektrum 4. Ordnung verstärken sich I u. II gegenseitig. Nun wiederholt sich alles. Dies Beispiel zeigt recht schön, daß jede bestimmte Gittergrößenanordnung ihr besonderes für diese Anordnung charakteristisches Spektrum hat. Diese Überlegung ist für mancherlei Betrachtungen sehr wesentlich.

Anwendg. auf Kristallgitter.

Warum haben wir diese Betrachtungen nun eigentlich angestellt? Sie werden sich dessen schon klar werden, wenn ich Sie an die Beugung von Röntgenstrahlen an Kristallgittern erinnere. Da die Röntgenstrahlung eine Wellenstrahlung ist, gelten die obigen Überlegungen prinzipiell auch für Röntgenstrahlen. (~~Nur zeigt die Bedingung~~ $a > \lambda$) Wir wissen nun andererseits, daß die Atome in den Kristallen anscheinend für jeden Kristall eigentümliche Ebenen aufgebaut sind u. es ist das Verdienst Laue's, erkannt zu haben, daß die Natur hier der Forschung natürliche Gitter zur Verfügung gestellt hat. Wir sehen weiter, daß es möglich ist aus der Art des Spektrums auch die Zusammensetzung des Gitters zu schließen. Damit eröffnet sich ein Weg, den Aufbau der Kristalle u.

damit die Lichtgeschwindigkeit sehr fest experimentell zu bestimmen.

Man wird sich allerdings nach den höher Geschätzten fragen müssen: Müssen es denn gerade Röntgenstrahlen sein, die hierzu verwendet werden? Diese Frage ist, sobald wir nur die physikalische Natur von Licht u. Röntgenstrahlen klarstellen ganz berechtigt, da wir als einzigen Unterschied nur die Verschiedenheit der Wellenlänge erkannt haben.

Dies ändert sich jedoch sofort, wenn wir uns an die Bedingung $\lambda < a$ erinnern die wir kurz zuvor aufgestellt haben. Dies war die Bedingung dafür, daß überhaupt Interferenzen eintreten können.

Eine endgültige Klärung dieser Frage können wir also erwarten, wenn wir jetzt etwas näher auf die Größenverhältnisse des Kristallgitters eingehen.

Wir betrachten etwa einen Diamantkristall. Die Dichte des Diamanten ist $\sigma = 3{,}52$, sein Atomgewicht 12, also:

$$m_C = 12\, m_H = 12 \cdot 1{,}64 \cdot 10^{-24}\, g.$$

Dann ist das Volumen des einen Atoms zur Verfügung steht

$$v = \frac{12 \cdot 1{,}64 \cdot 10^{-24}}{3{,}52}\, ccm.$$

Wir nehmen nun an, daß sich ein Würfel von der Kantenlänge a, dann ist

$$a^3 = \frac{12 \cdot 1{,}64 \cdot 10^{-24}}{3{,}52}\, ccm;\ \text{also}$$

$$a = \sqrt[3]{5{,}5 \cdot 10^{-24}}\, cm = 1{,}77 \cdot 10^{-8}\, cm = 1{,}77\, Å.$$

In Wirklichkeit ist der kürzeste Abstand sogar nur 1,54 Å, da dieser nicht den geometrischen Aufbau aus lauter nebeneinanderstehenden Würfeln hat, wie in der Rechnung vorausgesetzt.

Mit diesem einen Wert haben wir zugleich auch die Größenordnung für die Kristallgitter erhalten, die selbst wenn Dichte u. Atomgewicht erheblich variieren, wird die Größe a wegen der 3. Wurzel nicht mehr weitgehend beeinflußt.

Nun hat aber das sichtbare Licht Wellenlängen im Bereich von 4000–8000 Å. Man sieht daraus sofort, daß ein natürliches Gitter für sichtbares Licht nun viel zu klein Gitterkonstante hat, als mit sichtbarem Licht nicht erfaßt werden kann.

Ganz anders verhält es sich aber mit den Röntgenstrahlen, deren Wellenlänge in die Größenordnung dieser natürlichen Gitterkonstante fällt. Der Verwendung steht also kein Hindernis im Weg u. mit ihrer Hilfe kennen wir heute 3–400 Kristallstrukturen.

Wir wollen uns jedoch hier nicht auf Einzelheiten einlassen. Wichtig für uns ist nur noch folgender Punkt:

Die Ablenkung der Spektren hängt nur Werte für $n\frac{a}{\lambda}$; a also ist, wenn die Ablenkungen des Spektrums u. die Wellenlänge λ der Strahlung bekannt ist.

Nun wird jedoch λ gerade mit Hilfe dieser Methode bestimmt, indem die Kenntnis von a vorausgesetzt wird. Es hängt dann nur allein von der Genauigkeit dieser 1. Bestimmung ab, was heute man zu relativen Messungen übergeht, indem man für Steinsalz $a = 2{,}814$ Å festsetzt.

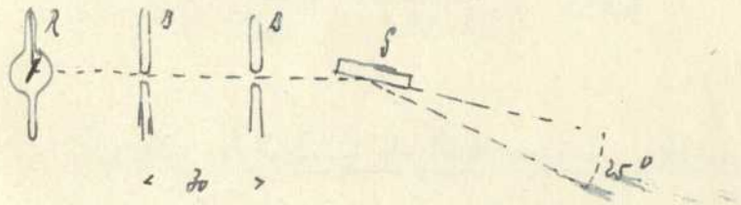
Eine absolute Messung ist also auch diese Weise bis jetzt noch unmöglich.

Es ist nun in neuester Zeit A. H. Compton & Doan gelungen, die Ablenkungen der Röntgenstrahlen auf einem ganz unabhängigen Weg zu bestimmen. Durch diese Arbeit sind auch endlich die vielen Bemühungen, Röntgenstrahlen an einem geeigneten Gitter zu beugen an dem gewünschten Erfolg gekrönt. Das Problem hängt eng zusammen mit der Brechbarkeit der Röntgenstrahlen, die lange Zeit bezweifelt wurde. Es ist nun aber durch gelungen den Brechungsindex der Röntgenstrahlen zu bestimmen. Man fand:

$$n = 1 - 0{,}000001, \text{ also } < 1$$

Compton u. Doan benutzten zu ihrer Arbeit ein Metallgitter u. betrachteten die Beugungserscheinungen im reflektierten Licht. Da Metall das gegen Luft optisch dünnere Medium ist, gibt es bei dieser Anordnung einen Winkelbereich der Totalreflexion. In diesem allerdings sehr kleinen Winkelbereich (0–25') wurden die Beobachtungen durchgeführt. Nebenstehend ist die Versuchsanordnung schematisch wiedergegeben.

Absolute Messung der Ablenkungen der Röntgenstrahlen.



Von der Blende B (Breite 0,1 mm) wird aus der gesamten von R kommenden Röntgenstrahlung ein schmales Bündel ausgeschnitten. Dieses fällt auf das Gitter G. Der Strichabstand desselben betrug 0,2 mm. (Die feinsten optischen Gitter haben ca 1/10 dieses Strichabstandes).

Zuerst wurde einfarbiges Röntgenlicht verwandt u. zwar die K_α Linie v. Mo, die durch Bestrahlung an einem Cakit-Kristall ausgesondert wurde. Die entstehenden Zacken wurden mit Hilfe der photographischen Platte festgehalten; sie wurden im Abstand v. 4 u. 6 vom Hauptstrahl beobachtet.

Auch für diese Maxima gilt die schon früher abgeleitete Beziehung. Wir wollen diese insofern etwas abändern, als wir die Δ α u. α_0 nicht mehr zwischen Strahl u. Einfallslot, sondern zwischen Strahl u. Gitternormalen nehmen. Dann ergibt sich sehr einfach:

$$\cos\alpha - \cos\alpha_0 = n\,\frac{\lambda}{a}$$

, dann gilt für 2 aufeinanderfolgende Zacken:

$$\cos\alpha_2 - \cos\alpha_1 = 1 \cdot \frac{\lambda}{a} = d(\cos\alpha) = -\sin\alpha\, d\alpha;$$

also

$$d\alpha = -\frac{\lambda}{a \sin\alpha};$$

nun ist in diesem Fall $\frac{\lambda}{a}$ sehr klein, anderseits steht aber die sehr kleine Größe $\sin\alpha$ im Nenner. Dies ist der Grund, warum $d\alpha$ eine Aufspaltung erlangt, die beobachtet werden kann. Mit Hilfe dieser Methode kann nun λ ganz genau bestimmt werden. Es ist dazu nur notwendig eine Zählung der Gitterstriche u. eine Winkelmessung. Ist aber λ bekannt, so ergibt sich andererseits die Gitterkonstante a) des Kristalls aus den Röntgenspektren,

wozu ebenfalls nur direkt messbare Größen erforderlich sind. Um daraus auch die Loschmidt'sche Zahl L zu kennen ist noch die Kenntnis der Dichte erforderlich. Das Einführen dieser Größe dürfte demnächst die schwächste Stelle sein.

Diese Methode erspart sich bei weiterer Ausgestaltung Präzisionswerte zu liefern, z.B. liefern Compton & Voss

$\lambda_{Mo} = 0{,}707 \pm 0{,}003\,\text{Å}$ während Siegbahn auf Grund der Stall Versuche fand $\lambda_{Mo} = 0{,}7078 \pm 0{,}0002\,\text{Å}$.

Es werden nun zum Schluß die nach den besten Methoden erhaltenen Präzisionswerte erhalten werden.

$$L = 6{,}06^{2\pm6} \cdot 10^{24}$$

$$m_H = \frac{1}{L} = 1{,}662 \cdot 10^{-24}\,g.$$

$$e = 4{,}774 \pm 6 \cdot 10^{-10}\ \text{el.st.E.} = 1{,}59 \cdot 10^{-19}\ \text{Coul.}$$

$$\frac{e}{m} = 1{,}76^{5} \cdot 10^{7}\ \text{el.m.E.} = 5{,}29 \cdot 10^{17}\ \text{el.st.E.}$$

$$\frac{m_H}{m_e} = \frac{1{,}66 \cdot 10^{-24}}{4{,}77 \cdot 10^{-10}} = 1848.$$

§2 u. 3 Anzahl u. Verteilung der Elektronen im Atom.

Die Zahl Z der Elektronen im Atom wurde früher nach verschiedenen Methoden abgeschätzt. Man schloß sie z.B. aus Theorien über die elektrische Leitfähigkeit u. der Dispersion. Schon die Resultate zum Teil widersprechend. Jetzt Zunächst ergibt sich in in allen Fällen übereinstimmend eine Zunahme der Anzahl mit steigendem Atomgewicht. Die erste zuverlässige Methode beruht auf der Streuung von Röntgenstrahlen. Die Erklärung dieser Erscheinung ist folgend:

Streuung v. Röntgenstrahlen.

Durch die auf den betreffenden Körper auftreffende Röntgenstrahlung werden die Elektronen des Atoms zu Schwingungen angeregt u. zwar im Gegensatz zur optischen Anregung bei der sich auf die äußeren Elektronen des Atoms ist, innerliche Elektronen. Jede Umgleichsetzung bewirkt Erregung strahlt nun ein elektromagnetisches Feld aus, das sich mit Lichtgeschwindigkeit ausbreitet. Die Intensität dieser Energieströmung kann nun für jedes Elektron berechnet werden. Sie ergibt sich als

$$S = \frac{2}{3}\frac{e^4}{m^2c^3}\mathfrak{E}^2,$$ dabei ist m die Masse, e die Ladung des Elektrons, c die Lichtgeschwindigkeit u. $\mathfrak{E}$ die Feldstärke der umgebenden primären Strahlung. Nehmen wir S für die Volumeinheit an, so ergibt sich bei Annahme von N Atomen pro Volumeinheit mit je Z Elektronen:

$$S = \frac{2}{3}\frac{e^4}{m^2c^3}\mathfrak{E}^2 N Z$$ Andererseits ist die Energie der Röntgenstrahlen

$$P = \frac{c}{4\pi}\mathfrak{E}^2;$$ daraus ergibt sich:

$$1 : \frac{s}{p} = \frac{8\pi e^4}{3c^4} \cdot \frac{N Z}{m^2}$$, dabei ist das Verhältnis der gestreuten zur auftreffenden Energie, der Absorptionskoeffizient durch Streuung. Die ganze Rechnung ist unter Annahme der freien Elektronen durchgeführt, eine Annahme, die bei hinreichend harter Röntgenstrahlung berechtigt ist.
Nun ist weiter die Dichte:

$$\varrho = \frac{N \cdot \mu}{L}$$, wo μ das Atomgewicht ist. Dann ist

$$\frac{1}{\varrho} = \frac{8\pi e^4 L}{3c^4 m^2} \cdot \frac{Z}{\mu}$$; der 1. Faktor ergibt sich nun zu 0,40; $\frac{1}{\varrho}$ zu 0,2; also

$$\frac{Z}{\mu} = \frac{1}{2}$$

Die Anzahl der Elektronen wäre also gleich dem halben Atomgewicht. Eine Ausnahme würde nur Wasserstoff, der Wasserstoff besitzt ein Elektron bei $\mu = 1$.
Auch formuliert man jedoch die Abhängigkeit folgendermaßen:
Die Zahl der Elektronen im Atom ist gleich der Ordnungszahl des betreffenden Elements im periodischen System.
Die Gültigkeit $Z = \frac{\mu}{2}$ wurde 1911 von Barkla mit ziemlicher Sicherheit nachgewiesen. Die Vorstellung, die man sich demnach vom Atom macht, war das J. J. Thomson'sche Atommodell. Thomson'sches Atommodell.

Danach stellt man sich die Anordnung der Elektronen im Atom folgendermaßen vor.
Im Innern einer Kugel von positiver Ladung befinden sich die Elektronen. Die befinden sich unter der Einwirkung ihrer Abstoßung u. durch die Anziehung durch die positive Ladung in stabilen statischen Gleichgewichtslagen. Heute wissen wir, daß diese Auffassung der Wirklichkeit nicht entspricht. Auf die Gründe, die dagegen angeführt sind, werden wir im folgenden zu sprechen kommen

keinen weiteren Fortschritt, dessen Folgen sich immer noch nicht absehen lassen, brachte das Jahr 1911 durch die Messungen von Rutherford. Rutherford untersucht den Durchgang von α-Strahlen durch dünne Metallfolien u. die dabei erfolgende Streuung der α-Teilchen. Sein Ergebnis beweist die Unhaltbarkeit des Thomson'schen Atommodells u. führte ihn zur Annahme eines Kerns im Innern des Atoms, um den die Elektronen angeordnet sind. Streuung der α-Teilchen.

Wir wollen jetzt die Gründe, die ihn zu dieser Annahme veranlaßten, nicht berücksichtigen, sondern wir unsere Betrachtungen an den α-Strahlen nach der energetischen Seite hin etwas weiterführen. Wir sehen, daß auf der Entweichung der Atomzertrümmerung immer wieder auf die α-Strahlen zurückgegriffen wird, u. gerade mit ihrer Hilfe überaus bedeutsame Ergebnisse gefunden wurden. (Wie hier schon etwas vorgreifend bemerkt werden soll, bestehen die α Strahlen aus He Kernen, die ihre äußeren Elektronen verloren haben.) Die folgenden Betrachtungen werden uns nun diese ersten Schritte verständlich machen.

Die fortgeschleuderten He-Kerne besitzen eine Geschwindigkeit $v = \sim 2 \cdot 10^9$ cm/sec (dies war die Geschwindigkeit bei den Rutherford'schen Versuchen), also rund 1/10 der Lichtgeschwindigkeit. Nun ist die kinetische Energie eines α-Teilchens

$$= \tfrac{1}{2} m v^2 = \tfrac{1}{2} m_{He} v^2 = \tfrac{1}{2} \cdot 4 m_H v^2 = 2 \cdot 1{,}64 \cdot 10^{-24} \cdot 4 \cdot 10^{18} = \sim 10^{-5} \text{ erg}.$$

Diese unscheinbare kleine aufscheinende Größe erhält jedoch sofort ein anderes Aussehen, wenn wir sie vergleichen.

Ein Geschoß von der Masse 1 g, dessen Geschwindigkeit $v = 1000$ m/sec beträgt, besitzt eine Energie, die sich zu der von 1 g α-Teilchen verhält wie die Quadrate der Geschwindigkeiten, also

$$E_\alpha : E_{Gest} = 4 \cdot 10^8 : 1.$$

Die α Teilchen besitzen also eine 400 000 000 mal größere Energie. Welches Verhältnis bekommt man hier im Vergleich mit der Wärmeenergie eines Atoms, wo die Geschwindigkeit z. B. von H_2 Molekülen nur rund 10^5 cm/sec beträgt. Auch bei den höchsten uns zur Verfügung stehenden Temperaturen könnten wir nicht annähernd die Größenordnung der Energie der α-Strahlen erreichen.

Betrachten wir zum Schluß noch die Spannung, die notwendig wäre, um den α-Teilchen ihre Geschwindigkeit zu erteilen. Wenn ein Teilchen mit der Ladung e (in Coulomb) die Spannung V (in Volt) durchläuft, so ist die an ihm geleistete Arbeit (in Watt) = eV. Diese geht ist materiell jetzt sein Energieinhalt (von Anfangsinhalt 0 an gerechnet). Also:

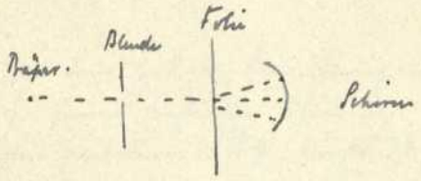
$$eV = \tfrac{1}{2} m v^2 \quad \text{. Dies liefert hier:}$$

$$V = \frac{10^{-12}}{2 \cdot 1{,}59 \cdot 10^{-19}} \text{ Volt} = \sim \tfrac{1}{3}\, 10^7 \text{ Volt}.$$

Wenn man bedenkt, daß die höchsten heute bei Röntgenröhren angewandten Spannungen ca $2 \cdot 10^5$ Volt betragen, so sieht man schon deutlich, daß

und in der α-Strahlen Energiemengen zur Verfügung stehen, wie wir sie auf anderem Wege in keiner Weise zu erzeugen vermögen. α-Strahlen verkörpern gewissen Energie in konzentrierter Form.

Auf diese kleine Abschweifung kehren wir wieder zu unserer ursprünglichen Betrachtung zurück. Wir sahen, daß Rutherford zur Annahme eines Kerns geführt wurde u. wollen nun etwas näher auf sein Modell eingehen.



Die Versuchsanordnung ist im wesentlichen schematisch wiedergegeben. Durch eine Blende wird ein schmales α-Strahlbündel ausgesondert. Nach Durchdringen der Metallfolie weichen einzelne Strahlen sehr stark von der geradlinigen Ausbreitung der Anfangsrichtung ab. Dies kann mit Hilfe eines hinter der Folie angebrachten Schirms festgestellt werden.

