Bemerkungen zu den räumlichen Atommodellen.

Von Adolf Smekal.

Mit einer Abbildung.

(Eingegangen am 9. März 1920.)

§ 1. Die Annahme, daß die Elektronen den positiven Atomkern in rotierenden „Ring“ umgeben, findet sich bereits in den ersten Arbeiten über das Rutherford-Bohrsche Atommodell. Trotzdem die Stabilitätsuntersuchungen von Nicholson, Bohr und Föppl¹⁾ ein der allgemeinen Durchführbarkeit dieser Vorstellungen nicht gerade günstiges Ergebnis hatten, wurden diese Bedenken in der Folge gänzlich ignoriert; der Hinweis auf das damals noch als gut gesichert geltende H_2 -Molekülmodell schien dieses Vorgehen einigermaßen zu stützen. Mit den Versuchen, eine quantitativ brauchbare Modelltheorie der Röntgenlinienspektren zu schaffen, wurden die „Elektronenringe“, wie es schien, endgültig zur Realität erhoben.²⁾ Am weitesten ist in dieser Hinsicht Vegard gegangen, der für die einzelnen Elektronen-„ringe“ sogar ganz bestimmte Besetzungszahlen angeben zu können glaubte.

Die Untersuchungen von Born und Landé³⁾ über die Kompressibilität einiger kubischer Kristalle haben dann aber für gewisse einwertige Ionen den bündigen Beweis der Nichtexistenz von Elektronen-„ringen“ erbracht; zu ähnlichen Resultaten kommt man auch auf Grund früherer strukturtheoretischer Überlegungen von Johnsen⁴⁾. Für die paramagnetischen Elemente wäre aber immerhin noch die Existenz von Elektronenringen denkbar gewesen⁴⁾. Ein Nachweis der naheliegenden Annahme, daß die Nichtexistenz vollbesetzter Elektronenringe sich auf alle Elemente des periodischen Systems erstreckt, konnte beim derzeitigen Stande unserer Kenntnisse nur im Gebiete der Röntgenspektren erwartet werden. Auf Grund einer Schlußweise,

¹⁾ J. W. Nicholson, Monthly Notices of Roy. Astr. Soc. **72**, 682 ff., 1912; Phil. Mag. (6) **27**, 541, 1914; Nature **98**, 268, 1914; N. Bohr, Phil. Mag. (6) **26**, 477, 1918; L. Föppl, Phys. ZS. **15**, 707, 1914.

²⁾ M. Born u. A. Landé, Verh. d. D. Phys. Ges. **20**, 210, 1918.

³⁾ A. Johnsen, Phys. ZS. **16**, 269, 1915. Vgl. auch eine demnächst in der Phys. ZS. erscheinende Arbeit von H. Thirring, von der der Verf. durch einen Kolloquiumvortrag und freundliche persönliche Mitteilungen ihres Autors Kenntnis hat. Das Gewicht dieser Gründe ist jedoch ein geringeres, weil Kristallsymmetrie eine dynamisch-statistische Erscheinung ist (s. u.).

⁴⁾ St. Meyer, Mitt. Radium-Inst. Nr. 77, Wien. Ber. **124** [2 a], 187, 1915; Elster-Geitel-Festschrift, Braunschweig 1915, S. 146.

die F. Reiche und der Verf.¹⁾ schon früher teils zum gleichen Zwecke angewendet hatten, ist dieser allgemeine Nachweis dem letzteren in der Tat unter Voraussetzung rein Coulombscher Wechselwirkungskräfte zwischen Elektronenhülle und Atomkern, sowie exakter Gültigkeit der Bohrschen Frequenzbedingung gelungen²⁾).

