15. *Über Größe und Konstitution der Atome; von Adolf Heydweiller.*

1. Unter den Methoden zur Dimensionsbestimmung kleinster Teile ponderabler Materie genießt wohl jetzt das größte Zutrauen die auf den Beziehungen der kinetischen Gastheorie beruhende Ableitung aus der mittleren freien Weglänge der Moleküle eines normalen Gases, die ihrerseits aus dem Reibungskoeffizienten sich am sichersten ergibt.

Nach mannigfachen Verbesserungen scheinen die experimentellen und theoretischen Grundlagen dieser Methode einen beträchtlichen Grad von Sicherheit erlangt zu haben.

Geringer bewertet wird meist die Methode der Refraktionsäquivalente nach Lorenz-Lorentz. Die Bedenken, die gegen sie obwalten, vermindern sich aber, wenn es sich um einatomige Gebilde handelt; und es fragt sich, ob sie für solche nicht ebenso zuverlässige oder bessere Werte liefern kann, wie die erste Methode.

Nachdem ich sie kürzlich zur Dimensionsbestimmung einatomiger Ionen im Wasser verwendet habe¹⁾, scheint mir eine möglichst genaue Vergleichung der Ergebnisse der beiden Methoden von allgemeinerem Interesse. Leider ist diese Vergleichung dadurch beschränkt, daß nur für zwei Elemente, deren Ionendimensionen ich bestimmt habe, für Wasserstoff und für Chlor Bestimmungen der Gasreibung vorliegen, und daß sich aus letzteren unmittelbar nur die Dimensionen der zweiatomigen *Moleküle* ergaben, während ich die der einatomigen *Ionen* bestimmt habe; man muß also noch eine — nicht sichere — Reduktion vornehmen. Andererseits sind leider von den Elementen mit einatomigen Gasmolekülen, deren innere Reibung bestimmt ist, Ionen in Lösung nicht bekannt.

1) A. Heydweiller, Ann. d. Phys. 41. p. 499. 1913.

2. Beide Methoden setzen die Kenntnis der Avogadro-schen oder Loschmidtschen Zahl voraus, der Zahl der Atome im Grammatom N oder der Moleküle im Kubikzentimeter eines normalen Gases N . Für diese liegen jetzt zwei Bestimmungen vor, die von Planck ¹⁾ aus den Strahlungskonstanten und von Millikan ²⁾ aus der direkten Messung der elektrischen Elementarladung. Beide machen Anspruch auf einen hohen Grad von Genauigkeit; aber leider entspricht die Übereinstimmung zwischen ihren Ergebnissen noch nicht dem, was man nach der Genauigkeit der zugrunde liegenden Beobachtungen erwarten sollte, vielmehr beträgt der Unterschied noch ca. 2 Proz. Da eine sichere Entscheidung zwischen den beiden Werten zurzeit sehr schwierig ist, halte ich es für das beste, vorläufig mit dem Mittelwert zu rechnen, der wohl auf 1 Proz. als richtig anzunehmen ist. Es ist

nach Planck	$N = 6,20 \cdot 10^{23}$	$N = 2,77 \cdot 10^{19}$,
nach Millikan	$N = 6,062 \cdot 10^{23}$	$N = 2,705 \cdot 10^{19}$,
ich setze also	$N = 6,13 \cdot 10^{23}$	$N = 2,74 \cdot 10^{19}$.

Ferner benutze ich folgende Bezeichnungen und Größen in C.G.S.-Einheiten:

die Gaskonstante $R = 8,32 \cdot 10^7$,
 den Atmosphärendruck $p = 1,013 \cdot 10^8$,

die mittlere Geschwindigkeit der Moleküle eines normalen Gases vom Molekulargewicht M nach Max-

well berechnet $\Omega = \sqrt{\frac{8 \cdot 273 \cdot R}{\pi \cdot M}} = \frac{2,405 \cdot 10^5}{\sqrt{M}}$,

Reibungskoeffizient der Luft bei 0° $\eta_0 = 0,017106$.³⁾

Sodann kommen noch die folgenden Beziehungen und Konstanten der kinetischen Gastheorie in Betracht; unter Berücksichtigung der neuesten Korrekturen von Jeans und Sutherland, worin l die mittlere freie Weglänge der Gas-moleküle im Normalzustand, d_m ihren Durchmesser, ρ die Dichte und η den Reibungskoeffizienten eines Gases vom

1) M. Planck, Vorl. über Theorie der Wärmestrahlung, 2. Aufl. 1913, p. 163 ff.