Für diese Ablenkungen liefert das Thomson'sche Atommodell nur eine unbefriedigende Erklärung. Bei der Annäherung des α-Teilchens ist an die positive Kugel ist eine R abstoßende Kraft am größten, wenn das Teilchen an der Oberfläche angelangt ist. Bei weiterem Eindringen befindet es in die Kugel nimmt die Kraft wieder ab. Daher kommt es keine Zusammenstoß mit den einzelnen Atomen zu keiner genügend großen tangentialen Anstreitungen u. die Einzelablenkung bleibt klein. Werden große Ablenkungen beobachtet, so können diese nur durch Häufung einseitiger Einzelablenkungen an vielen Atomen entstanden sein – ein Vorgang, dessen Zustandekommen sich als äußerst unwahrscheinlich erwiesen.

Rutherford endlich aber wie schon gesagt, das Atommodell dadurch ab, daß er im Mittelpunkt der Elektronenanordnung einen positiv geladenen Kern annahm. Daß dieses Modell kein statisches mehr sein kann, wird aber das Thomson'sche, sei hier nur vorgreifend bemerkt; wir kommen darauf später noch zurück.

Annahme eines Kerns.

Nach diesem Atommodell erklärt sich die Ablenkung folgendermaßen. Man nimmt an, der Kern erzeuge ein Coulomb'sches Feld, dessen Gesetz für ein α-Teilchen dieselben Gesetze wie etwa in der Astronomie für einen Kometen. Die Bahn eines α-Teilchens ist also eine Hyperbel in deren Brennpunkt der Kern steht. Der Grad der Ablenkung ist abhängig von der Nähe zum Kern des α-Teilchens gelangt. Die experimentelle Bestätigung dieser Theorie ist zugleich auch eine Bestätigung der Annahme eines Coulomb'schen Feldes um den Kern (wenigstens bis zu einer gewissen Minimalentfernung). Aus Energie u. Ablenkung der α-Teilchen u. der Annahme eines Coulomb'schen Feldes kann man die einzige Konstante, nämlich die Kernladung berechnet werden; damit ist auch die Zahl der Elektronen bekannt. Diese ist nämlich gleich der Anzahl der positiven Kernladungen, da das Atom ja elektrisch neutral ist.

Es folgen nun einige Messungen von Chadwick:

Ordnungszahl	Element	Messergebnisse im Mittel
78	Pb	77,4 ± 1%
47	Ag	46,3 ± 1½%
29	Cu	29,3 ± 1½%
79	Au	79 ± 2% .

Aus dem Grad der Annäherung an den Kern läßt sich auch einer obere Grenze für seinen Durchmesser bestimmen. Man braucht zu ungefähr kleinen Dimensionen bei zentralen Stoß durchläuft das α-Teilchen dieselbe Bahn wieder rückwärts, nachdem es sich dem Kern so weit genähert hat, daß die dabei abgesetzte potentielle Energie gleich der anfänglichen kinetischen Energie ist. Bei dieser Entfernung r, so ist also:

$$\frac{eE}{r} = \frac{1}{2} m v^2 .$$

Bei den Ablenkungen um 135° ist der kürzeste Abstand ungefähr dieselbe (4% größer). Auf diese Weise kann man die Kerndurchmesser nach oben hin begrenzen. Man erhält als obere Grenze ungefähr $3 \cdot 10^{-12}$ cm.

II Hauptteil: Die Bohr'sche Theorie der Atome und einfachen Systeme.

§4: Theorie des H, He^+ und B^{++} Atoms.

Wir haben nun die Elemente kennengelernt, aus denen das Atom aufgebaut ist, nämlich Kern, Elektronen und Coulomb'sches Feld. Wir haben versucht diese Bausteine nun zu einem Atombau zusammenzufügen?

Wir sehen bereits, daß unser Modell kein statisches werden sein, es würden zu fest die Elektronen, vom Kern angezogen, auf diesen stürzen. Die andere Möglichkeit ist die eines dynamischen Systems, also eines Planetensystems. Dieses Problem ist in seiner vollen Allgemeinheit nicht lösbar. In der Astronomie ist es für 2 Körper (Sonne und 1 Planeten) von Kepler gelöst worden. Die an ihn geknüpften Gesetzmäßigkeiten haben auch in unserem Falle Gültigkeit, wenn wir uns wie dort auf das Zweikörperproblem beschränken, wollen wir es die Wirklichkeit dieses Schon nicht drückt. Wir wollen die Verhältnisse nun einfacher und vereinfachen, als wir statt Ellipsenbahnen für die Elektronen Kreisbahnen annehmen. Dann erhalten wir als Bedingung dafür, daß das Elektron auf dieser Bahn verbleibt die Gleichung:

$$\frac{eE}{r^2} = m\omega^2 r = m\frac{v^2}{r} ,$$ die ausdrückt, daß

die anziehende Kraft, die vom Kern ausgeht, aufgehoben werden muß durch die Zentrifugalkraft. Diese Gleichung genügt jedoch noch nicht zur Festlegung des Modells, denn sie gilt für beliebiges r. Die Hilfsmittel der Mechanik sind aber damit erschöpft u. man ist also genötigt auf anderem Gebiete nach einer weiteren Bestimmungsgröße Ausschau zu halten.

Hier setzt nun die Theorie von Bohr ein (1913). Sie hält sich diese Größe aus der Strahlungstheorie u. zwar in Form des Planck'schen Wirkungsquantums h.

Dieses Wirkungsquantum wurde von Planck eingeführt, zunächst zur Erklärung der Gesetze der schwarzen Strahlung. Große Bedeutung erlangte es weiter bei der Erklärung des lichtelektrischen Effekts (Photoeffekt). Man versteht darunter folgendes: Planck'sches Wirkungsquantum. Photoeffekt.

Wenn man in ein evakuiertes Gefäß ein Metall (etwa Na od. K) einschmilzt, u. dieses mit Licht möglichst kurzer Wellenlänge bestrahlt, so erfolgt eine Elektronenemission, die man etwa durch die Entladung eines Elektrometers feststellen kann. Dabei ergeben sich folgende Gesetze:

Bei Bestrahlung mit Licht bestimmter Wellenlänge haben die Elektronen alle dieselbe Geschwindigkeit (also auch Energie). Steigert man die Intensität des Lichts, so ändert sich nicht die Geschwindigkeit, sondern nur die Anzahl der Elektronen. Dagegen ist die Energie ε der Elektronen proportional der Frequenz ν des Lichts u. zwar fand Einstein:

$$\varepsilon = h\nu.$$

Einstein'sches Gesetz.

Dabei ist h, das Planck'sche Wirkungsquantum, $= 6{,}54 \cdot 10^{-27}$ Erg. sec.

Wenn wir nun nach diesen einleitenden Bemerkungen zur eigentlichen Theorie des H-Atoms übergehen, so müssen wir vor allem erkennen, daß sie auch gleichzeitig eine Theorie des Spektrums gibt. Das ein Blick der Zeit unspektakulär nach Spektrumstrivial zeigt nämlich, daß jedes Element durch sein Spektrum vollständig charakterisiert ist. Dieses muß also mit dem Bau des Atoms in Zusammenhang stehen.

Das Wasserstoff-Spektrum ist nun eines der wenigen Spektren mit nur einfachen u. einfachen Strichcharakter. Das war auch der Grund, daß es also zuerst in Ordnung gebracht wurde. Suchen wir nämlich statt der Wellenlänge λ der einzelnen Linien deren Schwingungszahl $\bar{\nu} = 1/\lambda$ cm, so läßt sich nach Balmer die Wasserstoffserie folgendermaßen darstellen: Wasserstoff-Spektrum.

$$\bar{\nu} = R_y\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right)$$ dabei ist R_y – die sog. Balmer-Serie.

nannte Rydbergkonstante – $= 109\,677{,}6_{9 \pm 6}$ cm^{-1}. Die einzelnen Linien ergeben sich dann für $n = 3, 4 \ldots\ldots$ Das $\bar{\nu}$ das hier eingeführt wird ist wohl zu unterscheiden von dem auch gebräuchlichen ν. Letzteres ist die Schwingungszahl die auf 1 sec entfällt, ersteres die Schwingungszahl für 1 cm.

die hohe Schlußgenauigkeit von Ry ist vollkommen berechtigt, denn Ry läßt sich letztendlich mit dieser Genauigkeit bestimmen, wie erübrigt bei den spektroskopischen Messungen der höchste Grad von Genauigkeit erreicht wird, den die Physik aufweist.

Wir wollen uns nun überlegen, wie hoch die Gesetzmäßigkeit für seine Atomtheorie verwertet hat. Wir haben schon früher gesehen, daß einer Frequenz ν eine Energie $h \cdot \nu$ gegenübersteht. Wenden wir dies auf das Wasserstoffspektrum an, so erhalten wir für die Energie eine Linie der oben dargestellten sog. Balmerserie:

$$E = h c R_y \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$, denn $\bar{\nu}$ war = der

Schwingungszahl pro cm, also ist die Frequenz ν (= Schwingungszahl pro sec) gleich $\bar{\nu}$ mal Fortpflanzungsgeschwindigkeit c.

Diese Energieabtrag kann nur aus dem Atom kommen; die Energie des Atoms muß also um denselben Betrag abnehmen.

Lic. Fischer ergibt sich alles zwangsläufig. Doch jetzt sind wir von dem Punkt angelangt, wo logische Schlußfolgerungen aufhören u. Sch's kühne Hypothese einsetzt; die ist viel später durch zusammenstürzendes Beweismaterial ihre Rechtfertigung fand.

Wie schon, der Energieabtrag, der einer bestimmten Linie zugehört, ist als Differenz dargestellt. Davon ausgehend folgert nun Sch., daß die Elektronen im Atom verschiedene Energiestufen einnehmen können u. die bei einer Zustandsänderung der Elektronen frei werdende Energie die Balmerfrequenz liefert. Damit ist aber das bis jetzt noch rätselhafte Atommodell bestimmt. Energiestufen.

Wir haben schon früher gesehen, daß für die Bahn eines Elektrons die Gesetze der Mechanik gelten müssen. Es ergibt sich:

$$-\frac{e \cdot E}{r^2} = m \omega^2 r = m \frac{v^2}{r}.$$

Wir wollen nun auch noch den Energieinhalt eines Atoms berechnen. Dieser: gilt sich als Summe potentieller u. kinetischer Energie. Die potentielle Energie hat die Größe Energieinhalt d. Atoms.

$$+ \frac{eE}{r}$$, die kinetische

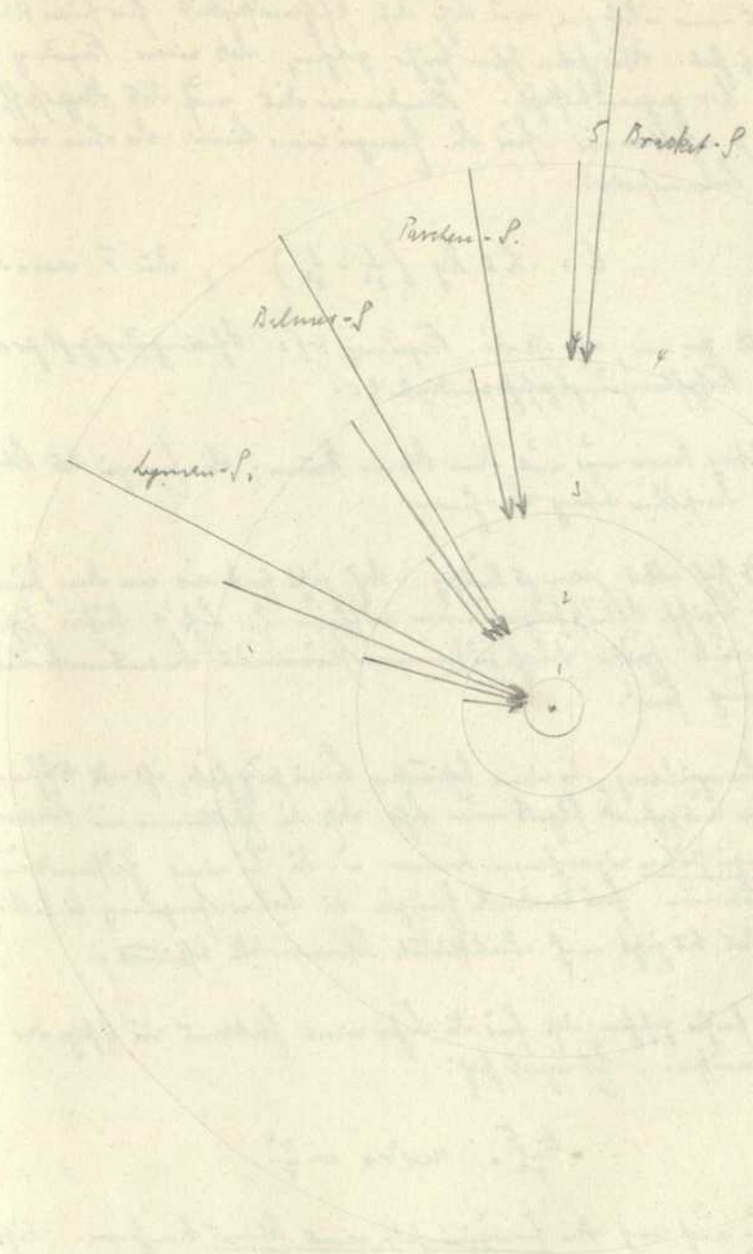
$$\frac{m}{2} \omega^2 r$$, das gibt zusammen

$$E = \frac{eE}{r} + \frac{m}{2} \omega^2 r;$$ nun war jedoch

$$\frac{m}{2} \omega^2 r = - \frac{eE}{2r};$$ also wird

$$E = \frac{1}{2} \frac{eE}{r}.$$ Wegen $E = -e$ ist das negativ,

wir haben also das zweite Glied der Serienformel mit der Lichtgeschwindigkeit, das erste mit der Sendbacher in Verbindung zu setzen.


Brackett-S.
Paschen-S.
Balmer-S
Lyman-S.
5
4
3
2
1

Wir erhalten Energiegleichheit muß nun gleich der Energie einer Energiestufe sein, wie sie sich aus der Bohrformel ergibt. Wir erhalten also:

$$-hcRy\frac{1}{n^2} = \frac{1}{2}\frac{eE}{r}$$

und damit eine vollständige Bestimmung von r. Das – Zeichen fällt weg, wenn wir das entsprechende Vorzeichen von e und E nehmen. Wir erhalten also für r:

$$r = -\frac{\frac{1}{2}eE\cdot n^2}{h\cdot c\cdot Ry}$$ für Wasserstoff ist $E = -e$,

also

$$r = \frac{\frac{1}{2}e^2 n^2}{h\cdot c\cdot Ry}$$ für $n = 1$ ergibt sich demnach

$$r = \frac{1}{2}\frac{(4{,}77)^2\cdot 10^{-20}}{6{,}54\cdot 10^{-27}\cdot 3\cdot 10^{10}\cdot 10^5} \approx 0{,}5\cdot 10^{-8}\,\text{cm}.$$

(der genaue Wert ist $r = 0{,}532\cdot 10^{-8}\,\text{cm} = 0{,}532\,\text{Å}$.). Wir kommen also in Größenordnungen, auf die wir schon früher, bei den Atomabständen gestoßen sind.

Die zu diesem r zugehörige Umlauffrequenz ω ergibt sich zu

$$\omega = \frac{eE}{m_0 r^3} = 9{,}6\cdot 10^{14}\,\text{sec}^{-1}.$$ (Die gleiche Frequenz hat ein Lichtstrahl von der Wellenlänge $\lambda = 1{,}98\,\mu$).

Wir haben uns nun folgendes Bild von der Entstehung der Spektren zu machen. Um den Kern als Mittelpunkt ordnen sich mit nach außen zunehmenden Abständen die Elektronenbahnen an. Wenn entsprechende Linien des Wasserstoffs vom Elektronen von verschiedenen Anregungsstufen zur Endstufe 2 übergehen. Bei diesem Stand unserer Anschauungen müssen wir uns allerdings fragen, ob tatsächlich auch diese eine Übergangsmöglichkeit vorliegt. Diese Frage ist zu verneinen bzw. in der Tat gibt es Serien mit anderen Endzuständen. Bohr'sches Atommodell.

Paschen-Serie

Paschen fand 1908 eine Serie, deren Endstufe die Stufe 3 ist. Hier sind natürlich die Energiedifferenzen viel kleiner, also wird auch das entsprechende λ größer. Die Serie liegt im Ultraroten; für ihre 1. Linie ergibt sich $\lambda = 18751\,\text{Å}$.

Brackett-Serie

Eine Serie, die noch weiter im Ultraroten liegt fand Brackett 1922. Für die 1. Linie wurde $\lambda = 40500\,\mu$ Å gefunden. Die Serie hat als Endstufe Stufe 4.

Lyman-Serie.

Endlich gibt es noch eine Serie, die von Lyman 1906 entdeckte Serie. Sie entsteht durch Übergänge auf die Endstufe 1 und liegt im Ultraviolett aus denselben Gründen, wie die Serien von Brackett und Paschen im Ultraroten.

Für die 1. Linie ergibt sich $\lambda = 1215{,}7$ Å.

Wir kehren nun noch einmal zu den Grundlagen zurück. Wir fanden die Elektronen auf verschiedenen Bahnen angordnet. Jede dieser Bahnen ist ein ganz bestimmtes Niveaufeld zugeordnet, die aber in keinem mit der Entstehung der Spektren in gar keinem Zusammenhang steht. Dies steht aber im schärfsten Gegensatz zur klassischen Theorie. Nach dieser Theorie strahlt jedes beschleunigt Elektron elektro-magnetische Energie (Licht) aus. Nun erfahren die Elektronen bei ihrem Umlauf eine dauernde Beschleunigung, nämlich die Zentripetalbeschleunigung, trotzdem müssen wir keine Ausstrahlung annehmen, da das Elektron fast einen dauernden Verlust an Energie erleiden würde. Dieser Gegensatz ist bis jetzt noch ungeklärt. Daß die Bohr'sche Theorie weiter ausgebaut wurde, fand seine Berechtigung in den Erfolgen, die mit dieser Theorie erzielt sind. Leider findet es auch für das Aufsteigen von Quanten keine Erklärung. Wir erklären damit die Vorgänge nicht, sondern beschreiben sie nur.