§ 2. Als nächst einfacheres Bild für die Anordnung der Elektronen im Atom kommt nun eine schalenförmige Struktur der Elektronenhülle in Betracht, wie sie von Kossel in seiner bekannten Arbeit über Molekülbildung schon früher mehr oder minder deutlich benutzt worden ist. Bei punktförmig wirkendem Kern kann eine geeignet dimensionierte Elektronenkugelschale das mittlere Verhalten einer irgendwie nach Quantengesetzen pulsierenden radialsymmetrischen Elektronenkonfiguration in erster Annäherung wiedergeben. Wenn man sich nun fragt, wieso es kommt, daß sich die in mancher Hinsicht bequemere Elektronenringvorstellung nicht realisiert gezeigt hat, so wird man auf die ehemals vernachlässigten Stabilitätsfragen zurückgeführt. Es ist darum gewiß bemerkenswert, daß man an Hand der Atomvoluminakurve die Wirksamkeit der mechanischen Stabilitätsprinzipien zu erkennen vermag und daß der Verlauf dieser Kurve mit Hilfe obigen Schalenmodells in den beiden kleinen Perioden sogar in einigen Einzelheiten an der dazu konstruierten Kurve der „Atomgrößen“ wiedergefunden werden kann, trotzdem ein eingehender Vergleich zwischen beiden Kurven ohne nähere Diskussion des der ersteren zugrunde liegenden experimentellen Materials naturgemäß kaum möglich ist³⁾.

Die aus H und He gebildete Vorperiode des periodischen Systems der Elemente äußert sich in der Kurve der Atomvolumina durch eine steile Erhebung, die ohne weiteres in dem von Landé⁴⁾ gut bestätigten Heliummodell ihre Erklärung findet. Hier folgt direkt aus

¹⁾ F. Reiche u. A. Smekal, Ann. d. Phys. (4) 57, 124, 1918.

²⁾ A. Smekal, Wien. Ber. 128 [2a], 639, 1919. Nachtrag hierzu am gleichen Orte im Erscheinen begriffen. Vgl. auch eine demnächst an anderer Stelle herauskommende zusammenfassende Darstellung.

³⁾ Historisch sei bemerkt, daß St. Meyer als erster einen derartigen Vergleich auf Grund der Bohrschen Elektronenringvorstellung zu ziehen bemüht war, vgl. Mitt. Radium-Inst. Nr. 78, Wien. Ber. 124 [2a], 249, 1915; Elster-Geitel-Festschrift, I. c. Dann folgten: A. Sommerfeld, Zu Max Plancks sechzigstem Geburtstag, Karlsruhe 1918, S. 16; W. Kossel; H. Baerwald, Die Naturwissenschaften 7, 694, 1919.

⁴⁾ A. Landé, Phys. ZS. 20, 228, 1919. Der sich aus den Messungen der Ionisierungsspannung des He von J. Franck und P. Knipping, Phys. ZS. 20, 481, 1919 ergebende Widerspruch harrt allerdings noch der Aufklärung. Diese Aufklärung ist inzwischen erfolgt; vgl. J. Franck und F. Reiche, ZS. f. Phys. 1, 154–160, 1920 (Anmerkung bei der Korrektur).

Stabilitätsgründen, daß die beiden Elektronen im normalen Heliumatom zwei verschiedene einquantige Bahnen beschreiben und so zu einer beträchtlicheren „Atomgröße“ Anlaß geben, als nach dem bekannten Bohrschen Heliummodell zu erwarten gewesen wäre. Den nun folgenden Abfall der Atomvoluminakurve in der ersten Hälfte der ersten kleinen Periode hat Sommerfeld¹⁾ bereits quantitativ zu erklären versucht. Es kommt hier bei Li, Be, B zur Bildung eines äußeren Valenzelektronen„ringes“ von 1, 2, 3 Elektronen, also einer stabilen Konfiguration im Sinne der Bohrschen Stabilitätsdefinition²⁾,

die eine bezüglich der Quantentheorie sinngemäße, wenn auch etwas zu enge Einschränkung der klassisch-mechanischen Stabilitätskriterien darstellt³⁾. Verwunderlich bleibt vorerst nur, warum es vom Li angefangen zur Bildung eines inneren Elektronen„ringes“ von nur zwei Elektronen kommen soll, während doch z.B. ein stabiler, allerdings äußerer Ring von drei Elektronen abgesehen von B auch bei einer Anzahl weiterer, der dritten Gruppe angehöriger Elemente durch den Abfall der Atomvoluminakurve und chemische Gründe als sicher-

¹⁾ A. Sommerfeld, l. c.