2) R. A. Millikan, Physik. Zeitschr. 14. p. 796. 1913.

3) Vgl. R. A. Millikan, l. c.

Molekulargewicht M bei 0° C. und C den Sutherlandschen Temperaturkoeffizienten bedeuten:

$$(I) \quad N d_m^2 = \frac{1,319}{\pi \sqrt{2} l \left(1 + \frac{C}{273}\right)},$$

$$(II) \quad \eta = 0,3097 \cdot \rho \cdot l \cdot \Omega,$$

$$(III) \quad \rho = \frac{p \cdot M}{R \cdot 273} = 4,462 \cdot 10^{-5} \cdot M.$$

Hr. Jeans¹⁾ und ihm folgend Hr. Millikan²⁾ und Hr. Sutherland³⁾ haben analogen Berechnungen andere Konstantenwerte zugrunde gelegt, nämlich

in (I) 1,255 anstatt 1,319

und in (II) 0,350 anstatt 0,3097.

Hrn. S. Valentiner, der die entsprechenden Rechnungen für Landolt und Börnsteins Tabellen durchgeführt hat, verdanke ich den freundlichen Hinweis darauf, daß hier zwei offenbare Irrtümer vorliegen, indem Hr. Jeans in (I) einen von ihm selbst an anderer Stelle⁴⁾ angegebenen Faktor 1,051 (der mit 1,255 multipliziert 1,319 ergibt) weggelassen hat, und in (II) an Stelle der genaueren Berechnung der inneren Reibung unter Berücksichtigung der Geschwindigkeitsverteilung nach Maxwell durch O. E. Meyer⁵⁾ eine Näherungsrechnung (O. E. Meyer, l. c. p. 104) benutzt hat. Infolge dieser Irrtümer sind die danach berechneten Werte der Molekularquerschnitte um 7,5 Proz. zu groß.

Aus der Verbindung von (I), (II) und (III) ergibt sich:

$$(IV) \quad N d_m^2 = 0,9865 \frac{\sqrt{M}}{\eta \left(1 + \frac{C}{273}\right)}$$

und unter Benutzung des angeführten Mittelwertes für N :

$$(V) \quad d_m = 1,897 \cdot 10^{-10} \frac{\sqrt[4]{M}}{\sqrt{\eta \left(1 + \frac{C}{273}\right)}}.$$

1) J. H. Jeans, Phil. Mag. (6) 8. p. 692. 1904.

2) R. A. Millikan, Phys. Rev. 32. p. 397. 1911.

3) W. Sutherland, Phil. Mag. (6) 17. p. 320. 1909; 19. p. 25. 1910.

4) J. H. Jeans, Dynamical Theorie of gases, p. 250, 1904.

5) O. E. Meyer, Kinetische Gastheorie, 2. Aufl., Math. Zus., p. 104 bis 111, 1899.

Für das Verhältnis der Reibungskoeffizienten von Wasserstoff und Luft bei 0° nehme ich nach Markowski¹⁾ und Kleint²⁾ 0,8463 und berechne daraus mit dem oben angegebenen Werte für Luft:

$$\text{für Wasserstoff: } \eta = 8,32 \cdot 10^{-5}.$$

Für die Konstante C nehme ich mit Sutherland (l. c.) den Mittelwert 81 an.

Für Chlor liegt leider nur eine alte Bestimmung von Graham³⁾ für die Reibung und ihre Temperaturabhängigkeit vor, aus der Sutherland (l. c.) ableitet:

$$\eta = 12,87 \cdot 10^{-5} \text{ bei } 0^\circ \quad C = 199.$$

Mit diesen Werten berechnet sich

$$\text{für H}_2: d_m = 2,176 \cdot 10^{-8} \text{ cm,}$$

$$\text{für Cl}_2: d_m = 3,693 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

3. Behufs Vergleichung mit den nach der anderen Methode erhaltenen Ionendurchmesser muß man versuchen, aus diesen Moleküldurchmessern die Atomdurchmesser d_a abzuleiten.

Würden die beiden Atome im Molekül zu einer Kugel verschmolzen, so würde zu setzen sein:

$$d_a = \frac{d_m}{\sqrt{2}} = 0,794 \cdot d_m.$$

Sehr wahrscheinlich ist diese Annahme nicht. Ein anderes Extrem stellt die Annahme dar, daß die als kugelförmig angenommenen Atome sich einfach nebeneinander lagern. Dann wird der Querschnitt in der Verbindungslinie ihrer Mittelpunkte ungeändert bleiben, in den dazu senkrechten Richtungen verdoppelt werden und der für die Zusammenstöße in Betracht kommende mittlere Querschnitt des Moleküls würde, Gleichwertigkeit der Richtungen vorausgesetzt und bei Vernachlässigung von Rotationen, sich zum Atomquerschnitt verhalten wie 5:3, oder es würde sein $d_a = 0,774 \cdot d_m$.