Wir wollen nun h näher einer anderen Seite kennen lernen. Wir fanden als Dimension von h: Energie × Zeit. Es sei nun die Energie etwa $E = \frac{1}{2} m v^2$. Dann ist die Dimension von h

$$[h] = [m v l] .$$

Nun bedeutet mv den Impuls, $mv \cdot l$ das Impulsmoment. h hat also die Dimension eines Impulsmoments. Wir wollen nun das Impulsmoment eines Elektrons berechnen. Wir finden:

h als Impulsmoment.

$$m v r = m w r^2 . \qquad \text{Nun war}$$

$$m w^2 r = -\frac{e E}{r^2} \qquad \text{oder}$$

$$m w^2 r^4 = -e E r , \quad \text{also}$$

$$m w^2 r^2 = \sqrt{-e E r m} .$$

Setzt man in diese Gleichung den r-Wert für die $n$te Bahn ein, so ergibt sich

$$m w_n r_n^2 = \sqrt{\frac{\frac{1}{2} m}{k_y \cdot h \cdot c}} \cdot n (-e E) ; \text{ multi-}$$

plizirt man dies noch mit 2π u. berücksichtigt, daß $E = -e$ ist, so erhält man:

$$2\pi \cdot \text{Impulsmoment} = \sqrt{\frac{2\pi^2 \cdot m}{k_y \cdot h \cdot c}} \; e^2 \cdot n$$

Setzt man hier die Zahlenwerte ein u. nehmt den rechten Ausdruck aus, so erhält man

$$2\pi \cdot \text{Impulsmoment} = h \cdot n .$$

Dies Resultat stellt nun nun an die Spitze u. setzt also die Quantenbedingung.

Andere Formulierung der Quantenbedingung.

zung deutlich ist, daß man nur solche Bahnen zuläßt, für die das mit 2π multiplizierte Drehimpulsmoment ein ganzes Vielfaches von $h/2\pi$ ist. Daraus ergibt sich dann die Energie der einzelnen Bahnen u. die Rydberg'sche Zahl. Für letztere erhält man auf diesem Wege:

$$Ry = \frac{2\pi^2 m (eE)^2}{c h^3}.$$

Wir werden uns im Folgenden nicht weiter mit der modellmäßigen Deutung der Atomspektren befassen, sondern werden immer nur die Energiestufen zum Ausgangspunkt unserer Betrachtungen nehmen.

Wir wollen nun das Wasserstoffspektrum u. betrachten das Spektrum des ionisierten Heliums. Das neutrale Heliumatom besteht aus einem Kern u. 2 Elektronen. Der Kern trägt eine doppelt positive Ladung. Man kann nun auf verschiedene Weise das eine der beiden Elektronen entfernen. Das übrig bleibende Zweikörperproblem – doppelt positiv geladener Kern u. 1 Elektron – entspricht dem ionisierten Helium: He^+. Der einzige Unterschied gegenüber dem Wasserstoffmodell besteht darin in der Kernladung. Das dem He^+ eigentümliche Spektrum muß also offenbar dem des Wasserstoffs ganz ähnlich sein. In der Tat, überblicken wir nochmals unsere grundsätzlichen Ergebnisse, so sehen wir, daß sich an ihnen nichts ändert, außer nur die Rydbergkonstante, die den 4 fache Wert annimmt. Mit dieser einzigen Änderung können wir also alle unsere Ergebnisse auf He^+ übertragen. Wir erhalten also:

Spektrum v. He^+.

a.) $$\nu = 4Ry\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{m^2}\right).$$ diese Serie entspricht der Balmerserie bei H u. wurde von Lyman gefunden. Sie liegt weit im Ultraviolett, da ja die Energiesprünge bei He^+ bedeutend größer sind als bei H. Noch weiter im Ultraviolett liegt die Serie

He^+- Serien.

b.) $$\nu = 4Ry\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{m^2}\right),$$ entsprechend der Lyman-Serie für H. Auch von dieser Serie wurden einige Linien gefunden. Lyman fand Linien mit den Wellenlängen 303,6 Å ($m=2$) u. 256,3 Å ($m=3$).

Eine weitere Serie, die sehr interessante Ergebnisse zeitigt wird dargestellt durch

c.) $$\nu = 4Ry\left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{m^2}\right).$$ diese läßt sich

Pickering-Serie

noch etwas anders schreiben. Zieht man nämlich den Faktor 4 auf in die Klammer, so erhält man:

$$\nu = Ry\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{(\frac{m}{2})^2}\right).$$ daraus ergibt

sich folgendes. Für geradzahliges n erhält man genau die Balmerserie für H, während die Linien für ungerades n dazwischen liegen. Man fand diese Linien im Spektrum von Nebelflecken u. nannte die Serie nach dem Astronomen Pickering. Sie wurde früher dem Wasserstoff zugeschrieben u. erst Bohr gelang die richtige Deutung. Seine Untersuchungen wurden dann durch die Arbeiten von Fowler u. Paschen experimentell bestätigt.

Man sollte nun eigentlich erwarten, daß die Linien der Serie c.) für ganzzahliges n genau mit den Balmerlinien zusammenfallen sollten. Dies ist jedoch nicht der Fall, vielmehr sind die Linien alle etwas in Richtung der kürzeren Wellenlängen verschoben. Den Grund dafür werden wir später kennen lernen. Ultraviolett - Verschiebung

Wir kommen nun auf den einmal beschrittenen Weg fortschreitender u. etwas das Spektrum des doppelt ionisierten Lithiums, Li^{++}, betrachten. Li steht im periodischen System an 3. Stelle; das Li-Atom besitzt also 3 Elektronen, während der Kern 3 positive Einheiten trägt. Entfernt man 2 der Elektronen, so erhalten wir als Rumpf wieder ein wasserstoffähnliches Gebilde, mit dem einzigen Unterschied, daß der Kern die 3 fache Ladung trägt, die Ladungsdichte also das 9 fache Mal mißt. Da es aber schon in diesem Fall nicht gelungen ist, die erwarteten Linien aufzufinden, wollen wir damit die Betrachtung der wasserstoffähnlichen Spektren abschließen u. uns der Erklärung der schon erwähnten Verschiebung der He Linien der Serie c.) zuwenden. Spektren v. Li^{++}

Wir müssen dazu unsere mechanischen Vorstellungen etwas erweitern. Wir haben bisher immer die Annahme gemacht, das Elektron bewegt sich um den ruhenden Kern. Dies ist nicht ganz richtig. Das Elektron bewegt sich nicht um den Kern, sondern zusammen mit diesem um den gemeinsamen Schwerpunkt des Systems. Unser bisheriges Annehmen ist also nur als 1. Näherung zu betrachten (streng gültig für ∞ große Masse). Die nähere Diskussion der genaueren Berechnung läßt sich in derselben Weise durchführen wie unter unseren früheren, vereinfachenden Annahmen. Wir wollen deshalb nicht näher darauf eingehen, sondern nur das Resultat anführen. Es ergibt sich: Mitbewegung d. Kerns.

für H
$$R_y = \frac{2\pi^2 (eE)^2}{ch^3} \frac{1}{\frac{1}{m} + \frac{1}{m_H}}$$

für He
$$R_y = \frac{2\pi^2 (eE)^2}{ch^3} \frac{1}{\frac{1}{m} + \frac{1}{m_{He}}}.$$ der 2. Faktor

wird also für He:
$$\frac{1}{\frac{1}{m} + \frac{1}{4H}}.$$

Für He wird also Ry größer als für H. Dieses Ergebnis wurde von Paschen experimentell bestätigt. Er fand:

$$Ry_H = 109\,677{,}69 \pm 6$$

$$Ry_{He} = 109\,722{,}14 \pm 0{,}04$$ Für ∞ große Kernmasse erhält man

$$Ry_\infty = 109\,737{,}11 \pm 6 .$$

Die obige Betrachtung ist also eine Bestätigung unserer mechanischen Vorstellungen.

Unsere Theorie ist jedoch noch weiter verbesserungsbedürftig. Wir müssen nämlich statt Kreis- auch noch Ellipsenbahnen zulassen. Wobei können sich für die einzelnen Bahnen dieselben Energiewerte ergeben bei der Annahme von Kreisbahnen ergeben, d.h. die Form der Bahn durch die Größe der Energie nicht mehr bestimmt. Ellipsenbahnen.

Wir schließen mit diesen Hinweis diese Betrachtungen. Kommen zum nächsten, der über die allgemeinen Eigenschaften der Strahlung handeln soll.

§5: Strahlung u. Energiestufen.

Wir haben schon früher den Unterschied zwischen einem Emissions- und einem Absorptionsspektrum gesehen. Beim Emissionsvorgang haben wir einen Übergang von Atomen von höheren zu niedrigeren Energiestufen. Die Elektronen sind dabei zuvor durch irgendwelche Energiezufuhr (z.B. Erhitzung, od. Zündungsfunken mit anderen durch ein elektrisches Feld beschleunigten Ionen) in weiter außen liegende Bahnen gebracht worden. Diesen Zustand des Atoms nennt man einen angeregten. Das Elektron kann nun einige Zeit („Verweilzeit") auf diesen Bahnen verharren, geht dann aber wieder unter Abgabe von Strahlung (Energie) in tiefere Bahnen über, wobei Emission u. Absorption von Spektren. Verweilzeit

$$h\nu = \Delta E \quad \text{ist.}$$

Beim Absorptionsvorgang bekommt man ein ganz ähnliches Bild. Hier wird Energie in Form irgend welcher Strahlung zugeführt. Die Absorption einer Strahlung der Frequenz ν entspricht einer Erhöhung der Elektronenenergie um $\Delta E = h\nu$.

Es ist nun klar, daß auch weitere Linien absorbiert werden, für die das entsprechende ΔE genügt hinreicht um das Elektron auf eine andere Bahn zu bringen. Ferner ist leicht zu sehen, daß aus diesem Grund entsprechende Absorptions- u. Emissionslinien an die gleiche Stelle zu liegen kommen.

Um die den Emissionslinien entsprechenden Absorptionslinien zu erhalten, muß das Atom sich vielfach in schon angeregtem Zustande befinden, z. B. bei der Natriumlinie, wo das Elektron von irgendwelchen schon auf der 2. Bahn sein muß. Natürlich sind diese Linien experimentell sehr schwer zu erhalten. Meist benutzt man nur diejenige Absorptionslinie, deren Anregungsbahn zugleich die stabilste ist.

Wir kommen nun zu einem weiteren Unterschied. Man unterscheidet nämlich Linien- u. Bandenspektren. Hier ist zunächst zu sagen, daß das Bandenspektrum gar nicht vom Atom, sondern vom Molekül herrührt. Auch beim Wasserstoff findet sich ein solches, das sogenannte Kellinienspektrum. Der wesentliche Unterschied ist der, daß das Linienspektrum aus einer Anzahl scharf abgegrenzter Linien besteht, während man beim Bandenspektrum breite Bänder findet, die sich aus einer großen Anzahl einzelner Linien zusammensetzen. Linien & Bandenspektren.

Ein weiterer Unterschied besteht zwischen Bogen- u. Funkenspektren. Beim Bogenspektrum handelt es sich um neutrale Atome, beim Funkenspektrum um geladene. Dieser letztere Begriff wird gar schon bei den wasserstoffähnlichen Spektren eingeführt. Verschiedene Elemente kann man sehr weitgehend ionisieren. Von Li kennt man z. B. die Spektren von Li, Li^{+}, Li^{++} u. Li^{+++}. Von Al hat man sogar schon die Spektren von siebenfach ionisiertem Al erhalten. Diese Spektren werden in der Literatur häufig auch mit römischen Ziffern bezeichnet, als $Li(I)$, $Li(II)$ ..... Bogen & Funkenspektren.

Schließlich wäre noch etwas ein Fremdes zu erwähnen. Es mögen die Linien einfach, doppelt, dreifach u. s. f. auftreten, nennt man sie Singuletts, Dubletts, Tripletts u. s. f. .... zusammenfassend: Multipletts. Multipletts.

Wir wollen nun auf den Begriff der Serie (mehr eingehen) u. ihre Einführung in die Spektroskopie näher eingehen. Wenn wir ein Linienspektrum betrachten, so scheint es zunächst, als ob die Linien völlig willkürlich zusammengestellt seien. Bei näherer Untersuchung zeigt sich jedoch, daß sich ganz bestimmte Gesetze in charakteristischer Weise verdichten. Als solche seien genannt: verschiedene Aufspaltungen der Linien (Stark, Zeeman), Aufspaltungen unter verschiedenen Bedingungen, Beeinflussung durch elektrische u. magnetische Felder, gleichmäßiger Intensitätsabfall innerhalb einer Serie. Die Betrachtung als diese Merkmale müßte notgedrungen zur Einordnung der Linien in verschiedene Gruppen (Serien) führen. Die Mehrzahl der Elemente weist mehrere Serien auf. Es gelingt es nicht bei allen Elementen, diese Einordnung vorzunehmen. Im allgemeinen kann man sagen, daß das Spektrum eines Elements umso komplizierter, Einführung v. Serien.

die Bindung also immer schwieriger wird, je weiter das Element der rechten Seite des periodischen Systems nach rechts.

Einfache Zahlenhilfe der allgemeinen Prinzipien haben wir schon bei den wasserstoffähnlichen Spektren besprochen, u. wollen nun den allgemeinen Fall behandeln.

Eines der wichtigsten Prinzipien hier als Keim, das vor der Bohr'schen Theorie bekannt war, war die Tatsache, daß alle Schwingungsfrequenzen sich als Differenzen zweier Terme darstellen lassen, u. daß man aus der Gesamtzahl der Terme einer Atomsorte zwei beliebige herausgreifen werden, ihre Differenz eine weitere Spektrallinie des Atoms entsprechen kann (nicht müßte) (Ritz'sches Kombinationsprinzip). In der Bohr'schen Deutung ist dieses Grundmaterial Satz so zu interpretieren: der einzelne Term (multipliziert mit hc) gibt den Arbeitsinhalt des Atoms energie in einem stationären Zustande; es können dann beliebige Sprünge von einem stationären Zustand zu einem anderen stehen unter Ausstrahlung von Licht stattfinden. Kombinationsprinzip

Bei den wasserstoffähnlichen Spektren hatten die Terme die Form $\frac{R}{n^2}$. Um ein Spektrum hier zu erhalten war das n in einem Anfangsterm konstant zu halten während das n des anderen Terms, des sogenannten Laufterms sich gesetzmäßig veränderte. Daß die gleiche Form der Terme wie bei Wasserstoff im allgemeinen Fall nicht mehr aufrechterhalten werden kann, ergibt sich schon aus den Laufbahnen verschiedenartiger Kräfte. Bei den wasserstoffähnlichen Spektren entstanden die einzelnen Linien durch Übergänge zwischen den natürlichen Energiestufen, nur mit wechselnder Ausgangsstufe. Im allgemeinen Fall ist jedoch diese Energiestufen in eine Anzahl einzelner Niveaus aufgespalten. Dadurch werden die Übergangsmöglichkeiten bedeutend größer u. die Gesetzmäßigkeiten erleiden um ihre früheren Einfachheit.

Daß gelingt es auch in diesem Fall für die Terme eine Darstellung zu finden, die der der Wasserstoffterme sehr ähnlich ist. Man kann sie nämlich in guter Annäherung in folgender Form darstellen:

$$\frac{R}{(n+K)^2}, \quad \text{wo } K \text{ eine für die betreffende}$$

Linie eigentümliche Konstante ist.

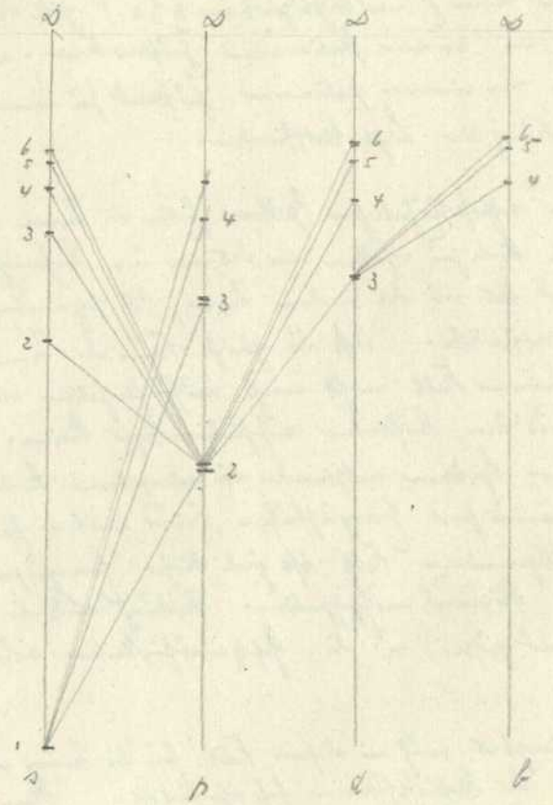
Auch das Ritz'sche Kombinationsprinzip gilt nicht mehr in seiner vollen ~~Form~~ Allgemeinheit. Die Zusammenfügung der Terme hat nach zwei bestimmten Auswahlregeln zu geschehen, auf die wir nachher noch zurückkommen werden. Auswahlregeln.

Zum weiteren Studium unserer Aufgabe wollen wir uns nun wieder den regelmäßigsten Spektren zuwenden u. zwar bei den einfachen wasserstoffähnlichen Spektren, nämlich denen der Alkalien.

Das Äußerste verschiedener Linien haben wir bereits erwähnt, es bleibt also nur

Na

Energiestufen für die Na-Serien.



noch übrig, sie näher zu charakterisieren.

Außer der Hauptserie tritt zunächst die 1. u. 2. Nebenserie auf. Nach ihrem Aussehen nennt man sie auch diffuse bzw. scharfe Nebenserie. Die auf sie bezüglichen Größen erhalten die Indices d bzw. s, während man für die Hauptserie den Index p verwendet. Haupt- u. Nebenserien.

Die Nebenserien weisen als besonderes Kennzeichen eine gemeinsame Grenze auf. Nun ist bei der formelmäßigen Darstellung der Serie die Grenze immer durch den Faktor zweiter (n = 2). Hieraus folgt also aus dieser Tatsache, daß die beiden Nebenserien gleich Faktoren besitzen.

Als nächste Serie kommt die Bergmannserie (Index b od. f) u. aufschließend weitere Serien, die keinen besonderen Namen mehr haben. Bergmannserie.

Ein zusammenfassender Gesichtspunkt für alle Serien ist der, daß mit zunehmender Serienordnung (d → b) die Wasserstoffähnlichkeit zunimmt, daß also für hohe Serienordnungen die Energieniveaus mit denen des Wasserstoffs zusammenfallen. Bei den Alkalispektren ist dies mit sehr großer Näherung schon für die auf die Bergmannserie folgenden Serien der Fall. Wasserstoffähnlichkeit.

Wir wollen nun unsere bisherigen Ergebnisse graphisch darstellen. Hierzu ist für ein bestimmtes Alkalielement die Energiestufen u. zwar für jede Serie besonders. Die oberste Grenze ∞ stellt das ionisierte dar. Die weiteren Energieniveaus rücken dann nach unten, also mit abnehmender Entfernung vom Kern immer weiter auseinander. (Es sei jedoch hier ausdrücklich auf den Unterschied zwischen Energiestufen u. Schwingungen hingewiesen. Die letzteren rücken nach unten immer näher zusammen, während gleichzeitig die Energiesprünge immer größer werden).