²⁾ N. Bohr, l. c.

³⁾ Vgl. die folgenden Ausführungen über die Elektronenkonfiguration des C-Atoms.

gestellt gelten kann¹⁾. Vielleicht ist diese Eigentümlichkeit durch die Kernstruktur bedingt, oder auf einen ähnlichen Stabilitätseffekt zurückzuführen, wie er beim He erwähnt worden ist. Da komplanare Ringe nach Nicholson²⁾ instabil sind, muß man hier, insbesondere nach Sommerfeld³⁾, zueinander senkrechte Ringebenen annehmen. Der Umstand, daß die Valenzelektronen hier ebenso, wie die beiden kernnahen Elektronen einquantige Bahnen beschreiben, erklärt die relativ großen Abweichungen der Atomvoluminaverhältnisse von Be und B zu Li, die Sommerfeld gegenüber den entsprechenden Verhältnissen der Atomgrößen gefunden hat, welche unter der Voraussetzung berechnet werden, daß der Kern und die beiden inneren Elektronen durch eine punktförmige Ladung ersetzt werden können.

Mit dem Kohlenstoff, $z = 6$, beginnt der Wiederanstieg der Atomvoluminakurve, sofern man das für den Graphit resultierende Atomvolumen verwendet. Der Diamantwert ergäbe zwar noch eine weitere Senkung, aber die Sommerfeldsche Annahme, daß hier noch ein ungeteilter äußerer Ring von vier Elektronen bestünde, wird durch die bekannte Struktur des Diamantgitters auf alle Fälle widerlegt⁴⁾. Für einen punktförmigen Zentralkern wäre zwar nach Bohr-Föppl noch ein Ring von vier oder fünf Elektronen stabil, wegen der beiden inneren Elektronen ist aber diese Voraussetzung keineswegs realisiert, so daß die Stabilitätsgrenze schon bei einer geringeren Elektronenanzahl erreicht werden muß. Vor allem ist hier aber zu bemerken, daß Bohr und Föppl bei ihren Stabilitätsbetrachtungen nur wenig von der stationären Ringbahn abweichende Bahnen vor Augen haben. Dieser Vorgang widerspricht in gewissem Sinne einer konsequenten Durchführung der ersten Planckschen Theorie, nach der überhaupt nur Quantenbahnen existieren können. Prinzipiell wäre es also befriedigender, nur gequantelte Lösungen des 5-Körperproblems, Kern + 4 Elektronen (beim C-Atom käme noch der Einfluß der beiden kernnahen Elektronen hinzu), miteinander zu vergleichen

¹⁾ Daß das Li-Ion keine räumliche (kubische) Elektronenkonfiguration, also höchstens drei Elektronen (siehe weiter unten) besitzen kann, geht aus thermochemischen Rechnungen von M. Born, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 13, 1919 hervor. Die Röntgenspektren ergeben vom Na her extrapoliert gerade drei Elektronen, während man sonst, wie auch oben geschehen und wie P. Debye und P. Scherrer, Phys. ZS. **19**, 474, 1918, auf experimentellem Wege bewiesen haben, zwei Elektronen für das Li-Ion anzunehmen hat. Der Verf. behält sich vor, die Frage der Realität dieser drei Elektronen in anderem Zusammenhange ausführlichst zu diskutieren.

²⁾ J. W. Nicholson, Phil. Mag. (6) **27**, 541, 1914; Nature **93**, 268, 1914.

³⁾ A. Sommerfeld, Phys. ZS. **19**, 297, 1918.