Eine Kontraktion bei der Molekelbildung würde den Faktor vergrößern, Rotationsbewegungen der Moleküle ihn

1) H. Markowski, Ann. d. Phys. 14. p. 742. 1904.

2) F. Kleint, Diss. Halle 1904.

3) Th. Graham, Phil. Trans. London 136. p. 573. 1846.

vermindern, da sie die Zahl der Zusammenstöße vermehren, also im Sinn einer scheinbaren Querschnittsvermehrung wirken würden. Ein sicherer Wert für den Faktor ist daher nicht festzustellen.

4. Meine Bestimmungen der dispersionsfreien Ionenrefractionen hatten ergeben, daß diese sich als ganze Vielfache eines Einheitsvolumens darstellen lassen, das ich als *Urstere* bezeichnet habe¹⁾, die Multiplikationszahlen p als Sterenzahlen. Bei Benutzung des Planck-Millikanschen Mittelwertes für N ergibt sich das Volumen der Urstere zu $0,480 \cdot 10^{-24}$ ccm, und ihr Durchmesser zu $0,972 \cdot 10^{-8}$ cm. Multiplikation des letzteren mit der dritten Wurzel aus den Sterenzahlen $p^{1/3}$ liefert die Durchmesser der Ionen d_a . Es ergab sich:

$$\begin{array}{lll} \text{für H:} & p = 5 & d_a = 1,663 \quad d_a/d_m = 0,764, \\ \text{für Cl:} & p = 23 & d_a = 2,765 \quad d_a/d_m = 0,749. \end{array}$$

Die Werte von d_a/d_m stehen in guter Übereinstimmung sowohl untereinander, wie mit dem vorher näherungsweise abgeleiteten Werte. Der Wert für H verdient das größere Zutrauen, weil für dieses die innere Reibung weit genauer bekannt ist als für Chlor.

5. Es liegt nahe, dieselbe Vergleichung für die einatomigen Edelgase durchzuführen, zumal hier die neueren sehr sorgfältigen Bestimmungen sowohl der inneren Reibung von Hrn. Rankine²⁾, wie der Lichtbrechung und Dispersion von Hrn. und Frau Cuthbertson³⁾ vorliegen.

Es ergeben sich, wenn wir mit d_a den aus den Reibungskoeffizienten bei 0° (bezogen auf den Millikanschen Wert für Luft) berechneten Atomdurchmesser bezeichnen, mit d_a' denselben ermittelt aus den Brechungsexponenten für lange Wellen, die folgenden Werte, denen wir die für die Sterenzahlen p sowie für die Werte $p \cdot 0,480 \cdot 10^{-24}$ ccm und die aus den Beobachtungen abgeleiteten wahren Atomrefractionen R_a hinzufügen:

1) A. Heydweiller, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 15. p. 821. 1913.

2) A. O. Rankine, Proc. Roy. Soc. London 84. A. p. 181. 1911.

3) C. u. M. Cuthbertson, Proc. Roy. Soc. London 84. A. p. 13.

für	He	Ne	Ar	Kr	Xe
$10^8 \cdot d_a$ cm	1,77	2,13	2,68	2,90	3,20
$10^8 \cdot d_a'$ cm	1,17	1,46	2,35	2,69	3,17
d_a'/d_a	0,66	0,67	0,88	0,93	0,99
p	2	4	14	21	35
$p \cdot 0,480 \cdot 10^{24}$ cm	0,96	1,92	6,72	10,08	16,80
$R_a \cdot 10^{24}$ ccm	0,85	1,63	6,76	10,20	16,62

Wie man sieht, ist hier nur bei Xenon eine gute Übereinstimmung zwischen d_a und d_a' vorhanden, bei Krypton ist sie noch leidlich, nimmt dann aber mit abnehmendem Atomgewicht schnell ab.