Nun entsteht eine Linie immer durch den Sprung eines Elektrons von einem Niveau zu einem anderen. Dies deuten wir in unserer Fig. durch einen Pfeil zwischen den betreffenden Niveaus in Richtung des Sprungs an.

Der Faktor der Hauptserie fällt mit dem (optimalsten) Faktor (n = 1) der 1. Nebenserie zusammen. Die Faktoren der Nebenserien finden wir mit Hilfe der Rydberg-Schüster'schen Regel: diese besagt, daß die Differenz der Faktoren der Hauptserie u. der Nebenserien gleich der Schwingungszahl der 1. Linie der Hauptserie (für Na die bekannte gelbe D Linie) ist. Daraus folgt unmittelbar, daß der Faktor der Nebenserien mit dem 2. Faktor (n = 2) der Hauptserie identisch ist. Für die Nebenserien ergeben sich also die in der Fig. eingezeichneten Übergänge. Der Faktor der Bergmannserie endlich ergibt sich als 3. Faktor der 1. (d) Nebenserie. Dies Zusammenspiel erklärt alle in der Fig. gezeichneten Übergänge. Rydberg-Schüster'sche Regel.

Die Termwerte sind in der Figur zunächst einfach gemessen worden. Bei fortgesetzter Untersuchung der Spektren zeigt sich jedoch, daß die Abzahl der Alkalilinien nicht einfach (Dublett) sondern Multipletts

verschiedene Multiplette sind. Für das Termschema bedeutet dies, daß die Terme aufspalten werden müssen, in Terme mit verschiedenen Termen. Über die Art der Termaufspaltung geben die Größe der Drehimpulsquantenzahlen in Haupt- u. Nebenserie Auskunft. Diese lauten:

Aufspaltung d. Terme.

Der Drehimpulsquantenzahl (d.h. die Spinquantenzahlerhöhung) in der Nebenserie ist gleich 1: von der Hauptquantenzahl umfangreich. Dies gilt natürlich auch für die Triplettserien.

Drehimpulsquantenzahl

In der Hauptserie nimmt der Drehimpulsquantenzahl mit steigender Hauptquantenzahl nach 0. Wir haben also folgendes Bild: Die Nebenserien spalten sich z.B. in 2 Einzelserien auf, deren Triplettserien den konstanten Drehimpulsquantenzahl haben. Auch die Hauptserien spaltet sich in 2 Einzelserien auf. Diese besitzen jedoch einen gemeinsamen Triplettserie.

Dem entsprechend folgende Aufspaltung. Die Terme der Hauptserien sind (in unserem Beispiel) doppelt, während die Terme der s Serie strong, die der d-Serie in sehr guter Näherung einfach sind.

Betrachtet man jetzt die möglichen Übergänge, so können diese Triplettsystem nicht mit der Figur abgeleitet werden.

Die Aufspaltung der Linien in Multiplette muß mit steigender Atomgewicht. Besondere Schwierigkeiten ergeben sich, wenn sich die einzelnen Multiplette überschneiden, wie es bei komplizierteren Spektren, z.B. dem des Eisens der Fall ist.

Wir wollen nun noch etwas näher auf das Auswahlprinzip eingehen. Wenn bei uneingeschränkter Anwendung des Kombinationsprinzips jeder beliebige Übergang erlaubt wäre, so könnten wir unzählige Linien. Wir sehen aber aus der Figur, daß dies nicht erlaubt ist, sondern daß sich die Übergänge immer nur von einer Gruppe zur Nachbargruppe erstrecken. Damit haben wir schon das Auswahlprinzip, wenn auch in verschiedener Form, ausgesprochen. Diese Auswahl wird von der Quantentheorie in folgender Form behandelt. Es wird jeder Serie eine (sogenannte azimutale) Quantenzahl k zugeordnet. Diese hat für die s p d f Serie die Werte 1, 2, 3, 4. Dann sagt die Auswahlregel aus, daß nur solche Übergänge erlaubt sind, bei denen die azimutale Quantenzahl um ± 1 springt. Es soll nicht verschwiegen werden, daß es auch Übergänge gibt, die sich diesem Prinzip nicht fügen.

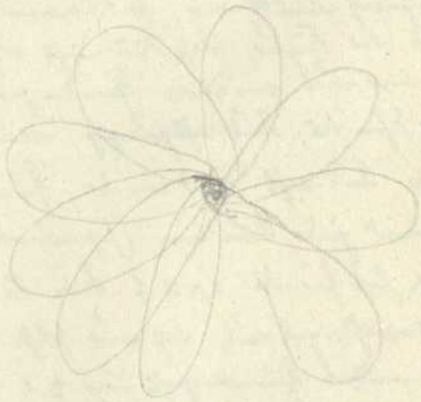
Auswahlprinzip

Quantenzahl k.

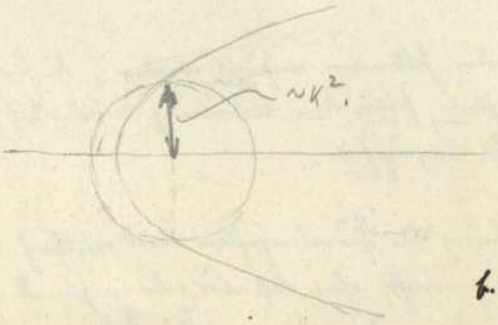
Im folgenden soll nun versucht werden, die Einführung der verschiedenen Quantenzahlen, soweit deren Bedeutung anschaulich zu machen, ohne aber auf die Theorie näher einzugehen.

Einführung weiterer Quantenzahlen.

Die Einführung der Quantenzahlen wird vielfach durch experimentelle Befunde notwendig gemacht, ohne daß wir aber imstande sind uns eine modellmäßige Vorstellung davon zu machen. Wir haben ja schon früher gesehen, daß die



a



b.

Einführung von Quanten die Frage nach dem Grund schon offen läßt. Es scheint uns auch hier die Einführung von Quantengesetzen zur Beschreibung von Vorgängen, die von der mechanischen Seite betrachtet, so kompliziert erscheinen, daß an eine Lösung von dieser Seite aus nicht gedacht werden kann.

Wir übergehen uns hier dann an einen Beispiel. Das Sauerstoffatom (Ordnungszahl 55) enthält 55 Elektronen. Jedes Elektron hat 3 Freiheitsgrade; jedem Freiheitsgrad entspricht eine Bewegungsgleichung. Wegen kommen noch für jedes Elektron 6 Anfangsbedingungen (Anfangsort- u. Anfangsgeschwindigkeit). Wir bekommen also eine gewaltige riesenhafte Fülle von Gleichungen. Diese Schwierigkeit entfällt uns die Einführung von Quantengesetzen.

Nun scheint es zwar auf den ersten Blick erstaunlich, daß ein paar Quantengesetze all diese vielseitigen Bedingungen erfüllen können. Doch auch dafür läßt sich der Grund einsehen. Wir wissen, daß die Elektronen in verschiedenen Schalen um den Kern angeordnet sind. Maßgebend für die optischen (sowie auch chemischen) Eigenschaften sind jedoch nur die Elektronen der äußeren Schale. Es ist also nur notwendig, diese zu betrachten. Beim Cs z.B. hat man 54 innere Elektronen u. eines auf der äußeren Schale. Man kann ferner annehmen, daß diese inneren Elektronen im Verhältnis zu dem äußeren sehr nahe am Kern liegen. Man kann diese also mit dem Kern zu einem Rumpf zusammenfassen; der positive Ladungen hat, als die äußeren Elektronen negative. Es kommt man zu der Gegenüberstellung von Rumpf u. Leuchtelektron. Auf Cs angewandt, erhält man einen einfach geladenen (positiven) Rumpf u. ein Leuchtelektron. In genügender Entfernung von Rumpf, kann man nun annehmen, daß das Potential des Rumpfes wieder ein Coulomb'sches ist; in diesem Fall hat man für Cs genau die Verhältnisse wie bei Wasserstoff. Rumpf- u. Leuchtelektron.

Die Wasserstoffähnlichkeit wächst also mit zunehmender Entfernung des Leuchtelektrons vom Rumpf, u. umgekehrt. Kommt die Bahn dem Kern zu nah, so wird sie unstetig, stark abgelenkt, so daß dies für nicht mehr geschlossen ist, sondern eine Zickzackbewegung ausführt. Solche Bahnen nennt man Zickzackbahnen; nebenstehende Fig.a zeigt das Schema einer solchen. Zickzackbahn.

Aus der früheren Betrachtungen geht nun auch ein Zusammenhang zwischen der azimutalen Quantenzahl u. der Art der Lichtbewegung hervor. Denn K bestimmt die Ordnung der Serie, diese wieder ist ein Maß für die Wasserstoffähnlichkeit, also ist auch wieder K direkt ein Maß für die Richtung der Bahn. Diese kann durch die in der nebenstehenden Fig.b angegebene Strecke gemessen werden.

Die Ordnung der Terme nach Serien bedeutet also Ordnung nach Bindungsstärke in der Rumpf (Quantenzahl K); die Ordnung in der Serie bedeutet innerhalb der Serie aufsteigende Energie. Dies läßt sich darstellen als

$T(n, K)$. Die Bedeutung der Quantenzahl

es, die für den letzteren Gesichtspunkt maßgebend ist, werden wir noch kennen lernen.

Daß die Energieniveaus bei den Alkalien noch besser mit denen des Wasserstoffs übereinstimmen, als wenn wir weiter nach rechts im periodischen System fortschreiten, zeigt, daß die Unterscheidung Kernsp. – Leuchtelektron nicht mehr so deutlich hervortritt.

Wir müssen nun noch auf die Quantenzahl n (zurückkommen) die sogenannte Hauptquantenzahl, zurückkommen. Diese charakterisiert die Energie in den einzelnen Bahnen, indem sie jeder Bahn einen entsprechenden Wasserstoffterm zuordnet. Hauptquantenzahl n

Ferner müssen wir noch einmal auf die Aufspaltung der Terme zurückkommen. Diese reicht bei Fortschreiten nach dem rechten Ende des periodischen Systems. Als Beispiel für etwa das Lithiumspektrum angeführt (1. Druckfehler). Diese Termaufspaltung macht die Einführung einer „inneren Quantenzahl j" notwendig, die das Aufsteigen der Multiplizität regelt. Man kann sie deuten als Angabe über die Orientierung des äußeren Elektronenbahnmomentes gegenüber dem Atomkern. Bei dieser gegenseitigen Orientierung dürfen die Werte j (Term) nur ganzzahlig sein im Fall der Alkalien, wo das Elektron einer gut geschlossenen Kernschale gegenüberliegt, stark ist dagegen bei den im periodischen System rechtsstehenden Elementen, wo Leuchtelektron u. Kern sich durchdringen. Innere Quantenzahl j.

Wir wollen nun das in diesem Kapitel Besprochene kurz zusammenfassen.

1.) Faßt man ein so kompliziertes System, wie z.B. das Fe od. Rb-Spektrum als mechanisches System auf, so ist es begreiflich, daß oft viele Quantenzahlen das Gebilde fesseln. Demgegenüber zeigt die Ähnlichkeit der Spektren in den Spalten des periodischen Systems, daß sie vorwiegend durch die Außenschale des Systems bestimmt sind, wo sie auch die chemischen Erscheinungen abhängen. Die anderen Schalen faßt man mit dem Kern zum Rumpf zusammen. Dadurch vermindert sich die Anzahl der zur Beschreibung notwendigen Quantenzahlen.

2.) Die Aufspaltung der Terme zwingt zur Einführung von 2 Quantenzahlen: 1.) der Hauptquantenzahl n u. 2.) der azimutalen Quantenzahl k.

a.) Die Hauptquantenzahl zählt die Terme innerhalb der Serie,

u. zwar derart, daß ihre Richtung übereinstimmt mit der Richtung der Kraftlinien in die die Elektronenbahn übergeführt wird, wenn man den Kreisel nahezu nicht in einen Raum zusammenzieht.

b.) Die azimutale Quantenzahl k charakterisiert die einzelnen Bahnen hinsichtlich ihrer Bedingungen sich nur zusammen.

c.) Die Eigenart des Kreisels macht sich in den Spektren einspektrischer durch eine weitere, „innere", Quantenzahl j bemerkbar.

d.) In einem äußeren Feld, etwa einem Magnetfeld, tritt noch eine magnetische Quantenzahl m_j dazu, die die Einstellmöglichkeit jener des äußeren Feld regelt.

§ 6: Anregungs- u. Ionisierungsspannungen; Atomzustände.

In den vorausgehenden Betrachtungen haben wir häufig von Energien von Atomen gesprochen, ohne uns jedoch Rechenschaft abzulegen, wie die ganze Anregung vorgenommen wird. Auf die dabei zugrunde liegenden Verhältnisse wollen wir nun näher eingehen.

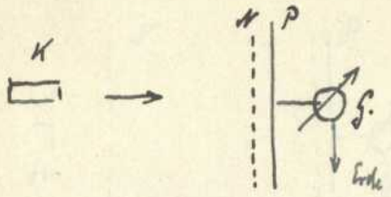
Wir machen uns folgendes Bild. Das Atom befindet sich unter gewöhnlichen Umständen in einem Atomzustand, der dadurch ausgezeichnet ist, daß es ein Minimum an Energie besitzt. Dieser Zustand, wir nennen ihn, erhält gewissermaßen den größten Zusammenhalt. Damit es zum Leuchten kommt, muß es aus diesem Zustand in einen höheren höheren Energie versetzt werden. Dazu ist eine bestimmte Energiezufuhr erforderlich, deren Größe jedoch beschränkt ist. Dann ist das Atom angeregt. In diesem Zustand befinden sich Elektronen auf weiter außenliegenden Bahnen u. können nun unter Strahlungsabgabe in ihre Normalbahnen zurückfallen. Das Leuchten kann also auch als Folgerung der Anregung bezeichnet werden. Wird ein Elektron beim Anregungsprozeß ganz aus dem Atom entfernt, so ist dieses ionisiert. Anregung- u. Ionisation.

Um das Elektron aus seinem Atomzustand in andere Bahnen zu bringen, kann man es entweder mit einem Elektron oder einem Atom zusammenstoßen lassen. Man spricht dann entsprechend von elektrischer bzw. thermischer Anregung, doch ist die bei der letzteren zur Verfügung el. u. therm. Anregung.

stehende Energie nicht zu klein, als daß sie zur Anregung von Atomspektren ausreichen würde. Wir wollen uns hier daher nur flüchtig auf die elektrische Anregung beschränken, und nur einige der zur Messung der Anregungs- u. Ionisierungsspannungen verwandten Methoden schildern.

Die zur Anregung durch Stoß verwandten Elektronen werden mit Hilfe einer Glühkathode erzeugt. Ihr gegenüber steht das Netz N u. in geringer Entfernung hinter N die Auffangplatte P. Die ganze Röhre ist mit dem zu untersuchenden Gas gefüllt. Die Glühkathode K u. N werden nun mit den Polen einer Spannungsquelle verbunden, derart, daß N positiv polarisiert. Zwischen N u. P existiert kein elektr. Feld. Die von K ausgehenden Elektronen werden gegen N hin beschleunigt, durchsetzen N auf einem Zickzackwege mit den Gasmolekülen u. werden schließlich auf P aufgefangen.

Messung v. Anregungs- u. Ionisierungsspannungen.

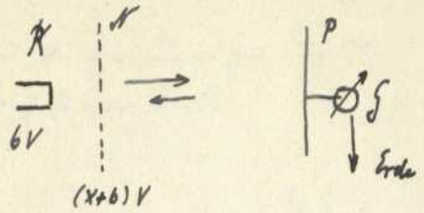


Mit wachsender Spannung nimmt der Elektronenstrom zu. Wird die Geschwindigkeit der Elektronen jedoch so groß, daß ihr zwischen 2 Zusammenstößen erlangte kinetische Energie hinreicht, um die Atome der Gasfüllung anzuregen, d.h. sie auf den nächst höheren Energiestoß zu bringen, so geben die Elektronen ihre kinetische Energie vollständig ab u. der Elektronenstrom nach P sinkt plötzlich auf ein Minimum. Dies wiederholt sich mit zunehmender Spannung immer wieder. Aus freier Weglänge u. angelegter Spannung läßt sich dann die freie durchschnittliche Potentialdifferenz, d.s. die Anregungsspannung berechnen.

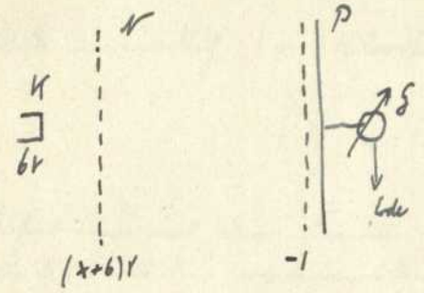
Eine Abänderung dieser Anordnung weist gegenüber der obigen folgende Abänderungen auf. Das Netz N wird in eine drahtige Röhre zur Platte gebracht, daß diese während ihrer Aufladung sicher keine Zusammenstöße mit den Gasmolekülen erleiden. Man hat dann hier Austritt aus dem Netz mit Elektronen gleicher Geschwindigkeit.

Eine prinzipiell andere Methode baut sich auf der alten Lenard'schen Anordnung auf. Sie erlaubt in erster Linie die Bestimmung der Ionisierungsspannungen. Man verzichtet dabei auf das Auffangen der primären Elektronen u. beobachtet nur die Erscheinungen, die sie aus Gasen. Die Elektronen werden auf die nötige Geschwindigkeit von einem erzeugt (Elektronen gleicher Geschwindigkeit). Durch starke Gegenfelder zwischen N u. P ist jedoch dafür gesorgt, daß

kein Elektron P erreicht. Dann sind 2 Möglichkeiten denkbar. Entweder werden die Atome des Gases angeregt. Dann tritt beim Erlöschen der Anregung Leuchten des Gases auf, es wird auf P einen photoelektrischen Effekt ausüben. P lädt sich in folgendem positiv auf. Oder aber wird das Gas ionisiert, dann werden auf P die positiven Ionen aufspringen; P wird also wieder positiv.



Um beide Erscheinungen von einander zu trennen, ändert man die Anordnung wie folgt ab (1. untere Fig.). Man bringt vor P noch ein zweites Netz N_2. Zwischen P u. N_2 legt man ein schwaches Gegenfeld, so daß die auf P auftreffenden Elektronen zurückgeworfen werden. Dagegen gelangen jetzt die auf N_2 auftreffenden Elektronen auf P. Dieses lädt sich also negativ auf. Wird jedoch die



Ionisierungsspannung erreicht, so gelangen die positiven Ionen auf P. Das Ohr ändert also sein Vorzeichen.