⁴⁾ H. Thirring, l. c.

und die energieärmste Lösung darunter als die stabilste zu bezeichnen. Diesen Vorgang haben wir schon beim He-Atom bestätigt und somit gerechtfertigt gesehen. Zweifellos ist der 4-Elektronenring eine mögliche Lösung des 5-Körperproblems — mechanisch bei festgehaltenem Impulsmoment sogar eine Lösung, deren Energie, wie Bohr und Föppl zeigen, einen stationären Wert besitzt, wobei freilich die Frage offen bleibt, ob es sich um ein absolutes Minimum handelt oder nicht. Die Unbekanntschaft mit den allgemeinen räumlichen Lösungen macht derzeit eine Bestimmung der „stabilsten“ Lösung unmöglich. Indessen hat Herr Landé schon partikuläre Lösungen gefunden, die „stabiler“ sind als die Ringanordnung¹⁾, womit sich eine Bestätigung des oben erwähnten, aus dem Diamantgitter gezogenen Schlusses ergibt. Die Existenz solcher Lösungen läßt sich übrigens schon mit Hilfe des „Schalenmodells“ vermuten, das überhaupt erst von vier Elektronen an einen Sinn besitzt. Für einen 4-Elektronenring um die Kernladung ze vom Radius 1 ergibt sich eine Zentralkraft von $(z - 0,9571)e^2$ pro Elektron, für ein der Einheitskugel eingeschriebenes Elektronentetraeder hingegen von $(z - 0,9186)e^2$. Nun ist beim Bohrmodell (freilich mit einer gewissen Einschränkung) das negative doppelte Zeitmittel der kinetischen Energie gleich dem Zeitmittel der potentiellen Energie, somit sind die Größen $z - 0,9571$ bzw. $z - 0,9186$, abgesehen von der Wirkung der Elektronen untereinander, ein Maß für den Energieinhalt des ebenen bzw. des räumlichen Modells, vorausgesetzt, daß wir das letztere wirklich durch das Schalenmodell approximieren können. Die größere Stabilität ergibt sich also bei gleichen Radien in Anbetracht der größeren Abstände der Elektronen untereinander bei dem letzteren eindeutig für das räumliche Modell. Vergleicht man die Symmetrien des Diamant- und Graphitgitters, so muß man dem aus ersterem abgeleiteten Atomvolumen für C den Vorzug geben. Nach den schon mehrfach zitierten Sommerfeldschen Betrachtungen²⁾ spricht dieses für ein kleineres Atomvolumen als man nach der für den Elektronenring berechneten „Atomgröße“ erwarten sollte. Für einen kleineren Radius ist aber das Schalenmodell, wie man leicht einsieht, a fortiori stabiler als der Elektronenring.

Mit diesem Übergang von ebenen zu räumlichen Konfigurationen der äußeren Elektronen beim C ändert sich der Verlauf der Atomvoluminakurve vollständig; gerade in dieser Umkehr zum Wieder-

¹⁾ A. Landé, Verh. d. D. Phys. Ges. 21, 2, 644, 653, 1919.

²⁾ Planck-Ansprache, l. c.

anstieg offenbart sich also die Wirksamkeit der quantenmechanischen Stabilitätsbedingungen. Mit ebenen Elektronenringen kann man diese Änderung des Kurvenverlaufes nur durch die namentlich beim Edelgas den chemischen Tatsachen völlig widersprechende Annahme von Ringteilungen erklären. Nach Sommerfeld müßten sich die 7 äußeren Elektronen des F' in einem Ringe von 6 Elektronen und einem weiter außen kreisenden Elektron anordnen, beim Ne muß sogar ein 7-Elektronenring angenommen werden; diese Ringe wären aber, wenn man noch dazu alles innerhalb derselben Befindliche durch eine punktförmige Ladung ersetzen könnte, selbst nach Bohr-Föppel instabil.