Hier versagt also die Theorie, und zwar vielleicht auf beiden Seiten, wenigstens für Helium und Neon, da für diese auch das Gesetz der ganzen Sterenzahlen nur annähernd erfüllt ist. Diese Diskrepanz verschwindet, wenn man für neutrale Atome die Sterngrößen um $\frac{1}{9}$ kleiner, die Sternzahlen um ebensoviel größer annimmt. Es scheint, daß hierbei die kleine Sterenzahl der Elemente eine Rolle spielt, da sich auch für Fluor, das als Ion gleichfalls eine kleine Sterenzahl (etwa 3) hat, ähnliches ergab. Vielleicht sind die Atome nur von einer gewissen größeren Sterenzahl ab als elastische Kugeln zu betrachten.

6. Gegenüber den vielfach geäußerten Bedenken und Zweifeln bezüglich der Auslegung der Lorenz-Lorentz-Refraktion ist für das Vorhergehende die folgende Feststellung von Wert. Lord Kelvin hat¹⁾ einen einfachen Beweis für folgenden Satz geliefert:

Unter der Annahme, daß die Atome mit einer gleichförmigen Raumdichte positiver Elektrizität erfüllt sind, in der sich die eingelagerten Elektronen frei bewegen können, ist die Dielektrizitätskonstante für einatomige Gase oder ähnliche genügend feine Verteilungen einzelner Atome gleich eins vermehrt um den dreifachen Betrag der Summe der Atomvolumina zu dem ganzen von ihnen erfüllten Raum, unabhängig von der Zahl und den Bewegungen der Atome.

Das ist aber nichts anderes als der Satz, von dem wir im vorhergehenden Gebrauch gemacht haben, wenn man die Dielektrizitätskonstante gleich dem Quadrat des Brechungs-

1) Lord Kelvin, Phil. Mag. (6) 3. p. 257. 1902.

exponenten für lange Wellen und $n^2 + 2 = 3$ setzen darf. Das letztere trifft für Gase mit großer Genauigkeit zu, für normale Ionenlösungen beträgt die Abweichung nur für Elemente mit hohem Atomgewicht mehr als 1 Proz.

7. Da die erwähnte Anschauung Lord Kelvins über die Natur der Atome, nämlich die Annahme einer gleichförmig verteilten positiv-elektrischen Raumdichte in ihnen, in neuerer Zeit bedeutend an Boden gewonnen hat, verlohnt es sich einige aus ihr zu ziehende Folgerungen mit der Erfahrung, soweit wie möglich, zu vergleichen.

Zunächst läßt sich diese Raumdichte angeben, wenn unsere Annahmen richtig sind; denn sie ist gleich dem elektrischen Elementarquantum dividiert durch das Volumen der Urstere (vgl. p. 1277), also im elektrostatischen Maße:

$$\frac{4,71 \cdot 10^{-10}}{4,80 \cdot 10^{-25}} = 9,81 \cdot 10^{14},$$

wenn wir, wie ich an anderer Stelle¹⁾ zu begründen versucht habe und gleich weiter prüfen werde, die Urstere als das Volumen betrachten, in dem sich eine positive Elektrizitätseinheit und ein Elektron (im neutralen Zustand) befinden.

Wir machen weiter von folgenden Beziehungen Gebrauch:

$$(VI) \quad 4 \pi^2 \nu_0^2 = \frac{e^2}{m r^3},$$

$$(VII) \quad n^2 - 1 = \frac{p \mathfrak{N} e^2}{\pi (\nu_0^2 - \nu^2) m},$$

$$(VIII) \quad M = \pi \varrho_0^2 e_m \nu_0.$$

Darin bedeuten (in teilweiser Wiederholung der schon benutzten Bezeichnungen):

e und $e_m = e/3,10^{10}$ das elektrische Elementarquantum im statischen und magnetischen Maße ($4,71 \cdot 10^{-10}$ und $1,57 \cdot 10^{-20}$),

m die Masse des Elektrons $8,82 \cdot 10^{-28}$ g,

r den Halbmesser der Urstere $0,486 \cdot 10^{-8}$ cm,

ν_0 die Zahl der Eigenschwingungen in 1 sec für ein Elektron in seiner Urstere,

ϱ_0 die halbe Amplitude dieser Schwingungen, bei Kreisschwingungen den Radius der Kreisbahn,

$\mathfrak{N}$ die Zahl der Atome im Kubikzentimeter; für normale Gase ist $\mathfrak{N} = N = 2,74 \cdot 10^{19}$,

p die Zahl der Elektronen im Atom bzw. Molekül, nach unserer Annahme gleich der Sterenzahl,

1) A. Heydweiller, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 15. p. 821. 1913.