Die verschiedene Art der Anregung läßt sich sehr schön verfolgen bei der Entstehung eines Spektrums, etwa des Hg. Spektrums. Bei ganz bestimmten Spannungen treten immer neue Linien auf, die immer weiter auf der langwelligen Seite liegen. Dies läßt sich auf Grund unserer vorhergehenden Betrachtungen ohne weiteres voraussagen. Ganz unvermittelt treten jedoch auch wieder Linien auf der langwelligen Seite auf, obwohl es sich um Energiedifferenzen handelt, die ihrem Betrag nach schon längst überschritten sind. Verfolgen wir diese Vorgänge an Hand des Termschemas, so zeigt sich, daß diese Linien eine zweimalige Anregung voraussetzen, während die zuerst auftretenden sich auf einmalige Anregung zeigten. Es zeigt sich also bei der Anregung dieselbe Mannigfaltigkeit wie beim Auftreten der Linien.

Wir wollen nun ausrechnen, welche Spannung notwendig ist, um eine bestimmte Linie hervorzurufen. Eine Linie von der Wellenlänge λ entspricht einer Energieabgabe von der Größe

Berechnung d. Anregungsspannung.

$$\Delta W = h\nu = h \cdot \frac{c}{\lambda}.$$

Diese muß den Atomen zuerst zugeführt werden u. zwar durch Energieabgabe des stoßenden Elektrons. Dieses besitzt nach durchlaufen der Spannung V die

Energie eV.

diese muß also mindestens gleich ΔW sein; also gilt für das Zustandekommen einer Linie die Bedingung:

$$eV \geq h\frac{c}{\lambda};$$ die Lichtgeschwindigkeit im Falle der Gleichheit die Anregungsspannung V. Mißt man V in Volt, e in Coulomb, so erhält man links $eV \cdot 10^7$ erg, also:

$$V \cdot \lambda = \frac{6{,}54 \cdot 10^{-27} \cdot 3 \cdot 10^{10}}{1{,}59 \cdot 10^{-19} \cdot 10^{7}} = 12{,}34 \cdot 10^{-5}.$$

Mißt man endlich V in Kilovolt u. λ in Å Einheiten, so erhält man

$$V \cdot \lambda = 12{,}34.$$

Rechnet man nach dieser Formel einige Anregungsspannungen des Ab-Spektrums aus u. vergleicht sie mit den experimentellen Befunden, so erhält man:

λ in Å	$V_{beob.}$	$V_{ber.}$	
7950 / 7860	1,7	1,57	
4216	3,2	2,93	
3592	3,8	3,44.	Man erhält

also eine recht gute Übereinstimmung.

Wir haben schon beim Ab-Spektrum das Spätere Leuchten auf der anderen Seite festgestellt. Um diese Verhältnisse zu überblicken ist eine Methode sehr geeignet, die von Franck ausgearbeitet wurde u. auch die wir nun etwas näher einsehen wollen.

Franck benutzt 2 Quecksilberlampen, die magnetisch ineinandergebaut waren. Wenn die eine zu Tätigkeit gebracht wurde, wurde die andere optisch angeregt. Von dem anregenden Spektrum wählte der Monochromator) die Linie $\lambda = 2537$ Å aus (sogen. Resonanzlinie). Diese wurde genau von der 2. Lampe absorbiert. Von diesem Energiequantum aus, konnten dann weitere Linien des anregenden Spektrums absorbiert werden, so daß auch diese Stoß-Quanten Linien des Hg Spektrum auslösen konnten. Man trifft sie also auch vielfach Anregungen. Um diese zu erkennen, muß man

optische Anregung (Franck).

annehmen, daß das Elektron in dem einmal eingenommenen Niveau einige Zeit verweilt, ehe es entweder weiter angehoben wird oder in jenen Ausgangszustand zurückfällt. Diese Zeit nennt man Verweilzeit des Elektrons. Verweilzeit.

Bei dieser Gelegenheit sei noch auf einen Unterschied zwischen optischen und elektrischen Anregung hingewiesen.

Bei der elektrischen Anregung muß das Elektron einen ganz bestimmten Mindestbetrag an Energie aufnehmen, wenn es eine bestimmte Linie anregen soll. Übersteigt es jedoch diesen Energiebetrag, so wird ihm nur soviel Energie entzogen, als eben zur Anregung der Linie erforderlich ist. Der Rest verbleibt ihm als kinetische Energie.

Anders verhält es sich bei der optischen Anregung. Wird hier der Energiebetrag überschritten, indem etwa die Schwingungszahl der anregenden Strahlung größer wird, so ist eine Anregung nicht mehr möglich. Nur in dem Fall, daß der Energiebetrag der zur Ionisation erforderlichen Betrag erreicht, erfolgt die Auslösung des Elektrons statt. (Dies nennt man auch die überschüssige Energie auf Lichtelektrische Energie)

Wir wollen nun noch einen Fall besprechen, der die Bedeutung dieses Begriffs auch für die Chemie zeigt. Wir kommen zu diesem Zweck die Energie der Resonanzlinie pro Mol. Man erhält: Anwendung auf Chemie.

$$h\nu \cdot L \; erg = h\nu \cdot L \cdot 2{,}39 \cdot 10^{-8} \; cal$$

$$= \frac{hc}{\lambda} L \cdot 2{,}39 \cdot 10^{-8} \; cal = 112 \; Kal.$$

Früh & Kuhlmann (Z. f. Phys. 34, 1925. 924) untersuchten nun Na in Cl. Dem Na Dampf wurde Hg Dampf zugesetzt. Nun wurde das Auftreten der Hg-Resonanzlinie beobachtet. Nimmt man die chemische Reaktion jedoch in folgender Form: Arbeit v. Früh & Kuhlmann.

$$Na + \tfrac{1}{2} Cl_2 = NaCl + 70 \; Kal$$

, so erscheint das Auftreten der Resonanzlinie nicht möglich ~~zu sein~~, da die freiwerdende Energie zur Anregung dieser Linie viel zu klein ist. Dagegen ist die Reaktion in folgender Form sehr gut deutbar:

$$Na + Cl_2 = NaCl + Cl + 41 \; Kal$$

$$Na + Cl = NaCl + 99 \; Kal.$$

Im 2. Teil der Reaktion werden also 99 Kal frei. Berücksichtigt man ~~hier~~ noch 41 etwa bedeutende chemische Energie (diese

Fall wird von Carl Frank untersucht) so ist unter diesen Verhältnissen eine Anordnung der Reihenglieder fast unmöglich. Die Gesichtsbestimmung kann also wohl die Wahl zwischen mehreren Möglichkeiten einmal entscheiden.

3. Hauptteil: Das periodische System.

§7: Die Reihensysteme:

Das sogenannte periodische System der Elemente, dem wir uns nun zuwenden, bedeutet in seinem ursprünglichen Gehalt eine Ordnung der Elemente nach rein chemischen Gesichtspunkten. Man schreibt die Elemente in der Reihenfolge der Atomgewichte an. Es zeigt sich, daß sich nach einem bestimmten Intervall die chemischen Eigenschaften wiederholen. Legt man nun weiter dafür, daß diese Elemente untereinander zu stehen kommen, so ergibt sich das bekannte Schema des periodischen Systems. Entstehung des per. Sy.

Diese Anordnung geht jedoch nicht ohnell in dieser prononcierten Weise. Zunächst kann man die ursprünglich zugrunde liegende Ordnung nicht an allen Stellen aufrecht erhalten; man ist vielmehr gezwungen, auf Grund chemischer Erscheinungen Umstellungen vorzunehmen, so daß an einigen Stellen der leitende Grundgedanke durchbrochen ist. Die sich zunächst aufdrängende Deutung, diese Erscheinung als Ungenauigkeiten der Atomgewichtsbestimmung zu erklären, weist sich bald als falsch, sodaß diese Frage grundlegende Bedeutung bekommen muß.

Weiter wären noch die Lücken im Schema zu erwähnen, die eingeschaltet man gezwungen ist, u. die bei der Aufstellung des Systems noch weit zahlreicher waren als heute.

Das alles drängt dazu, dem periodischen System eine tiefere Bedeutung beizulegen. Dazu war aber notwendig, den Grundgedanken der Einordnung aufzugeben u. ihn nur noch als stündlich Leitvorstellung zu betrachten.

Eine Klärung der jetzigen Frage ergibt man jedoch erst, als physikalische Arbeitsmethoden auch in dieses Gebiet hineingetragen wurden, u. zwar waren es die Röntgenstrahlen, die die Erforschung auf diese Zusammenhänge ermöglichten.

Wir wollen nun folgenden nicht auf Einzelheiten, wie etwa Messung

der Wellenlänge der Röntgenstrahlen u. s. w., eingehen, sondern lediglich beschreiben, was wir mit ihrer Hilfe angestellten Untersuchungen für Ergebnisse liefern.

An die Spitze des Folgenden wollen wir einige fundamentale Erkenntnisse stellen, die auf Grund der Arbeiten v. Moseley aufgestellt werden können:

Jedes Atom sendet bei Erregung mit Röntgenstrahlen ein ganz bestimmtes Spektrum aus, das sich von den optischen Spektren, abgesehen von der Wellenlänge, namentlich durch seine überaus große Einfachheit unterscheidet. Dabei liefert nun u. U. doppelt Atome mehrere Spektren, die sich in bezug auf ihre Wellenlänge unterscheiden. Man bezeichnet diese Spektren nach zunehmender Wellenlänge (od. abnehmender Härte) geordnet, als K, L, M, N - Spektren. Diese Spektren werden zerfallen je ihrerseits in eine beschränkte Anzahl von Linien, die man mit α, β, γ, δ ... numeriert.

Betrachten wir nun z. B. das K Spektrum verschiedener Elemente, so finden wir bei allen genau dieselben Linien. Das γ ganze Spektrum scheint von Fall zu Fall γ nur verschoben, wobei aber fast genau dieselben Abstände auf. Genau dasselbe verhalten zeigen die übrigen Spektren.

Diese sehr beschränkten Spektren entsprechen genau den sehr feinen bisher bekannten optischen Emissionsspektren. Gehen wir nun zu den Absorptionsspektren über, so finden wir einen charakteristischen Unterschied gegenüber den optischen Spektren. Während dort jede Linie im Emissionsspektrum eine Linie im Absorptionsspektrum entspricht, entspricht bei den Röntgenspektren dem ganzen Spektrum ein Absorptionsband, oder auch mit der Linienlage übereinstimmt. Auf den tiefen Sinn dieses Unterschieds kommen wir später noch zurück.

Emissions- & Absorptionsspektren

Absorptionskante.

Wir gehen nun dazu über, das Moseley'sche Gesetz zu formulieren: Wir tragen als Abszissen die Werte von $\sqrt{\frac{\nu}{R}}$ (ν Frequenz, R Rydbergkonstante), als Ordinaten als Abszissen die Atomnummern auf. Dann ergibt sich zwischen beiden eine lineare Zusammenhang u. zwar für jede Linie sämtlicher Spektren.

Moseley'sches Gesetz.

Aus dieser Darstellung geht nun auch allerdings hervor, daß die Röntgenstrahlen die Reihenfolge der Elemente (einschließlich etwaiger Lücken) völlig eindeutig bestimmen u. daß es ungezwungen war u. ist, das Atomgewicht als charakteristikum für das Atom zu gebrauchen. Daß die jetzt auf diese Weise eingefügten Atomnummern nicht bloß eine Zahlen aufgefüllt sind, werden wir später sehen.

Ordnungszahlen

Wir wollen uns nun die Verhältnisse im Atom etwas ausführlicher schildern, ehe wir auf sie noch als eine Erscheinung zu sehen.

Wir haben uns die Elektronen um den Kern in verschiedenen Schalen angeordnet zu denken. Die innerste Schale ist die K Schale, die nächste die L Schale u.s.f. Im Fall des Absorptionsspektrums wird bei der optischen Anregung des Elektrons in eine der anderen möglichen Bahnen gehoben, wobei die dazu benötigte Energie durch Absorption von Strahlung geeigneter Wellenlänge gewonnen wird. Schalenordnung der Elektronen.

Eine analoge Erregung ist bei den Röntgenspektren nicht möglich. Das Elektron muß nämlich hier notwendigerweise ganz aus dem Atomverband entfernt werden, da die anderen Schalen schon mit der vollen Elektronenzahl besetzt sind u. deshalb kein weiteres Elektron aufnehmen können. Dazu wird aber eine Strahlung benötigt, deren Frequenz durch obige Bedingung in ihrem kleinsten Wert bestimmt wird. (Frequenz der Grenzenergie). Experimentell läßt sich diese Bestimmung weiter bestätigen, indem man die überschüssige kinetische Energie mißt, mit der das Elektron pro Atom verläßt. (Geschwindigkeit der durch monochromatische Röntgenstrahlen auszulösenden Photoelektronen).

Nachdem so das Äußere des Absorptionsvorgangs erklärt ist, wollen wir uns der Entstehung der Emissionsspektren zuwenden. Wir betrachten als Ausgangspunkt ein Atom aus dessen Verband ein Elektron entfernt ist. Das Atom fühlt die so entstandene Lücke wieder auszufüllen, durch Einfangen eines Elektrons in die betreffende Schale. Dies kann nun auf verschiedene Weise geschehen. Alle diese Vorgänge scheinen jedoch unter Energieabgabe, was zur Aussendung einer Strahlung führt, deren Wellenlänge durch die Einstein'sche Frequenzbedingung gegeben ist. So entsteht die K_α Linie wenn die K Schale ihr fehlendes Elektron aus der L Schale ergänzt, die „härtere", d.h. kurzwelligere K_β Linie beim Übergang $M \to K$; die L_α-Linie beim Übergang $M \to L$ u.s.f.

Bei all diesen Übergängen gilt wie in optischen Gebiet die Frequenzbedingung

$$h\nu = \Delta E.$$

Auch das Kombinationsprinzip findet Anwendung. Es ist z.B. die Energie die der Linie K_α entspricht, dem Betrage nach gleich der Arbeit um ein Elektron der K Schale aus dem Atomverband zu entfernen minus der Arbeit, die für ein Elektron der L Schale zum selben Zweck erforderlich ist. Diese Arbeiten können aber mit Hilfe der Frequenzbedingung aus den Wellenlängen der Absorptionskanten leicht bestimmt werden. Kombinationsprinzip.

Es ist also:

$$K_\alpha = K_{\text{Str. Kante}} - L_{\text{Str. K.}}$$, wobei die Buchstaben leicht verständliche Abkürzungen für die betreffenden Energien sind. Für Wolfram erhält man z.B. in $\frac{\nu}{R}$:

$$5117 - 751 = 4366;$$ gemessen wurde 4363, also eine gerade genügende Übereinstimmung. Ferner ist

$$\nu_{K_\alpha} = \nu_{K_\beta} - \nu_{L_\alpha};$$ daher ergibt sich

$$4363 = 4943 - 618 = 4325 \quad (\text{in } \tfrac{\nu}{R}).$$

Hier ist nun die Abweichung so groß, daß sie nicht durch Meßfehler erklärt werden kann. Diese scheinbare „Kombinationsdefekt" entsteht durch die Mehrfachheit der L Niveaus. Wir müssen also das von uns früher benutzte einfache Bild aufgeben u. unsere Vorstellungen weiter verfeinern, so daß sie der experimentellen Lehre Rechnung tragen. Auf diese können in erster Linie die Mehrfachheit der Absorptionskanten in Betracht; z.B. gibt es am Gebiet der L-Serie 3 Kanten (L_I L_{II} L_{III}). Wenn wir schließen, daß die Grund-L-Schale in entsprechend 3 Schalen, entsprechend den 3 Absorptionskanten, aufgeteilt ist. Wir können weiter schon aus diesen Tatsachen erkennen, daß die K Schale in 5, die M-Schale in 7 Einzelschalen zerfällt. Die K Schale ist einfach.

Mehrfachheit der Niveaus.

Mit dieser Verfeinerung unseres Modells verzichtet natürlich die Anschaulichkeit u. es ergibt sich die zwingende Notwendigkeit Ordnung in diese Verhältnisse zu bringen. Dies ist Sommerfeld gelungen. Seine Hypothese faßt auf der weitgehenden Ähnlichkeit des Röntgenniveaus mit dem Dublettspektrum der Alkalien. Dies führt ihn dazu, genau wie dort auch für Quantenzahlen einzuführen, die die Anzahl, Bewegung u. Lage des Niveaus genau beschreiben. Hier wollen wir die für die optischen Zustände notwendigen Quantenzahlen kurz aufführen: die Hauptquantenzahl n (Vergleich mit H-Term) die Quantenzahl k (Bewegung des Elektrons) u. die Multiplizitätszahl j. Außerdem haben wir dennoch die Quantengewichte, die den Niveaus beizulegen sind. Diese ergeben sich aus Intensitätsbetrachtungen (entsprechend der Wahrscheinlichkeit der Übergänge) u. werden durch die Größe $2j$ wiedergegeben.

Auf Auswahlregeln gelten wir folgend: Δn beliebig; $\Delta k = \pm 1$; $\Delta j = \pm 1$.

Sommerfeldsche Theorie.

diese Verhältnisse werden nun ganz analog auf die Röntgenniveaus übertragen, wie es folgende Zusammenstellung zeigt. / vgl. Tonne in der Schichtreihe n_{kj}

Röntgenzustand	K_1	L_{11}	L_{21}	L_{22}	M_{11}	M_{21}	M_{22}	M_{32}	M_{33}	N_{11}	N_{21}	N_{22}	N_{32}	N_{33}	N_{43}	N_{44}
vgl. Zustand	$1s$	$2s$	$2p_1$	$2p_2$	$3s$	$3p_1$	$3p_2$	$3d_2$	$3d_3$	$4s$	$4p_1$	$4p_2$	$4d_2$	$4d_3$	$4f_3$	$4f_4$
Gewicht	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	4	6	6	8

Damit haben wir zwischen Röntgenzustand u. optischem Zustand vollständige Analogie hergestellt u. werden nun im nächsten Paragraphen sehen, wie wir dieses System auch bei der Deutung der Spektren mit Elektronen mit Erfolg anwenden können.

§ 8 Atomare Gesetzmäßigkeiten im periodischen System.

Wir werden in diesem § folgende 3 Gesichtspunkte herausheben:

a.) Wiederholung der Aufbauprinzipien.

b.) Bezeichnung der eingetretenen Schalen

c.) Einschüsselung.

a.) α.) Zum Beweis der Wiederholung der Aufbauprinzipien können alle jene Eigenschaften herangezogen werden, deren Zusammenhang mit der äußeren Schale abhängt. Das sind zunächst die chemischen Eigenschaften, deren Periodizität ja in der Aufstellung des periodischen Systems Ausdruck gefunden hat. Auch deutet immer die Aufstellung der Untergruppen des periodischen Systems von chemischen Gesichtspunkten aus, manchmal Schwierigkeiten. Wiederholung d. Aufbauprinzipien.