Die gegenwärtig herrschende Unkenntnis über die räumlichen Quantenbahnen der äußeren Elektronen vom C bis Ne, schließt eine zahlenmäßige Verfolgung des Wiederanstiegs der Atomvoluminakurve naturgemäß aus. Insbesondere die Unbekanntschaft mit den im räumlichen Modell auftretenden Fliehkräften verhindert uns, das durch die Zunahme der Elektronenanzahl wachsende Expansionsbestreben der äußeren Elektronenkonfiguration gegen die Wirkung der wachsenden „effektiven“ Kernladungszahl derselben abzuwägen. Eine offene Frage ist auch, wie sich der Übergang dieser Elektronenkonfiguration zu der „ L -Schale“ des Natriums vollzieht, deren „Zweiquantigkeit“ durch die photographische Fixierung von K_α hier bereits feststeht. Man muß in Anbetracht der großen Zunahme des Atomvolumens gegen das Ne zu und gewisser spektraler Eigentümlichkeiten vielleicht schon vor dem Na mit dem Auftreten zweiquantiger Bahnen im normalen Atomzustande rechnen.

Bleibt man beim einfachen Schalenmodell, so kann man trotzdem wieder eine an der Atomvoluminakurve prüfbare Aussage machen. 4, 6 bzw. 8 äußere Elektronen lassen sich auf einer Kugeloberfläche in einer Gleichgewichtslage unterbringen, bei 5 und 7 Elektronen könnte man sich hingegen bloß durch eine gleichmäßige Belegung einer Kugelfläche mit den Ladungen $5e$ und $7e$ helfen. Man wird vermuten dürfen, daß eine äußere Konfiguration von 5 (N) bzw. 7 (F') Elektronen relativ zu den Nachbar-elementen ein größeres Volumen einnehmen wird. Tatsächlich fällt das Atomvolumen des N aus der glatten Kurve völlig heraus, bei $z = 9$ ergibt sich, wenn man die Kurve durch das Atomvolumen von F' zieht, ein nach oben konvexer Kurvenbogen, im Widerspruch zu den entsprechenden Wiederholungen dieser Stelle bei den übrigen Maximis. Bemerkenswert ist, daß diese Anomalie beim F' wesentlich geringer ist als beim N ¹⁾.

¹⁾ Die erwähnte Sonderstellung von N läßt sich auch mit einer chemischen Tatsache belegen. N ist in der ersten kleinen Periode das schwerste Element,

Geht man über die „kubische“ Anordnung von acht äußeren Elektronen beim Ne hinaus, so würde sich für eine ganze Anzahl von Schritten keine stabile Anordnung der Elektronen auf einer Kugelfläche ergeben. Diese Tatsache markiert den Beginn der zweiten kleinen Periode. Der Abfall der Atomvoluminakurve vom Na zum Al wird diesmal durch die Sommerfeldsche Theorie ausgezeichnet wiedergegeben, weil die „kubische“ „*L*-Schale“ die von der strengen Radialsymmetrie abweichende Wirkung des „*K*-Ringes“ offenbar so gut abschirmt, daß sich der äußere Valenzelektronenring in einem genügend radial symmetrischen Zentralfelde bewegt. Erst bei stärkerer Kontraktion des Ringes würde sich die Wirkung der *L*-Schale fühlbar machen. Beim Si beginnt aber schon — aus den gleichen Gründen wie in der vorangehenden Periode — mit einer räumlichen Anordnung der Valenzelektronen der zweite Wiederanstieg der Kurve, die beim *P* eine dem *N* in der ersten Periode — ebenfalls aus den gleichen Gründen wie dort — entsprechende Anomalie zeigt. Die beim Cl zu erwartende, viel geringfügigere Abweichung vom glatten Kurvenverlaufe, dürfte entweder fast unmerklich sein, oder durch Fehler in der Größe des Nachbarpunktes *A* verdeckt werden.