M das magnetische Moment eines Magnetons $= 1123,5/N = 1,832 \cdot 10^{-21}$
nach P. Weiss,

n den Brechungsexponenten für Licht von der Schwingungszahl ν in
einem nicht absorbierenden Medium.

Gleichung (VI) folgt daraus, daß die quasielastische Kraft,
die das Elektron von der positiven Raumladung e der Urstere
erfährt, gleich $\rho e^2/r^3$ ist (ρ die Elongation);

Gleichung (VII) ist die bekannte Dispersionsgleichung der
Elektronenoptik für durchsichtige Medien bei einer Elek-
tronenart,¹⁾

und Gleichung (VIII) gibt das magnetische Moment eines
Elementarstromes von der Intensität $e_m \nu_0$, die Fläche $\pi \rho_0^2$
umkreisend.

Mit den angegebenen Zahlenwerten berechnet sich aus
(VI) die Schwingungszahl des Elektrons

$$\nu_0 = 7,46 \cdot 10^{15},$$

der die Vakuumwellenlänge

$$\lambda_0 = 40,2 \mu\mu$$

entspricht.

Diese Wellenlänge beträgt weniger als die Hälfte von der
Eigenschwingung des Fluoranions, die bei unseren Messungen
der Ionendispersion²⁾ noch gerade eine wahrnehmbare Dis-
persion hervorrief. Es ist daher begreiflich, daß die weniger
als $1/16$ (genauer $1/30$) betragende Dispersion der Elektronen
der meisten Kationen keinen meßbaren Beitrag zur Gesamt-
dispersion mehr liefern, wie die Beobachtungen ergaben.³⁾

Da man also für das sichtbare Spektrum ν^2 gegen ν_0^2
vernachlässigen kann, so liefert nach unseren Annahmen
Gleichung (VII) genau denselben vorstehenden Wert von ν_0 ;
denn es folgt aus ihr

$$\frac{1}{p} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{1}{3 \pi \nu_0^2} \cdot \frac{e^2}{m},$$

wenn wir wieder $n^2 + 2 = 3$ setzen (vgl. p. 1279).

Die linke Seite dieser Gleichung ist aber nichts anderes
als das Volumen unserer Urstere oder $\frac{4}{3} \pi r^3$, so daß daraus
unmittelbar die Gleichung

1) P. Drude, Lehrbuch d. Optik, 2. Aufl. p. 372. 1906.

2) A. Heydweiller, Ann. d. Phys. 41. p. 499. 1913.

3) A. Heydweiller, Ann. d. Phys. 41. p. 528f. 1913.

$$(VI) \quad 4 \pi^2 v_0^2 = \frac{e^2}{m r^3}$$

folgt.

Bei den Anionen tritt zu der durch Gleichung (VII) dargestellten Dispersion noch diejenige, die das bei der Ionisation angelagerte überschüssige Elektron hervorruft.

Gleichung (VIII) liefert weiter den Radius der Kreisbahnen der Elektronen in der Urstere, wobei es sich, da alle Amplituden zwischen 0 und $2r$ möglich sind, nur um einen statistischen Mittelwert und zwar einen quadratischen Mittelwert handeln kann. Es ergibt sich

$$\varrho_0 = \sqrt{\frac{M}{\pi e_m v_0}} = 0,223 \cdot 10^{-8} \text{ cm,}$$

und dessen Verhältnis zu $r = 0,486 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ (vgl. p. 1277):

$$\frac{\varrho_0}{r} = 0,46,$$

was ungefähr dem rechnerischen Werte entsprechen wird.

8. Während diese Proben also zu einem sehr befriedigenden und mit der Erfahrung übereinstimmenden Ergebnis führen, ist das für die letzten Proben nicht mehr der Fall.

Nach Hrn. Langevins Theorie des Diamagnetismus¹⁾ läßt sich die Magnetisierungszahl diamagnetischer Körper (das magnetische Moment der Volumeneinheit für die Feldstärke 1) k berechnen nach der Gleichung

$$(IX) \quad -k = \frac{p N}{12} \frac{e_m^2}{m} \varrho_0^2$$

in unserer Bezeichnungsweise.

Setzen wir nun hierin die im vorstehenden angegebenen Werte für normale Gase ein und nehmen wieder p gleich der Sterenzahl, so erhalten wir Werte, die (dem absoluten Werte nach) bedeutend kleiner sind (um das 10- bis 100fache und mehr) als die beobachteten Werte, z. B. als die Bestimmungen von Hrn. Tänzler²⁾ an Helium und Argon, und von Hrn. R. Bernstein³⁾ an Wasserstoff, Chlor und Bromdampf. Wenn man die Genauigkeit der sehr schwierigen Bestimmungen, die durch Verunreinigungen z. B. in hohem Maße beeinflußt werden

1) P. Langevin, Ann. chim. phys. (8) 5. p. 89f. 1905.