β.) Auch die optischen Zustände entsprechen in der Aufbauschale der

Atome. Die Elektronen eines u. desselben Gruppe im periodischen System weisen nun eine bemerkenswerte Ähnlichkeit auf, was auf eine Ähnlichkeit der Außenschale u. damit auf periodische Wiederholung derselben schließen läßt. Dagegen findet man keine so starke Ähnlichkeit in den Untergruppen.

f.) Schließlich gibt es noch eine ganze Reihe anderer physikalischer Eigenschaften, die sich in periodischer Weise wiederholen. Das bekannteste Bild ist wohl die Kurve, die entsteht, wenn man das Atomvolumen (d.h. Atomgewicht : dichte) in Funktion der Ordnungszahl darstellt. Die entstehende Kurve zeigt ausgesprochene periodische Charakter, wobei die Spitzen von den Alkalimetallen eingenommen werden. Andere physikalische Eigenschaften, die sich in derselben Weise wiederholen, sind: Atomare Schmelzpunkte, thermischer Ausdehnungskoeffizient, Compressibilität. (z.B. Figuren im Taschenbuch.).

b.) <u>Bemerkung der eingeschalteten Schalen:</u> Bemerkung der eingeschalteten Schalen.

Die Erklärung, die wir uns bezüglich der Entstehung der Schalen machen, ist die eines mit fortschreitender Ordnungszahl fortschreitenden Aufbaues. Jedesmal wenn man bei einem Edelgas angelangt ist, ist der Aufbau einer Schale vollendet. Diese damit einfache Anordnung ist zugleich die stabilste Struktur, was sich auch in den chemischen Eigenschaften der Edelgase ausdrückt. Gehen wir nun weiter, so wird eine neue Schale begonnen; dies stört aber die stabilen außerhalb der Schalen nicht im geringsten. Diese wirken nur, wegen der immer größer werdenden Anziehung, näher zusammen.

Wir wollen nun noch auf einige Argumente eingehen:

a.) Das „Moseley'sche Gesetz haben wir schon früher besprochen, u. zeigten, daß die Ordnungszahl Z u. die Größe $\sqrt{\frac{\nu}{R}}$ in linearer Beziehung zueinander stehen. Wir müssen jetzt nur noch auf einen Punkt näher eingehen. Wir bemerkten, daß die $(Z, \sqrt{\frac{\nu}{R}})$ Diagramme scharfe Knicke aufweisen. Das können wir an allen Kurven, soweit sie übhaupt in ihren Anfängen festlegen (was nicht bei allen der Fall ist) feststellen.

Wir erklären dies folgendermaßen: Der eine Teil der Kurve entspricht dem Aufbau der betreffenden Schale. Der Punkt, zu dem diese zu Ende geführt ist, wird in der Kurve durch den Knick angezeigt.

Von hier ab gilt das eigentliche Moseley'sche Gesetz u. wir sehen daß unsere Erwartung b.) entsprechend der weitere Verlauf der Kurve keine Unregelmäßigkeiten mehr zeigt.

Doch läßt sich die Annahme der Bewegung der Elektronen nicht in ihrer vollen Allgemeinheit aufrechterhalten. Außerhalb dieser bilden die sogenannten Einbuchtungen. Es kann nämlich vorkommen, daß ein Elektron statt die Außenschale weiter auszubauen in die Innenschale geht. In diesem Fall ändern sich die chemischen Eigenschaften ganz u. das Moseley-Diagramm zeigt einen ziemlich horizontalen Verlauf. Einbuchtungen

β.) Auch schon läßt sich die Bewegung der Elektronen mit Hilfe des spektroskopischen Verschiebungssatzes nachweisen. Dieser vergleicht Linien- u. Funkenspektren miteinander u. besagt: Das Funkenspektrum eines Elementes (also das Spektrum des positiven Atoms) ist gleich dem Linienspektrum des im periodischen System vorausgehenden Elementes. Ist das leuchtende Atom dagegen doppelt, dreifach .... positiv, so entspricht sein Funkenspektrum dem von 2, 3 ... Stellen links davon stehenden Element im periodischen System, und ist es infolge der höheren Aufladung in kugelförmigem Gebiet verteilt. spektroskopischer Verschiebungssatz.

Der Verschiebungssatz macht nun nicht etwa halt an den Periodenanfängen, sondern erstreckt sich z.B. auch auf Funkenspektren von Ta ähnlichen Elementen von der Form des Linienspektrums auf. Dies beweist, daß in diesem Falle die Ta-Schale sich auch bei Ta befindet.

Wir gehen nun über zur Besprechung der

C.) Elektronenverteilung auf die Schalen: Elektronenverteilung.

Wir haben am Schluß des letzten Paragraphen vorläufig Ähnlichkeit zwischen Röntgenbild u. optischem Bild aufgestellt. Es besonders haben wir an diese Stelle die Häufungsgesetze eingeführt, die als $2j$ bezeichnet waren. Wir gehen nun auf einen Schritt weiter u. stellen für jede Schale getrennt die Zahlen der Häufungsgesetze auf. Es ergibt sich:

Schale	K	L	M	N
$\Sigma 2j$	2	8	18	32

Wir stellen fest, daß dies genau auf die Stellenzahlen der Perioden

des periodischen Systems liegt. Mit Stoner nehmen wir nun an, daß für jede der Untergruppen der K L ... Schalen, die Besetzungsfähigkeit durch $2j$ gegeben ist.

Wir haben uns also den Aufbau der Elemente so vorzustellen, daß, beginnend bei der K Schale, die Schalen allmählich der Reihenfolge nach besetzt und abgeschlossen werden. Als Beispiel führen wir folgende Periode an:

Gruppennummer		I	II	III	IV	V	.....	VIII
Element		Li Na	Be	B	C	N		Ne
Besetzung der Schalen	K	2	2	2	2	2	....	2
	L 11	1	2	2	2	2	....	2
	L 21			1	2	2	....	2
	L 22					1	....	4

Eine Ausnahme von dieser regelmäßigen Besetzung bilden die schon früher erwähnten Einbrüchen. Wir wollen auch hier ein Beispiel anführen:

		M_{11}	M_{21}	M_{22}	M_{32}	M_{33}	M
18	A	2	2	4			
19	K	2	2	4	1		
20	Ca	2	2	4	2		
21	Sc	2	2	4	3		
22	Ti	2	2	4	2	—	2

Wir finden also bei Ti eine Unregelmäßigkeit. Der bis dahin so regelmäßige Ausbau von M_{32} wird unterbrochen, u. im weiteren Verlauf M_{33} entspricht der dem Ausbau von M_{32}. Ein weiterer Einbruchsfall findet sich z. B. auch in der Gruppe der seltenen Erden. Doch sind diese Aufbauverhältnisse noch nicht restlos klargestellt.

Methoden zur Erforschung des Schalenaufbaus.

Wir wollen nun noch ganz kurz die Hilfsmittel, die zur Erforschung des Schalenaufbaus herangezogen werden, erwähnen. Zur Klärung von Stabilitätsfragen einzelner Schalen ist namentlich die Messung von Ionisierungsspannungen geeignet. Auch die Spektroskopie gibt Aufschluß über die Schalenauffüllung. Wir sahen ja, daß eine abgeschlossene Schale ein Spektrum $j=0$ (s) aufspaltet. Endlich

werden noch chemische Lösungen (z.B. Lösungsgase) zur Klärung dieser Frage herangezogen.

Wir wollen damit diesen § schließen u. können nun zum

Zweiter Teil IV: Molekül u. Molekülbildung.

§ 9: Die Bandspektren:

Wie die optischen Spektrallinien für das Atominnere, die Röntgenspektren für ihr Innerstes, so geben uns die Bandenspektren Auskunft über die Molekülkonstitution.

Betrachten wir ein Bandenspektrum, so fällt uns zunächst die ähnlich große Mannigfaltigkeit der Linienzahl. Bei näherem Zusehen bemerken wir jedoch, daß wir es keineswegs mit einer regellosen Zusammenstellung von Linien zu tun haben, sondern daß auch hier gewisse Gesetzmäßigkeiten bestehen, deren Aufstellung u. Deutung um bedeutend schwieriger ist, als bei den Linienspektren.

Das was man als eigentliches Band bezeichnet, ist eine Vielheit von Linien, die sich auf der einen Seite, an dem Bandkante, häufend drängen, während auf der anderen Seite nach einer gewissen Breite die Intensität der Linien nach o sinkt. Die große Linienzahl gibt der Bande das eigentümlich bandartige Aussehen. Bande

Wie man nun bei den Linienspektren die einzelnen Linien zu Serien zusammenfaßt, so ordnet man bei den Bandenspektren die Banden zu Gruppen zusammen. Auch diese Gruppen kann man wieder zusammenfassen u. bezeichnet eine Zusammenfassung von Gruppen als Bandensystem, von denen es jedes Spektrum im allgemeinen mehrere aufweist. Bandengruppen Bandensystem.

Ehe die Vorgänge bei auf der kompliziertesten Struktur der Bandenspektren eingehen. Wir werden diese auch nicht in voller Allgemeinheit behandeln, sondern uns mit der Erörterung der wichtigsten Tatsachen u. einiger daraus folgender Schlüsse begnügen.

Wenn wir die Entstehung der Linien in derselben Weise erklären wie bei den Linienspektren, so hängt die Dichtigkeit der Linien beim Bandenspektrum

durch schließen, daß es sich hier um wenig voneinander unterscheidende Energiewerte des Atoms gibt.

Es ist nun hier besonders nebeneinanderzustellen, in welcher Weise der Atomzustand sich überhaupt ändern kann. Änderungen des Atomzustands.

Betrachten wir z. B. ein Wasserstoffmolekül. Dieses besteht aus 2 Wasserstoffatomen. Für hier einzelnen Atome, so kann nun auch hier eine Änderung

1.) des Elektronenzustands eintreten. Die hier frei werdenden Energien sind, wie wir aus früheren Betrachtungen ja wissen, beträchtlich. Änderungen des Atomzustands dieser Art müssen also ähnliche Verhältnisse ergeben wie früher bei den Leuchtgasen.

Weiter kann eine Änderung des Zustands des Molekülis eintreten durch

2.) Änderung der Kernschwingungen: Diese Schwingungen, die die Kern in Richtung ihrer Verbindungslinie gegeneinander ausführen, stehen mit dem Zustand des Atoms. Sie repräsentieren einen Teil der dem Atom innewohnenden Energie. Solche kann also durch Änderung des Schwingungszustands frei werden u. zur Ausstrahlung einer Wellenstrahlung führen. Der Schwingungsvorgang selbst ist ein periodischer u. deshalb gequantelt.

3.) Das Molekül besitzt ein Rotation. Auch dies ist ein periodischer u. deshalb gequantelter Vorgang. Auch hier können Änderungen eintreten, deren Wirkung der unter 1 u. 2) genannten ähnlich ist.

4.) Könnte man noch an die Translation des Moleküls denken. Diese ist jedoch kein periodischer Vorgang u. daher nicht gequantelt. Wir können hier ganz davon absehen.

Die Reihenfolge 1–3 nach der wir die Zustandsänderungen aufzählten entspricht auch der zustrebenden Energieänderung. Es ist deshalb sehr naheliegend, wenn wir das Entstehen der Bandspektren folgendermaßen erklären: Entstehung d. Bandspektren.

Die geringen Energiedifferenzen 3.) sind die Ursache der Vielheit der Linien eines Bands. Da aber die Linien nun für sich genommen, gleich wegen der geringen Energiedifferenzen weit im Ultraroten liegen würden, so müssen wir noch 1.) u. 2.) heranziehen. Außerdem wird das Entstehen des Spektrums durch Überlagerung an Energiewerten erklärt.

Wir wollen uns nun noch mit der unter 3.) genannten Lagerung beschäftigen. Diese Lagerung besteht in einer Rotation der Linie zwischen gemeinsamem Schwerpunkt. Diese Lagerung ist gepräzediert, d.h. man setzt ihr Trägheitsmoment $= \frac{h}{2\pi} m$, wo m = der Zahl der Zeitabschnitte ist. Machen wir diesen Ansatz z.B. für das Stickstoffmolekül, so ergibt sich

$$J = \omega m r^2 = m_H \omega \frac{l^2}{4} \cdot 2 = m_H \omega \frac{l^2}{2} = \omega \vartheta = \frac{h}{2\pi} m.$$

Die Größen m_H u. l sind aus nebenstehender Fig. zu sehen, ω ist die Winkelgeschwindigkeit, ϑ das Trägheitsmoment des Systems. Daraus ergibt sich nun die kinetische Energie

$$T = \tfrac{1}{2} \vartheta \omega^2 = \frac{1}{2\vartheta} \left(\frac{h}{2\pi} \right)^2 m^2.$$ Nun besteht auch

bei den bandspektren gewisse <u>Auswahlregeln</u>, die nur einen Sprung von m um ± 1 zulassen. Die Energiedifferenz für diesen Fall wollen wir nun berechnen. Es ist:

$$\Delta T = \frac{h^2}{8\pi^2} \left(\frac{(m+1)^2 - m^2}{\vartheta} \right) = \frac{h^2}{8\pi^2} \frac{1}{\vartheta} (2m+1);$$ u. das

ist gleich $h\nu$ zu setzen, also

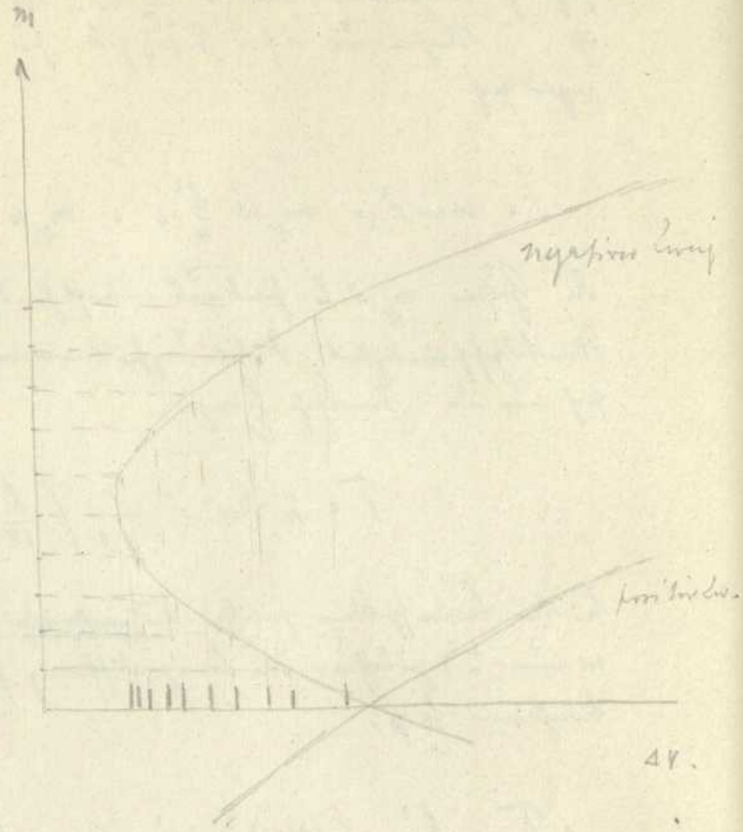
$$\Delta \nu h = \frac{h^2}{8\pi^2} \frac{1}{\vartheta} (2m+1).$$ Die Klammer

bedeutet einfach die Reihe der ungeraden ganzen Zahlen u. wenn man den Ausdruck untersucht, daß die einzelnen Linien eines Bandes in gleichem Abstand aufeinander liegen müßten. Das trifft nun in Wirklichkeit nicht zu u. wir sind das halb gezwungen ~~u. zu~~ unsere Voraussetzungen daher abzuändern, daß wir ϑ nicht mehr als konstante Größe ansehen. Wir müssen also ΔT folgendermaßen berechnen:

$$\Delta T = \frac{h^2}{8\pi^2} \left(\frac{(m+1)^2}{\vartheta} - \frac{m^2}{\vartheta + \delta} \right) = \frac{h^2}{8\pi^2} \cdot \frac{1}{\vartheta} \left(m^2 \frac{\delta}{\vartheta} + 2m + 1 \right).$$

wenn man die Klammer nach einer Taylor'schen Reihe entwickelt. Wir bekommen also jetzt:

$$\Delta \nu h = \frac{h^2}{8\pi^2} \frac{1}{\vartheta} \left(m^2 \frac{\delta}{\vartheta} + 2m + 1 \right).$$ $\Delta \nu$ ist jetzt



Zeit begleitende Faktoren: m: pos. Curve
negat. " " " " negat. " "

nicht mehr konstant.

Tragen wir m u. $\Delta\nu$ graphisch auf, so erhalten wir nebenstehend Fig. Die hier dargestellte Funktion ~~setzt sich aus 2 Funktionen zusammen, einer linearen u. einer periodischen (Sinus)~~ einer Parabel. Wir sehen, wie sich in der Nähe der vertikalen Tangente diese Kurve der Linie zusammendrängt.

Die genaue Untersuchung ergibt 2 Zweige (Zweige) einer positiven u. einer negativen ~~(hier nicht gezeichnet)~~ je nach dem Vorzeichen des Faktors von m. Positiv & neg. Zweig

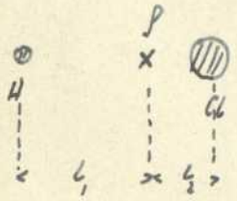
Wir wollen nun das Bandenspektrum noch in anderer Hinsicht auswerten. Setzt man $m = 0$, so erhält man:

$$\Delta\nu_0 = \frac{h^2}{8\pi^2}\,\frac{1}{\vartheta}.$$

Diese Beziehung gestattet uns, wenn $\Delta\nu$ dem Spektrum entnommen ist, ϑ zu berechnen. Für HCl durch findet man z. B. Berechnung v. Trägheitsmomenten.

$$\lambda: \left.\begin{matrix}3{,}415\\3{,}439\end{matrix}\right\} \text{ daraus } \nu = \frac{1}{\lambda}: \left.\begin{matrix}2926{,}01\\2907{,}77\end{matrix}\right\} \text{ also } \Delta\nu = 20{,}24.$$

daraus ergibt sich: $\vartheta = 2{,}69\cdot 10^{-40}$ [gr cm²]. Wir wollen uns dieses Ergebnis noch etwas deutlicher machen. Für S der Schwerpunkt nebenstehend skizzierten HCl-Moleküls, m_H u. m_{Cl} die Massen der Atome, so gilt bei Rotation um den Schwerpunkt



$$m_H l_1 = m_{Cl} l_2. \text{ Ferner}$$

ist $\vartheta = m_H l_1^2 + m_{Cl} l_2^2$,

oder:

$$\vartheta = m_H l_1^2 \left(1 + \frac{m_H}{m_{Cl}}\right)$$

daraus ergibt sich

$$l_1 = \cancel{127}\ 1{,}26\cdot 10^{-8}\ \text{cm} = 1{,}26\ \text{Å}.$$

$$l_2 = 0{,}035\ \text{Å}, \text{ also}$$

$$l_1 + l_2 = 1{,}295\ \text{Å}.$$

Die so erhaltenen Werte stehen in guter Übereinstimmung mit unseren früheren Ergebnissen. Es folgt nun eine kleine Tabelle, die den Wert einiger Trägheitsmomente ergibt:

	$\vartheta \cdot 10^{40}$		$\vartheta \cdot 10^{40}$
HF	1,37	H_2	0,143 - 0,29
HCl	2,64	H_2O	0,94 - 2,5
HBr	3,27	N_2	14,1 - 15,8.