Über die großen Perioden läßt sich naturgemäß ohne nähere Kenntnisse über das Atommodell nicht viel aussagen. Auffallend ist jedenfalls, daß der Absturz der Atomvoluminakurve vom *K* zum *V* bzw. vom Rb zum Nb, jedesmal über fünf Elemente zu einer Diskontinuität im Kurvenverlaufe führt. Man könnte versucht sein, hier etwa an stabile 4- oder 5-Elektronenringe nach Bohr-Föppl zu denken. Wären diese wirklich realisiert, so müßten auf Grund der früheren Erfahrungen die Verhältnisse der Atomvolumina etwa je zweier aufeinanderfolgender Elemente bis zur fünften Gruppe einschließlich gleich sein den theoretisch für Elektronenringe vorausgerechneten „Atomgrößen“verhältnissen. Das ist aber nicht der Fall. Die Verhältnisse der Atomvolumina von Ca zu K und Rb zu Y stimmen ausgezeichnet mit der Theorie — die Nichtübereinstimmung für Rb zu Sr beruht vielleicht auf Fehlern im Atomvolumen des Sr —, von der vierten Gruppe an zeigen die Sommerfeldschen Zahlen aber schon große Abweichungen. Auch hier sprechen die Atomvolumina also höchstens für 3-Elektronenringe, so wie in den kleinen Perioden.

---

das alle seine Valenzelektronen hergeben kann. *O* und *F* ziehen nur Elektronen an sich. Anders ist es jedoch in der zweiten kleinen Periode. — Auch ist von den Chemikern bereits mehrfach die Ungleichwertigkeit der Stickstoffvalenzen festgestellt worden (vgl. ferner die Rolle der NH_4 -Gruppe usw.).

Die übrigen Unstetigkeiten der Kurve bei As, Sn und Pb befinden sich in einem Gebiete, in dem unbedingt bereits mit räumlichen Konfigurationen der äußeren Elektronen gerechnet werden muß; bei dem noch sehr ungeklärten Bau der großen Perioden ist eine zutreffende Deutung derselben gegenwärtig leider kaum zu erhoffen.

§ 3. Über Anregung von Born hat Landé¹⁾ gewisse Lösungen des elektrostatischen n -Körperproblems von regulärer Symmetrie aufgesucht und für die räumlichen („kubischen“) Atommodelle in Vorschlag gebracht. Das Hauptargument für derart aufgebaute Atome bzw. Ionen scheint das Vorkommen der letzteren in regulären Kristallgittern zu sein. Eine große Schwierigkeit für diese Modelle liegt aber darin, daß sie einer bestimmten Orientierung nach einem vorgegebenen rechtwinkligen Koordinatensystem bedürfen. Die Ebene des stets innerhalb einer solchen räumlichen Elektronenkonfiguration vorhandenen „ K -Ringes“ gibt zwar eine ausgezeichnete, räumlich unveränderliche Richtung an. Die Rückwirkung dieses Ringes auf die umgebende „ L -Schale“ scheint zwar keineswegs vernachlässigt werden zu dürfen, wie man an dem quantitativ verschiedenen Anstieg der Atomvolumenkurve in den beiden kleinen Perioden erhärtet glauben könnte. Aber auch abgesehen davon bliebe noch immer die Lage des Achsensystems in der K -Ringebene unbestimmt. Man kommt so — namentlich beim freien Atom — zu der Möglichkeit einer Rotation der L -Schale um eine Achse, die ihrerseits wieder sogar eine Präzessionsbewegung um eine zur K -Ringebene senkrechte Richtung ausführen könnte; streng genommen würde dann eigentlich auch der K -Ring mitgenommen werden. Daß das Modell dann nicht mehr regulär symmetrisch ist, was übrigens auch schon durch die bloße Anwesenheit eines festgehaltenen K -Ringes der Fall ist, liegt auf der Hand. Mit Bezugnahme auf das oben erwähnte Hauptargument zugunsten der Modelle fragt es sich aber sehr, ob man darauf überhaupt bestehen muß. Das Kristallgitter „schwingt“ ja durch seine Wärmebewegung, sonst wäre es überhaupt nicht stabil; Kristallsymmetrie ist also eine „dynamische“ Erscheinung, wie sich Johnsen ausdrückt, vielleicht kann man sie noch prägnanter als „statistische“ Erscheinung bezeichnen²⁾. Die mittlere, also die „statistische“ Symmetrie eines Ions wird neben seinem Bau auch durch seine Bewegung im Gitter

¹⁾ A. Landé, l. c.