2) P. Tänzler, Ann. d. Phys. 24. p. 931. 1909.

3) R. Bernstein, Diss. Halle 1909.

können, auch sehr gering einschätzt, so können die großen Differenzen zwischen Theorie und Beobachtungen nicht den letzteren allein zur Last fallen, zumal jede Überlagerung von Paramagnetismus den absoluten Wert des Diamagnetismus verkleinert; und sicher nicht auf Beobachtungsfehler zurückführbar ist der Unterschied zwischen dem beobachteten und berechneten Wert für Wasser, dessen Magnetisierungszahl neuere Bestimmungen¹⁾ in guter Übereinstimmung zu $-k = 0,72 \cdot 10^{-6}$ ergeben haben. Die Berechnung ist nicht ganz sicher, weil die Sterenzahl des Sauerstoffatoms nicht ganz sicher bekannt ist; sie wird aber für H_2O nicht weit von 20 entfernt sein, und mit dieser Zahl ergibt die Langevinsche Formel ungefähr $-k = 0,7 \cdot 10^{-7}$, also nur etwa den zehnten Teil des experimentell ermittelten Wertes.

Wir wollen untersuchen, welche Änderungen in unseren Annahmen diesen Unterschied beseitigen würden, ohne daß die Übereinstimmung mit den anderen Erfahrungen leidet.

Die Gleichungen (VII) (p. 1279) und (IX) ergeben bei Vernachlässigung von v^2 gegen v_0^2 durch Elimination des den beiden rechten Seiten gemeinsamen Faktors $p \cdot \mathfrak{N} \cdot e^2 / m$

$$-k = \frac{\pi}{36 \cdot 10^{20}} (n^2 - 1) v_0^2 \varrho_0^2,$$

woraus weiter mit Hilfe von (VIII) folgt

$$(X) \quad -k = \frac{1}{36 \cdot 10^{20}} (n^2 - 1) \frac{M}{e_m} v_0.$$

Daraus folgt, daß für einen gegebenen Stoff $-k$ proportional v_0 ist. Eine Verzehnfachung der Eigenschwingungszahl der Elektronen würde also den berechneten Wert von $-k$ mit dem beobachteten in Übereinstimmung bringen; das gibt $v_0 = 7,5 \cdot 10^{16}$ entsprechend der Vakuumwellenlänge $\lambda_0 = 4 \mu\mu$. Dann müssen aber auch, damit die Gleichungen (VI) bis (VIII) erfüllt bleiben, die Größen p , ϱ_0 und r , die Elektronenzahlen im Atom, die mittlere Amplitude der Elektronenschwingung und die Dimension der positiven Elementarladung entsprechend geändert werden, und zwar folgt

1) P. Weiss u. A. Piccard, C. r. 155. p. 1234. 1912. P. Sève, Journ. de phys. (5) 3. p. 8. 1913; Ann. chim. phys. (8) 27. p. 189. 425. 1912. W. J. de Haas u. P. Drapier, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 15. p. 92. 1913.

aus (VII), daß p auf das Hundertfache steigen,
 aus (VIII), daß ϱ_0 im Verhältnis $1/10^{1/2}$ abnehmen, und
 aus (VI), daß r im Verhältnis $1/10^{2/3} = 1/4,64$ sinken
 muß.

Die positiv-elektrische Raumdichte würde also 100 mal größer werden, und die Elektronenzahl würde gleich der 100fachen Sterenzahl zu setzen sein, also für Wasserstoff 500, für Jod 5600 im Atom betragen, und es würde werden (vgl. p. 1281):

$$\varrho_0 = \frac{0,223}{\sqrt{10}} \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 0,0705 \cdot 10^{-8},$$

$$r = \frac{0,486}{\sqrt[3]{100}} \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 0,105 \cdot 10^{-8}.$$

Es muß vorläufig dahingestellt bleiben, ob solche Elektronenzahlen, die alle bisherigen Schätzungen bedeutend übertreffen, und von denen auch die Weisssschen Magnetonzahlen nur kleine Bruchteile sind, noch möglich sind. Jedenfalls würde mit ihnen die Lösung des Problems, aus der Konfiguration und Zahl der Elektronen im Atom die physikalischen und chemischen Eigenschaften, des letzteren abzuleiten ziemlich aussichtslos werden. Andernfalls müßte man die so einfach-schöne Langevinsche Theorie des Diamagnetismus zu modifizieren suchen. Die Entscheidung müssen weitere Versuche bringen.