Wir wollen nun noch kurz den Zusammenhang mit der Theorie der spezifischen Wärme kennen. Dieser ist zwar nicht konstant, wie es die Theorie der idealen Gase verlangt, wie folgende Tabelle zeigt: Theorie d. spez. Wärme.

		0°	200°	2000°
C_v pro Mol:	HCl	4,9	5,17	6,22
	H_2	4,75	5,02	6,00.

Nach der klassischen Theorie besteht nun ein enger Zusammenhang zwischen der spezifischen Wärme u. der Zahl der Freiheitsgrade. Über diesen Zusammenhang sei kurz folgendes Ich gesagt: Denken wir uns ein Molekül als vollkommen glatte Kugel vorstellen, (a.) so hat dieses 3 Freiheitsgrade der Translation, die Rotation kann durch Stöße nicht beeinflußt werden.


a.)


b.)


c.)

Im Fall b.) das 2 Moleküle starr miteinander verbunden sind, kommt noch 2 weiterer Freiheitsgrad für die Rotation hinzu, nämlich 2, weil die Rotation um die gemeinsame Achse nicht beeinflußt werden kann.

Im Fall c.) endlich tritt noch ein weiterer (6.) Freiheitsgrad hinzu, wegen der elastischen Kopplung beider Moleküle.

Es ergibt sich nun, daß die pro Freiheitsgrad u. pro Grad Temp. zugeführte Energie, ungefähr 1 cal ist. Die ganze Theorie enthält also einen richtigen Anhalt an c (in Abhängigkeit der Freiheitsgrade).

Es zeigt sich nun, daß bei tiefen Temperaturen in den Absorptionsspektren die Anregungen fehlen. Es fehlt also eine genügende thermische Energie dazu, die Anregungen überhaupt auszulösen. Bei tiefen Temperaturen ist daher die „Leitfähigkeit" gleich Null, bei höheren erhält sie einen Freiheitsgrad mehr. Dies erklärt auch das Abfrieren der spez. Wärme.

Wir schließen nun einige weitere Fragen über Energieverhältnisse u. Aufbau der Moleküle an. Zuerst soll die Theorie der Molekülbildung geschrieben werden. Auch in diesem § werden wir nur die wesentlichsten Punkte herausgreifen.

§ 10: Molekülbildung durch angeregte Atome:

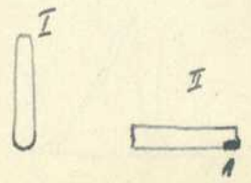
Den Begriff des angeregten Atoms hatten wir schon früher eingeführt u. darunter ein Atom verstanden, das durch irgendwelche Ursachen, etwa Zusammenstoß mit einem Elektron, Energie aufgenommen hatte.

In diesem Zusammenhang müssen wir nun 2 neue Begriffe einführen. Wir müssen nämlich Stöße 1. u. 2. Art unterscheiden.

Stöße 1. Art: Darunter versteht man die Stöße, mit denen wir es bisher fast ausschließlich zu tun hatten. Das getroffene Atom nimmt dabei Energie auf, erlangt also einen größeren Energieinhalt als seinen Normalzustand entspricht, natürlich auf Kosten des stoßenden Teils. Diese Energieaufnahme wird nun im Laufe der Zeit wieder abgegeben u. zeigt, wie unsere früheren Betrachtungen zeigten, in Form von Strahlung, also durch Abgang eines Elektrons. Hier fest nun die eben erwähnte Unterscheidung ein. Stöße 1. Art

Stöße 2. Art: Das angeregte Atom kann seine aufgenommene Energie nämlich auch dadurch wieder verlieren, daß es, ebenfalls durch Zusammenstoß mit Atomen oder Molekülen, Energie an diese abgibt, etwa in Form von kinetischer Energie. Das wesentliche Merkmal dieser Stöße ist, daß sie ohne Aussendung von Strahlung vor sich gehen. Die eben erwähnte Umwandlung in kinetische Energie wird man z. B. durch den dabei auftretenden Temperaturanstieg feststellen können (Verschiebung der Linien nach der Seite der längeren Wellenlängen. Stöße 2. Art.

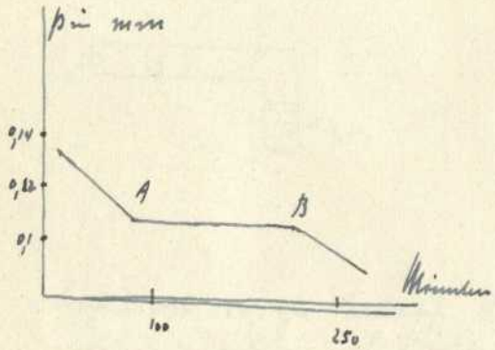
Wir wollen nun eine Arbeit von Franck u. Cario besprechen, die das eben Angeführte sehr schön beweist. (Z. f. Phys. 11, 1922). Sie handelt über die Zerlegung von molekülförmigem Wasserstoff in atomaren Wasserstoff durch Stöße 2. Art. Zerlegung v. molekülförmigem Wasserstoff.



Die Versuchsanordnung ist in sehr schematischer Weise in nebenstehender Figur skizziert. I bedeutet eine Hg-Dampflampe, II ein an diese Lampe heranreichendes Gefäß, das mehr molekülförmigen Wasserstoff etwas Quecksilber

48

Silberdampf entfällt. Bei A befindet sich CuO, das die Sauerstoffe bindet, nicht durch Molekülen, wohl aber durch atomaren Wasserstoff reduziert zu werden. Der Druck in dem Gefäß ist ziemlich niedrig geblieben. Setzt man nun die Quecksilberbrenner in Tätigkeit, so werden die in II befindlichen Hg Atome durch Absorption der Hg Resonanz-Linie (2536,7 Å) angeregt. Beim Zusammenstoß mit den H_2 Molekülen geben sie ihre Energie an diese ab. Die Energie der angeregten Hg-Atome ist nun so groß, daß sie genügt, um die Dissoziation der Wasserstoff-Moleküle herbeizuführen. Das bewirkt dann die Reduktion des in II befindlichen CuO unter Entstehung von Wasserdampf. Wird dieser durch Ausgefrieren entfernt, so ist leicht einzusehen, daß der Druck in II dauernd sinken muß.

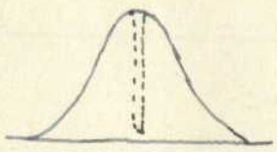


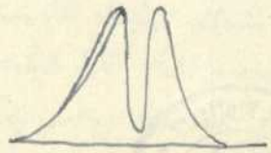
Auch diese Messungen ist nun auch das nebenstehend gezeichnete Diagramm leicht zu verstehen. Es zeigt die Abhängigkeit des Drucks in II von der Versuchsdauer.

Bemerkenswert ist der mittlere waagrechte Teil der Kurve. Bei diesem war die Reinigung der Lampe abgeschlossen, wonach p konstant blieb.

Auf einige besondere Eigentümlichkeiten, die bei diesem Versuch zu Tage treten, sei noch besonders hingewiesen. Das Verhalten der Hg-Atome im Innern der Lampe ist nicht normal. Es wird einerseits die elektrischen Felder der Atome beeinflußt. (Stark-Effekt), andererseits durch die starke Stoßerregung (Doppler-Effekt). Das Ergebnis dieser Einflüsse ist eine Verbreiterung der Linien, wie das die rechte der nebenstehenden Fig. zeigt. Nun sind jedoch an den Stellen der Hg-Lampe normale Atome, die ihrerseits die Resonanzlinie absorbieren, jedoch nur den punktiert angedeuteten Bereich der ganzen Linie. Die Strahlung, die dann noch nach außen dringt besteht also scheinbar aus 2 verschiedenen Wellenlängen, von denen die eine größer, die andere kleiner als die Wellenlänge der Resonanzlinie ist. Diese Erscheinung nennt man die <u>Selbstumkehr</u> der Linie. Aus diesen Wel-

Selbstumkehr einer Linie

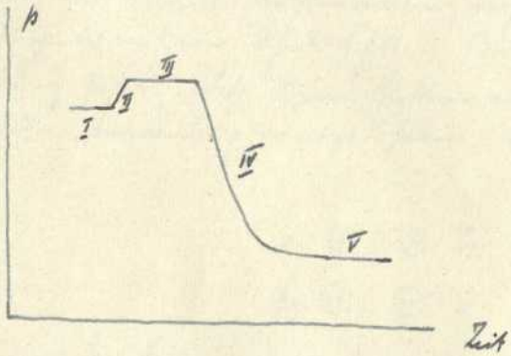




stand abzuhelfen, hat man folgende Beseitigungsmaßregeln zu ergreifen: Man hat die Hg-Lampe fest zu kitten. Damit vermeidet man den Oggle-effekt. Weiter zieht man mit Hilfe eines Magneten die Lichtbogen in der Lampe ganz nahe an die Wand. Man erreicht damit die Absorption des mittleren Teils der Linie an den Wänden.
Solange die Füllung der Lampe fehlt (A - B der Kurve) konnten infolge Leitfähigkeit keine negativen Moleküle im Kathodenraum gebildet werden; daher die Durchlässigkeit.

Ein weiteres Beispiel ist eine Arbeit von Ruchsen (Z. f. Phys.), welche die Synthese von NH_3 aus Stickstoff u. Wasserstoff zum Gegenstand hat. Synthese v. NH_3.

Wir wollen zunächst wieder die Versuchsanordnung skizzieren. In ein Glasgefäß F ist ein Glühdraht K eingeschmolzen, der, wie wir schon früher sahen, Elektronen aussendet, wenn er ins Glühen kommt. Diese Elektronen werden durch ein Gitter G u. Rutherford K liegendes Feld gezwungen, daß ihre kinetische Energie ausreicht, um die Stickstoffmoleküle zu zerlegen. Es ist bekannt, daß N in statu nascendi mit H_2 zu NH_3 zusammentreten kann. Die so entstehenden NH_3 Moleküle werden von einem Gefäß befindlichen Schwefelsäure absorbiert, so daß die Synthese sich in allmählich sinkenden Druck bemerkbar macht.



Wir wollen nun die verschiedenen Stadien des schließlichen Diagramms besprechen. Der 1. horizontale Teil I stellt lediglich die Dichtigkeit des Gefäßes F dar. Nun wird der Glühdraht K geheizt. Die Erhöhung der Temperatur und dieser Grund bewirkt ein anfänglichs Steigen des Drucks (II), der sich alsdann plötzlich einem konstanten Wert nähert (III). Das Einschalten des Drahts allein hatte nicht keine chemische Wirkung. Nun wurde das Feld angelegt, was ein schnelles Einsetzen der Synthese zur Folge hatte, wie der Abfall der Kurve (IV) zeigt. Der Druck nähert sich nun, wenn alles NH_3 gebildet ist, einem konstanten Endwert (V).

In diesem Zusammenhang kann eine allgemeine Bemerkung über Mo-

Molekülbildung durch Überlapp.

Molekülbildung wird erklärt. Wir nehmen z.B. den Fall von ~~HCl~~ H_2 u. Cl. Dies seien zu Anfang im ungebundenen Zustand. Dann ist jedes für sich gequantelt, natürlich auch das möglicherweise entstehende Endprodukt. Dann entspricht für jedes Teil ein ganz bestimmtes Energieinhalt. Es ist dann ein unwahrscheinlich seltener Fall, daß die Summe der Einzelenergien gleich der Energie des Endprodukts wäre. Das wird aber gleichbedeutend mit einem Aufgeben des Energie- u. Impulssatz. Hält man aber an diesen Sätzen fest, so ist durch den Zusammenstoß die Gesamt- u. Impuls des entstehenden Moleküls schon rein mechanisch festgelegt u. das braucht es keine quantenmäßig mögliche Zustand zu sein.

Man stellt deshalb folgende Hypothese auf: Wenn 2 Atome (im vorigen Fall H & Cl) allein zusammentreffen, ist eine Molekülbildung unmöglich. Dies erfolgt erst bei einem sogenannten Überstoß, wenn ein noch ein 3. Atom dazukommt, das die überschüssige Energie aufnimmt.

Damit beschließen wir diesen § u. gehen nun über zu

§ 11: Polarität u. Gestalt der Moleküle:

Polare Verbindungen.

Der Begriff einer polaren Verbindung geht zurück auf Abegg u. wurde für die Physik wieder aufgegriffen von Debye.

Wir betrachten etwa KCl. Das K Atom hat einen abgeschlossenen Außenschalt, mit einem Außenelektron, während das Cl eines zum Abschluß der äußeren Schale fehlt. Wir stellen uns dann die Molekülbildung so vor, daß K ein Elektron an das Cl abgibt, womit beide die stabilste Anordnung erreicht haben. Also ergibt sich

K ⊕ ⊖ Cl Ein weiteres Beispiel ist

Mg ⊕⊕ ⊖⊖ O Hier handelt es sich also

immer um Fälle, wo 1 oder mehrere Elektronen ganz in den Elektronenverband des anderen Atoms eingehen. Es resultieren also 2 in ihrer Zugehörigkeit scharf getrennte Systeme.

Nichtpolare Verbindungen.

Das Gegenstück hierzu sind die nichtpolaren Verbindungen, z.B. Cl_2. In diesem Fall besteht eine allmähliche Übergang der Elektronensysteme des einen Atoms in das des anderen, ohne daß man einen genau fixierten Punkt vor das Eigentumsrecht des einen beginnt u. das des anderen aufhört.

Auf jeden Fall ergibt sich aber eine Verschiebung der Elektronenhülle gegen

die Atome; man spricht dabei von einer Polarisierung. Dies ist für Elemente in den äußeren Gruppen des periodischen Systems nur gestattet, für sich in der Mitte stehen.

Eine solche Verbindung stellt einen sehr starken Dipol dar; u. es fragt sich nun, wie sich dies bemerkbar macht. Um dies zu prüfen, denken wir uns eine Anzahl Dipole in ein elektrisches Feld gebracht. Dann findet eine Umstellung der Dipole statt, die zu einer Schwächung des Feldes in diesem Teil führt, nämlich, je stärker der Dipol ist. Das ist aber genau das, was durch die Dielektrizitätskonstante charakterisiert wird. Man sieht daraus den engen Zusammenhang zwischen Dielektrizitätskonstante u. Molekuldipol.

Denken wir uns nun etwa folgende Anordnung:

$$\overset{-}{F} — \overset{++}{Ca} — \overset{-}{F}$$

, so sieht man, daß das elektrische Moment hier verschwindet. Es kann also keine Eindringung in ein elektrisches Feld nur die schwache Polarisation in Betracht, die das Feld in den einzelnen Gliedern des Dipols hervorruft. Diese fällt nur abhängig von der Feldstärke ins, während die Einstellung der andern Dipole beeinflußbar ist, z. B. durch die Temperatur, was durch das Experiment auch festgestellt ist.

Einen großen Einfluß auf die Polarisation u. damit die Dielektrizitätskonstante hat die Anordnung der einzelnen Atome im Molekül, was folgendes Beispiel zeigt:

Dielektrizitätskonstante v.	Wasser	88	
	Eis	3,8	
Nitromethan	NH_3NO_2	56	
Tetra "	$C(NO_2)_4$	2,1	Hier ist durch symmetrische Anordnung der Atome eine Kompensation der Dipole möglich, was sich in dem großen Unterschied zwischen der Dielektr. Konst. zeigt.

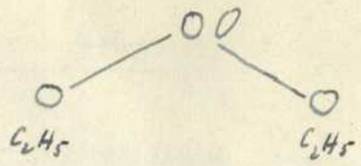
Es folgt nun eine Tabelle von Dipolmomenten, die aus der Temperaturabhängigkeit der Dielektr. Konst. gefunden wurden (Dipolmoment = Ladung × Abstand des Dipols)

CO_2	0,142		H_2O	1,87		
CO	0,118	$\cdot 10^{-18}$	HCl	2,15		$\cdot 10^{-18}$
NH_3	1,53		CH_3OH	1,61	(Methylalkohol)	
SO_2	1,87		C_2H_5OH	1,64	(Äthyl ")	
			$(C_2H_5)_2O$	0,84	(" äther)	

Die Größenordnung ist im folgenden Schritt leicht zu merken:

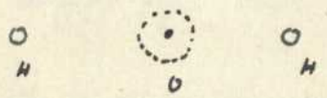
$$4{,}77 \cdot 10^{-10} \text{ (Element. quant.)} \cdot 10^{-8} = \sim 10^{-18}.$$

Der Vergleich zwischen Äthylalkohol u. ~ äther zeigt, daß letzterer nicht symmet. gebaut sein kann, sondern etwa gewinkelt:

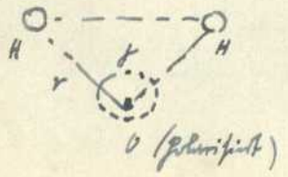


Wir schließen nun noch einen kurzen Abschnitt über die Gestalt der Moleküle bei polarisierbaren Atomen an. (F. Hund Zs f. Phys. 31 1925. 81.) Gestalt d. Moleküle.

Wir betrachten etwa ein H_2O Molekül. In nebenstehender Fig. bedeuten H die beiden Wasserstoffatome, O das zwischen beiden liegende Sauerstoffatom (Kern - Elektronen).



Diese Anordnung ist nun nach Hund keine stabile, weil sich durch mitwirkende Polarisation eine andere, stabile Anordnung der Moleküle herstellen, wie die nächste Skizze zeigt. Die Atome bilden ein gleichschenkliges Δ. Bekannt sind nun die 3 Trägheitsmomente aus den Bandenspektren des Wassers: 3,2 ; 4,25 ; $0{,}98 \cdot 10^{-40}$ gcm² und das elektrische Moment ~ $2 \cdot 10^{-18}$.



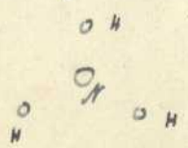
Daraus lassen sich die Abmessungen der Anordnung berechnen. Es ergibt sich nach Hund:

$$r = 1{,}02 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$
$$\gamma = 66^\circ.$$

Für H_2S, das dieselbe Anordnung aufweist ergibt sich:

$$r = 1{,}25 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$
$$\gamma = 62^\circ.$$

Als weiteres Beispiel sei noch NH_3 angefügt:



Das zeigt eine räumliche, symmetrische Anordnung. Abstand N H 1,35 Å, H H 1,4 Å.