²⁾ Soweit sich der Ausdruck „dynamisch“ auf das Atom bzw. Ion bezieht, vgl. zu dieser Bemerkung das Beispiel der Landéschen Näherungslösung für den Elektronenwürfel bei H. Thirring, l. c.

bedingt, wobei letztere allerdings auch als Funktion des ersteren zu gelten hat. Daher und aus der verschiedenen gegenseitigen räumlichen Anordnung derselben Ionen in verschiedenen Kristallgittern, die verschiedene Deformationen der Ionen durch die Gitterkräfte zur Folge hat, kommt die Tatsache, daß man mittels strukturtheoretischer Schlüsse für dasselbe Ion aus verschiedenen Gittern verschiedene Minimalsymmetrien erhält¹⁾. Darum können auch derartige Schlüsse für den Aufbau der Ionen leider nicht unbedingt als bindend angesehen werden.

Man könnte nun meinen, daß die von Landé benötigten ausgezeichneten Richtungen eben bloß die mittlere „Ruhelage“ im Gitter darstellen, um welche die Ionen ihre „Wärmeschwingungen“ ausführen. Aber auch das ist nicht zwingend, wollte man etwa dazu das Bornsche Resultat anführen, daß zwei neutrale kantenparallele Elektronenwürfel sich mit einer resultierenden Kraft proportional der -10 . Potenz der Entfernung abstoßen²⁾, welcher Ansatz sich bei der Berechnung der Kompressibilität regulärer Kristalle so ausgezeichnet bewährt hat³⁾. Der Satz gilt nämlich auch für die Wechselwirkung zweier sich beliebig „in sich selbst“ verschiebender 8-Elektronenschalen, wie sich ohne weitläufige Rechnung sofort übersehen läßt.

Das Potential eines neutralen Elektronenwürfels auf einen Punkt mit den Koordinaten x, y, z und einer Entfernung r vom Würfelmittelpunkt als Ursprung ist nach Born:

$$\varphi = \frac{14}{9} e a^4 \frac{5(x^4 + y^4 + z^4) - 3r^4}{r^9} + \dots \quad (1)$$

Hierin bedeutet a den Radius der dem Würfel umschriebenen Kugel, der „Elektronenschale“. Wir wenden nun diesen Ausdruck auf zwei beliebig gegeneinander orientierte Würfel I und II an, denen die Schalenradien a_I und a_{II} entsprechen. R sei der Mittelpunktsabstand der beiden Würfel, α, β, γ die Richtungskosinus desselben in einem beliebigen kartesischen Koordinatensystem, ebenso $\xi_i^{(1)}, \eta_i^{(1)}, \xi_i^{(1)}, \xi_k^{(2)}, \eta_k^{(2)}, \xi_k^{(2)}$ ($i, k = 1, 2, \dots, 8$) die Richtungskosinus der von den Würfelmittelpunkten nach den Ecken gezogenen Vektoren. Mit der Abkürzung

$$\psi(x, y, z) = \frac{5(x^4 + y^4 + z^4) - 3r^4}{r^9} \quad (2)$$

ergibt sich das Potential Φ_{12} des ersten Würfels auf den zweiten durch Summation des Ausdruckes (1) für den ersten Würfel über

¹⁾ A. Johnsen, l. c.

²⁾ M. Born, Verh. d. D. Phys. Ges. **20**, 230, 1918.

³⁾ M. Born und A. Landé, l. c.

alle Ladungen des zweiten, zu

$$\Phi_{12} = \frac{14}{9} e^2 a_I^4 [8 \psi(R\alpha, R\beta, R\gamma) - \sum_{k=1}^8 \psi(R\alpha + a_{II} \xi_k^{(2)}, R\beta + a_{II} \eta_k^{(2)}, R\gamma + a_{II} \xi_k^{(2)})] + \dots$$

Da ψ nach (2) homogen vom -5 . Grade ist, erhält man

$$\Phi_{12} = \frac{14}{9} e^2 \frac{a_I^4}{R^5} [8 \psi(\alpha, \beta, \gamma) - \sum_{k=1}^8 \psi(\alpha + \frac{a_{II}}{R} \xi_k^{(2)}, \beta + \frac{a_{II}}{R} \eta_k^{(2)}, \gamma + \frac{a_{II}}{R} \xi_k^{(2)})].$$