9. Auch in anderer Hinsicht ist die Langevinsche Theorie nicht in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung. Ihr zufolge sollte der Atommagnetismus (das Produkt aus Atomgewicht M und dem magnetischen Momente k_m der Gewichtseinheit für die Feldstärke 1) der diamagnetischen Körper der Elektronenzahl proportional sein.

Nun liefern die optischen Beobachtungen, wie aus dem vorigen hervorgeht, zwar keine absoluten Werte der Elektronenzahlen, aber sie machen wohl Anspruch darauf, daß durch die Sterenzahlen p die richtigen Verhältnisse der Elektronenzahlen dargestellt werden, und es müßten daher die Verhältnisse $-Mk_m/p$ für die verschiedenen diamagnetischen Elemente konstant sein.

Das ist nach Hrn. Hondas ausgedehnten und sorgfältigen Messungen¹⁾ aber nur mit roher Annäherung der Fall, wie die

1) K. Honda, Ann. d. Phys. 32. p. 1027. 1910.

nachfolgende Zusammenstellung zeigt; in Wirklichkeit schwanken die Werte des Quotienten $- 10^6 M k_m / p$ zwischen 0,54 und 1,26 beträchtlich mehr, als man nach der Genauigkeit der Beobachtungen zu erwarten berechtigt wäre.

	Cu	Zn	Cd	Ag	Br	Tl	Pb	J
$- M \cdot k_m \cdot 10^6$	8,7 ¹⁾	9,8	19	21	30	25	49	47
p	15	15	22	23	35	39	46	56
$-\frac{M \cdot k_m \cdot 10^6}{p}$	0,58	0,65	0,86	0,91	0,86	1,26	0,54	0,84

Auch diese Messungen liefern für $-k$ Zahlen, die die nach Langevin berechneten um das Zehn- bis Zwanzigfache übertreffen.

10. Endlich sei hier noch eine Vergleichung zwischen der scheinbaren Raumerfüllung der Atome im festen Zustand, gemessen durch den Quotienten aus Atomgewicht durch Dichte, M/s_1 , und der wirklichen Raumerfüllung, dargestellt durch die Atomrefraktion nach Lorenz-Lorentz, A_r , mitgeteilt, die von einigem Interesse sein dürfte.

Die Werte von A_r sind unseren obenerwähnten Messungen an Ionen im Wasser entnommen²⁾, es wird also angenommen, daß sie mit den wahren Atomvolumen der Elemente im festen Zustande identisch sind.

In die nachstehende Zusammenstellung sind alle Metalle aufgenommen, für die bisher die Messungen von A_r ausgeführt sind. Sie enthält die benutzten Beobachtungswerte für Atomgewicht M , Dichte des festen Metalls s_1 bei Zimmertemperatur, und A_r , sowie die berechneten Werte des scheinbaren Atomvolumens M/s_1 , des sogen. Kovolumens (nach Hrn. J. Traubes Bezeichnung) $M/s_1 - A_r$ und das Verhältnis des letzteren zum wahren Atomvolum A_r ; beim dreiwertigen Chrom und beim dreiwertigen Eisen ist $A_r > M/s_1$; man muß also annehmen, daß im festen Metallzustand bei gewöhnlicher Temperatur die zweiwertige Modifikation enthalten ist, die beim Chrom in Lösung noch nicht untersucht ist.

1) Nach O. C. Clifford, Phys. Rev. 26. p. 424. 1908; der Wert von Honda liefert den noch kleineren Quotienten 0,38, ist aber wohl durch einen geringen Eisengehalt merklich beeinflusst.

2) A. Heydweiller, Ann. d. Phys. 41. p. 522 f. 1913; Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 15. p. 823. 1913.