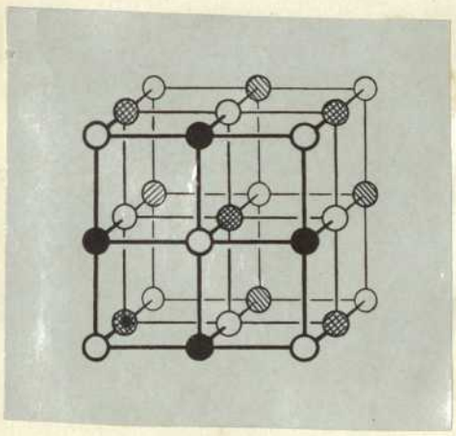
Wir können nun zum

Hauptteil V: Kristallchemie:

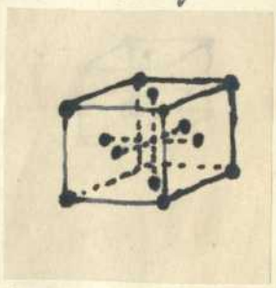
§ 12 u. 13 Gittertypen u. Gitterenergie:

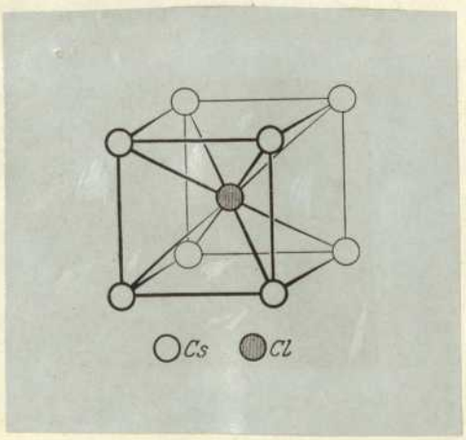
Wir wollen uns in diesem § damit begnügen, einige häufige Gittertypen herauszugreifen. Die Frage, die die Forschung auf diesem noch in Nebel befindlichen Gebiet zu ergründen hat, sind die Kräftegestalten zu ermitteln. Die Entwicklung beginnt mit der Entdeckung Laues, von der wir früher schon gesprochen haben. Aber damals wurde der Begriff des Gitters eingeführt. Man versteht darunter eine regelmäßige Anordnung der Atome in Form eines Gitters, dessen Punkte an den Atomen besetzt sind. Mehr allmählich entwickelten sich dann die verschiedenen Gittertypen, von denen wir jetzt einige charakteristische folgen lassen.

Atomgitter.

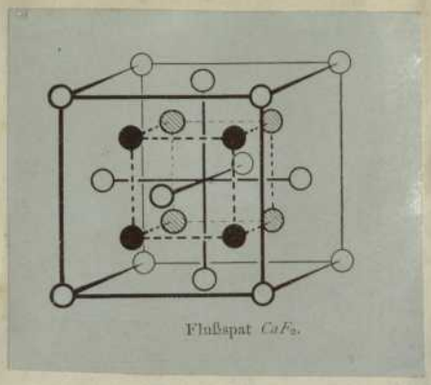


NaCl Durchdringung von 2 flächenzentrierten Gittern. Ein flächenzentriertes Gitter hat die Form:



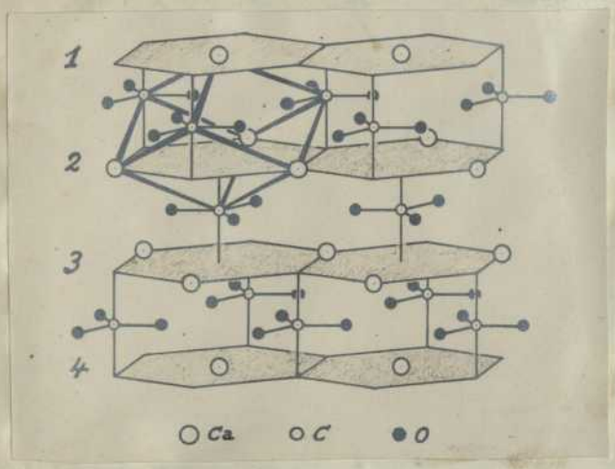


Andere Form für Alkalihalogenide wie NH_4Cl bei Temp.

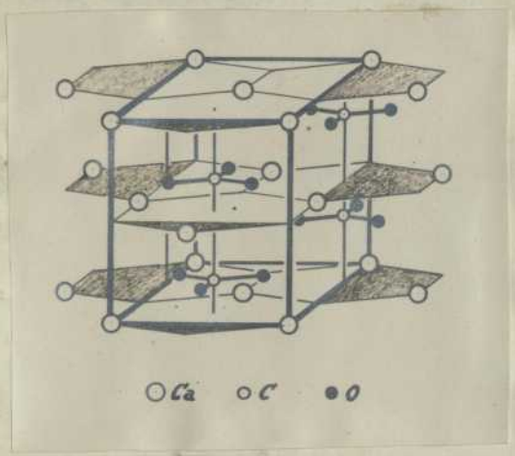


Flußspat CaF_2.

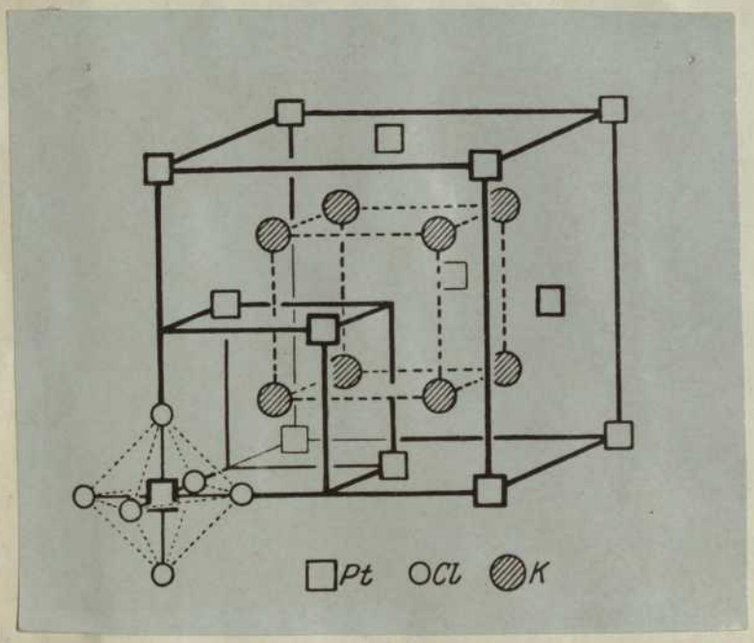
1 flächenzentriertes Gitter : Ca
2 Zwischengitter " " F



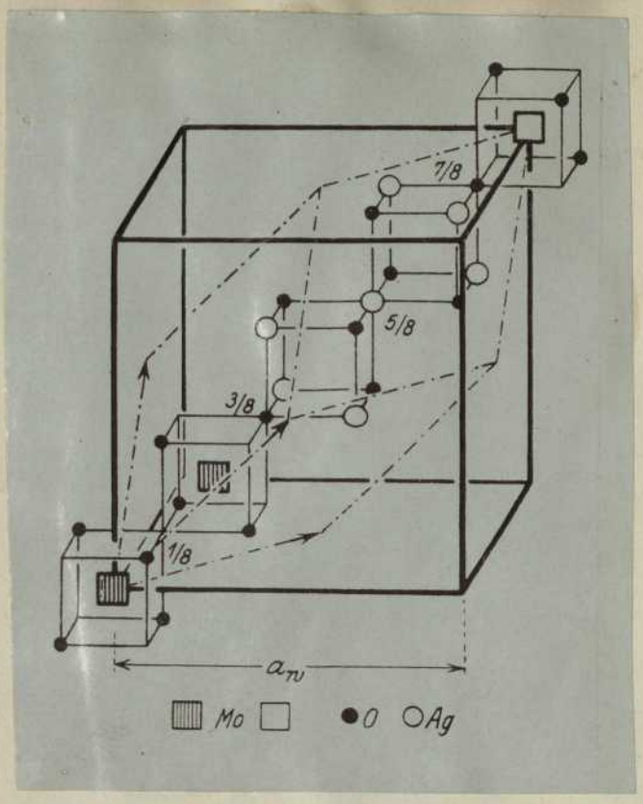
Rhombohedrisches Gitter: Calcit $CaCO_3$



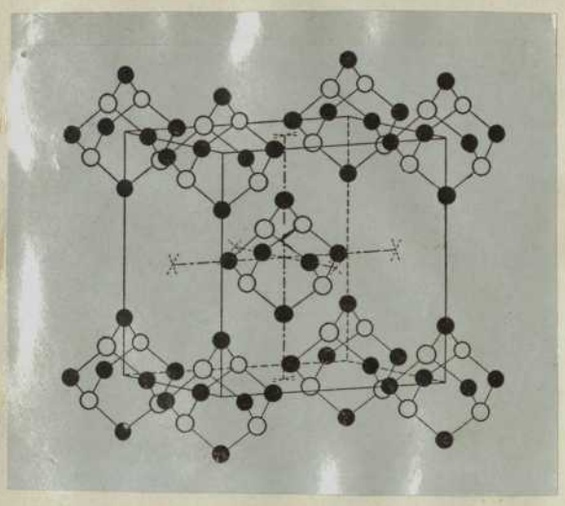
Aragonit: $CaCO_3$ rhomb. Form.



Komplexgitter: K_2PtCl_6.

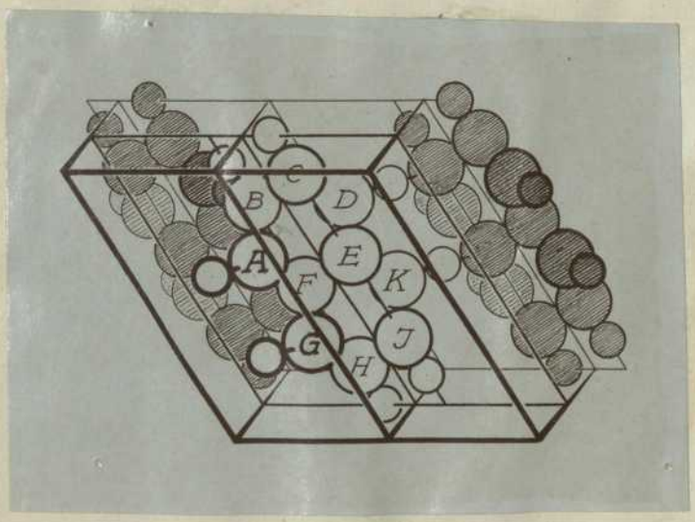


Spinell (Komplexionengitter)



Molekülgitter: Hexamethylentetramin (Urotropin)

Molekülgitter.



Naphtalin

Hauptteil VI: Atomphysik.

Aus unseren früheren Betrachtungen ergibt sich, wie ~~wird~~ wichtig es ist die Ordnungszahl Z eines Atoms neben seinem Atomgewicht einzuführen. Wir sahen die Bedeutung der Ordnungszahl darin, daß sie die Aufladung des betreffenden Atoms oder dessen Elektronenzahl festlegt. Dagegen ist die Frage nach der Bedeutung des Atomgewichts noch ziemlich ungeklärt, u. wir sind genötigt, wenn wir uns nun der Atomstruktur zuwenden, uns vorerst mit Hypothesen zu beschäftigen. Ordnungszahl Z.

Zunächst müssen wir uns der Prout'schen Hypothese zuwenden. Diese nimmt an, daß die Kerne der Atome aus Wasserstoffkernen zusammengesetzt sind. Die nächste Folgerung, nämlich daß die Atomgewichte sich als ganzzahlige Vielfache von 1,008 desselben lassen, scheint nicht erfüllt zu sein. Es hatte den Anschein, als ob damit die Lebensfähigkeit dieser Hypothese von vornherein erwiesen sei. Wir sahen sie jedoch trotzdem der Wirklichkeit treu, werden wir später sehen. Prout'sche Hypothese.

Wir kennen nun Vorgänge, die uns direkt Einblicken in die Atome in die Hand geben. So sind dies die α- u. β Strahl-Umwandlungen, wie sie in der Radioaktivität vorkommen. An sie knüpfen sich die radioaktiven Verschiebungssätze an, die von Fajans u. Soddy gefunden wurden. Sie lauten: Radioakt. Umwandl. radioakt. Verschiebungssätze

Bei Aussendung von α Strahlen entsteht ein neues Element dessen Ordnungszahl 2 um 2 u. dessen Atomgewicht um 4 Einheiten abgenommen haben.

Bei Aussendung von β Strahlen entsteht ein neues Element, dessen Ordnungszahl um 1 zugenommen hat bei unverändertem Atomgewicht.

Die Tatsache, daß ein neues Element entsteht, macht es uns zur Gewißheit, daß die He ~~Kerne~~ (bei α Strahlen) u. die Elektronen (bei β Strahlung) den Kern entstammen. Wir finden so auch die Strahlen als unmittelbaren Ausdruck der Kerne He Atome u. Elektronen. Wie wir uns unter diesen Umständen den Kernaufbau zu denken haben, werden wir nachher noch besprechen.

Wir wollen uns zuerst noch einmal der Frage des Atomgewichts zu-

Isotope

wurde. Dies hat durch die Entdeckung von Isotopen eine ganz entscheidende Wendung erfahren. Isotope sind nämlich, daß die Nichtganzzahligkeit der Atome nur scheinbar ist ~~zu~~ daß. In sehr vielen Fällen setzt sich nämlich ein Element aus einer mehr oder weniger großen Anzahl von chemisch gleichartigen Stoffen zusammen, deren einziger Unterschied in einer Verschiedenheit ihres Atomgewichts besteht. Das Atomgewicht der Mischung ist dann ein Mittelwert, der von den Einzelatomgewichten und dem Mischungsverhältnis abhängt. Diese Eigenschaft bezeichnet man als Isotopie. Daß sich trotzdem stets gleiche Mittelwerte des Atomgewichts ergeben ist nur so verständlich, daß schon sehr frühzeitig eine Durchmischung bis in die kleinsten Teile eingetreten hat.

Die ganze Betrachtung zeigt übrigens auch deutlich, wie wenig Bedeutung dem Atomgewicht (gegenüber Z) beizumessen ist.

Als Beispiel führen wir Cl an. Cl (35,46) setzt sich zusammen aus Cl (35) u. Cl (37), wobei ersteres bedeutend überwiegt. Der Apparat mit dem Ersteren arbeitet, ist ein sogenannter Massenspektrograph, der auch das Mischungsverhältnis mit Hilfe der auftretenden Intensitäten zu bestimmen gestattet.

Besonders bemerkenswert ist der Umstand, daß die Einzelatomgewichte fast durchweg ganzzahlig sind.

Wir wollen nun noch einige Methoden zur Bestimmung von Isotopen erwähnen. Geeignet sind natürlich von vornherein alle Methoden, die auf den Unterschied der Zweitstimmen u. Zweitstoffe beruhen; dies ist z. B. der Fall bei der Diffusion durch Membranen.

Auch spektroskopisch kann der Nachweis der Isotopie geliefert werden. Man findet z. B. bei genauer Betrachtung, daß die Wasserstofflinien im Wasserstoffspektrum doppelt sind, was man sich so erklären kann, daß einmal

o- - - - - - o das andere Mal o- - - - - - o für die Entstehung
H H_{35} H H_{37}

der Linie gegenüber gelegt werden muß.

Wir wollen uns nun etwas näher mit den Kernaufbau beschäftigen, oder wenigstens einen Einblick zu liefern. Wir bemerken, daß mit dem Auffinden von Isotopen die Prout'sche Hypothese wieder an Bedeutung gewonnen hat. Eine beherrschende Stellung nimmt sie aber erst ein, wenn es gelingt, den Aufbau des He-Atomkerns aus H Kernen zu

Kernaufbau

erklären. Es scheint auch den ersten Blick nicht möglich zu sein, denn wenn wir 4 H Kerne zu einem He Kern zusammensetzen, so erhalten wir als Atomgewicht 4,032. Das He Atom muß also einen Massendefekt von $0{,}032 \cdot 1{,}6 \cdot 10^{-24}$ g auf. Diese Widersprüche werden durch die Relativitätstheorie gelöst. Nach ihr entspricht einer Energieänderung ΔE eine Massenänderung $\frac{\Delta E}{c^2}$; wir können also den Massendefekt auffassen als verursacht durch Energieabgabe bei der Bildung des He Atoms. („Bildungswärme"). Diese ist in diesem Fall: Massendefekt u. Relativ. Theorie.

$$c^2 \cdot 0{,}032 \cdot 1{,}6 \cdot 10^{-24} \text{ erg}.$$

Wir können nun ungefähr ausrechnen mit welcher Spannung ein Elektron beschleunigt werden muß, damit es den Kern zu sprengen vermag. Es muß dann offenbar $eV =$ dem obigen ΔE sein. Dies liefert ungefähr

$$3 \cdot 10^7 \text{ Volt}.$$

Mit unsern zur Verfügung stehenden Spannungen ist es also nicht möglich, den He Kern zu zertrümmern. Doch gibt es immerhin ~~möglich~~ andere Fälle, in denen dies möglich ist. Z.B. gelang es Rutherford Wasserstoffkerne zu zertrümmern unter gleichzeitiger Trennung von Wasserstoffkernen, was ein wichtiger Stützpunkt für die Prout'sche Hypothese ist. Doch scheint sich zu ergeben, daß Atome vom Atomgewicht $4n$ ($n = 1, 2, 3 \ldots$) nicht zu zertrümmern sind, was für einen Aufbau aus He Kernen spricht. Zertrümmerung v. H- Kernen.

Es sei nun noch kurz der Einbau von Elektronen erwähnt. Wir können allgemein schreiben: Ist Z die Ordnungszahl, A das Atomkerngewicht, so ist Kernelektronen.

$$n = A - Z$$

die Anzahl der im Kern befindlichen Elektronen. Denn A bezeichnet die Zahl der positiven H Kerne, Z die Zahl der nach außen wirksamen Ladungseinheiten. Daraus ergibt sich ferner weiterhin die Bedeutung für n. Betrachten wir z.B. einen He Kern. $A = 4$ $Z = 2$, also $n = 2$. Ähnlich ist es bei den andern Elementen. Von diesen Kernelektronen sind nun fest nicht in He Kern eingebaut, die sich zu stetig aus ihnen bilden in den Kernen befinden. Bei den Elementen vom Typ $A = 4n$, $Z = 2n$ doch nun sogar annehmen, daß sämtliche Kernelektronen in He Kern eingebaut sind. Mit

diesen Betrachtungen wollen wir uns hier begnügen. Wir schließen damit unser Programm, das uns mit einem Geist der modernen Physik bekannt gemacht hat, das, obwohl er allen mit keinem der andern Gleich vergleichbar, diesen doch an Klarheit u. Gründlichkeit in keiner Weise nachsteht u. dem menschlichen Geiste noch viele Rätsel zu lösen vermag.


cm 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13
Colour & Grey Control Chart
Blue
Cyan
Green
Yellow
Red
Magenta
White
Grey 1
Grey 2
Grey 3
Grey 4
Black
Part Code #571
Batch #USFA1803
DANES PICTA