Der Inhalt der eckigen Klammer rechts ist nun, abgesehen von den Richtungskosinus, eine „reine“ Funktion von $\frac{a_{II}}{R}$, also

$$\Phi_{12} = \frac{14}{9} e^2 \frac{a_I^4}{R^5} F_2 \left(\frac{a_{II}}{R} \right) + \dots \quad (3)$$

Geht man vom Würfel II aus, so erhält man auf demselben Wege

$$\Phi_{21} = \frac{14}{9} e^2 \frac{a_{II}^4}{R^5} F_1 \left(\frac{a_I}{R} \right) + \dots \quad (4)$$

Wegen

$$\Phi_{12} = \Phi_{21} = \Phi$$

ergibt sich aus der Gleichheit der beiden ersten Näherungen aus (3) und (4)

$$\Phi = \frac{14}{9} e^2 \frac{a_I^4 a_{II}^4}{R^9} \cdot C + \dots$$

Damit haben wir das Bornsche Resultat ohne weitere Rechnung, aber mit Geltung für beliebige Orientierungen der Würfelkanten gegeneinander, gewonnen. Der Wert der Konstante C hängt natürlich von der Stellung der Würfel zueinander ab. Bewegen sie sich irgendwie, so verändert sich C , man wird dann einen gewissen mittleren Wert dafür einzusetzen haben. Solange die Kompressibilitätsrechnungen nicht unmittelbar an die Ionenkonstitution anknüpfen, können sie also die Möglichkeit beliebiger Verschiebungen der Elektronenschalen „in sich“ nicht ausschließen. Man kann also mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit behaupten, daß bei entsprechenden Verfügungen über den Einfluß der Wärmebewegung die Wiedergabe der Kompressibilität kubischer Kristalle nicht unbedingt an die Annahme regulär-symmetrischen Ionenaufbaues gebunden sein muß.

Das Interesse an der Möglichkeit von Bewegungen der Elektronenschalen „in sich“ bei im Kristallverbände befindlichen Ionen tritt aber

sehr zurück gegen die Rolle, die diese Erscheinung bei freien Molekülen, also im Gaszustande, spielen kann. Es spricht manches dafür, sie als für das Zustandekommen einer gewissen Gruppe von Bandenspektren, wie z. B. das Spektrum des NO_2 , wesentlich zu halten ¹⁾. Auch das eigentliche Gebiet der Landéschen Modelle ist der Gaszustand; hier fallen alle jene Zusatzbedingungen weg, welche sich im Kristallverbände aus der Wechselwirkung mit benachbarten Ionen für das Modell ergeben, und deren exakte Behandlung große Schwierigkeiten bereiten dürfte ²⁾. Fraglich bleibt nur seine Stabilität gegen Zusammenstöße.

Lessach (Niedere Tauern), Januar 1920.

---

¹⁾ Im Zusammenhange mit Messungen dieses Spektrums, die von anderer Seite demnächst zur Ausführung gelangen sollen, hofft der Verf. auch über diesbezügliche theoretische Resultate berichten zu können.

²⁾ Während sich ein Bruchteil von Na-Ionen bei der Bestrahlung einer mit NaCl beschickten Röntgenröhre-Antikathode praktisch wie frei verhalten dürfte, ist dies bei Anwendung der „Sekundärstrahlungsmethode“ auf einen Steinsalz-kristall wohl nicht der Fall. Man gelangt so theoretisch zu einer Abhängigkeit der Na- K_α -Wellenlänge von den Versuchsbedingungen, entsprechend der Wirksamkeit der Gitterkräfte auf das Ion im zweiten Falle. Insbesondere ergäbe sich bei der Sekundärstrahlungsmethode eine Temperaturabhängigkeit der Wellenlänge, welche ein Maß für diese Kräfte angeben würde.