	M	s_1	$\frac{M}{s_1}$	A_r	$\frac{M}{s_1} - A_r$	$\frac{\frac{M}{s_1} - A_r}{A_r}$
Li	6,94	0,534	13,00	1,75	11,25	6,43
Na	23,00	0,97	23,71	2,33	21,38	9,17
K	39,10	0,87	44,95	4,36	40,59	9,31
Rb	85,5	1,52	56,22	5,73	50,49	8,81
Cs	132,8	1,88	70,65	8,22	62,43	7,60
						8,26 Mittel I
Mg	24,32	1,74	13,98	2,64	11,34	4,30
Ca	40,07	1,55	25,85	4,70	20,15	4,29
Sr	87,6	2,55	34,36	5,96	28,40	4,77
Ba	137,4	3,78	36,35	8,81	27,54	3,13
						4,12 Mittel II
Zn	65,4	7,1	9,21	4,44	4,77	1,07
Cd	112,4	8,65	13,00	6,49	6,51	1,00
						1,04 Mittel III
Cu	63,6	8,93	7,12	4,41	2,71	0,615
Ag	107,9	10,50	10,27	6,69	3,58	0,535
Tl	204,0	11,85	17,10	11,42	5,68	0,497
Pb	207,1	11,34	18,34	13,36	4,95	0,371
						0,504 Mittel IV
Cr ⁺⁺⁺	52,0	6,92	7,51	7,63	—	—
Mn ⁺⁺	54,9	7,99	7,26	5,51	1,76	0,319
Fe ⁺⁺	55,8	7,86	7,10	5,15	1,95	0,379
Fe ⁺⁺⁺	—	—	—	8,12	—	—
Co ⁺⁺	59,0	8,72	6,76	5,18	1,58	0,305
Ni ⁺⁺	58,7	8,8	6,67	4,66	2,01	0,431
						0,357 Mittel IV a

Wie man sieht, gruppieren sich die das Verhältnis zwischen Kovolumen und wahrem Atomvolumen angegebenden Zahlen für die verschiedenen Metalle zwar mit beträchtlichen Schwankungen, aber doch in bemerkenswerter Weise um gewisse Mittelwerte, die in den vier ersten Gruppen in einfachen rationalen Verhältnissen zueinander stehen; für die Leichtmetalle ist dieses Verhältnis 8 und 4, für die Schwermetalle 1, $\frac{1}{2}$ oder $\frac{1}{3}$. Die letzte Gruppe IVa ist von der IV. nicht scharf unterschieden; wenn ich sie nicht einfach vereinigt habe, geschah das wegen des deutlichen Unterschiedes, den der

Quotient Kovolum durch wahres Atomvolum gegen Kupfer zeigt, das den Metallen der letzten Gruppe im Atomgewicht nahesteht und ein gewisser Gang mit dem Atomgewicht bei den Verhältniszahlen in allen Gruppen unverkennbar ist. Ich begnüge mich hier auf diese Verhältnisse hinzuweisen, ohne näher darauf einzugehen.

11. *Ergebnisse.* Die Bestimmungen von Atomdurchmessern nach zwei verschiedenen Methoden wurden miteinander verglichen und in einigen Fällen in so guter Übereinstimmung gefunden, daß die danach festgelegten Atomdurchmesser 1,663 für H, 2,765 für Cl und 3,185 für Xe in 10^{-8} cm auf 1—2 Proz. sichergestellt gelten können. Auch die früher auf Grund der Bestimmung der Ionenrefraktion noch abgeleiteten Werte dürften ziemlich genau sein.

In anderen Fällen — den niederen Gliedern der Edelgasreihe — ergeben die beiden Methoden Verschiedenheiten, die die möglichen Beobachtungsfehler weit übertreffen und die Theorien als verbesserungsbedürftig erscheinen lassen.

Es werden die Folgerungen diskutiert, die sich ergeben aus Lord Kelvins Annahme einer gleichförmigen positiv-elektrischen Raumerfüllung der Atome mit leicht verschiebbar eingebetteten Elektronen und der Annahme, daß das früher aus den Ionenrefraktionen abgeleitete Elementarvolumen — die Urstere — ein positives elektrisches Elementarquantum enthält. Diese Annahmen erweisen sich als gut vereinbar mit den optischen Bestimmungen, sowie mit der Weiss'schen Magnetontheorie.

Die Langevinsche Theorie des Diamagnetismus verlangt dagegen zur quantitativen Darstellung der Beobachtungen Elektronenzahlen im Atom von viel höherer und unwahrscheinlicher Größenordnung und stellt auch sonst die Beobachtungen quantitativ nicht befriedigend dar.

Aus dem Verhältnis der scheinbaren zur wirklichen Raumerfüllung der Metalle im festen Zustand ergibt sich eine bemerkenswerte Gruppierung derselben.

Rostock, Physikalisches Institut, Oktober 1913.

(Eingegangen 17. Oktober 1913.)