

Bemerkung über die Größe der Atome.

Von A. Landé.

(Eingegangen am 21. April 1920.)

Aus der Vorstellung, daß die positiven Alkali- und negativen Halogenionen Würfelstruktur besitzen, ergibt sich¹⁾, daß diese Ionen Radien haben müssen, welche nur wenige Prozent kleiner sind als die der Tabelle 1, wenn sie mit Hilfe elektrostatischer Kräfte zu den

Tabelle 1.

$a_0 = 0,528 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$	Na ₊	K ₊	Rb ₊	Cs ₊	F ₋	Cl ₋	Br ₋	J ₋
r/a_0	2,07	2,73	3,10	3,01	2,26	3,10	3,38	3,86

empirischen Halogen-Alkalikristallen führen sollen. Diesen Größen, die aus wenigen festbegründeten Voraussetzungen abgeleitet wurden, widersprechen aber andererseits schwerwiegende spektroskopische Argumente, nämlich:

a) Die durch die Röntgenlinien sichergestellte zweiquantige Natur der L -Sphäre (= äußerste Schale im Na₊ und F₋), welche Dimensionen der ungefähren Größe

$$\left(\frac{r}{a_0}\right)_{\text{Na}^+} = \frac{2^2}{9 - s_p} \quad \text{bzw.} \quad \left(\frac{r}{a_0}\right)_{\text{F}^-} = \frac{2^2}{7 - s_p}$$

erwarten lassen (s_p = Abschirmungsdefekt für p = etwa 8 Elektronen).

b) Die durch die optischen Serienlinien geforderte Quantenzahl $n = \frac{3}{2}$ in dem s -Term der Alkalien, welche auf Bahnen des Valenzelektrons schließen läßt, die in der Entfernung $r/a_0 = \frac{3}{2}$ am Kern vorbeiführt und daher für die von ihr eingeschlossene Ionenschale ebenfalls viel kleinere Dimensionen verlangt, als es Tabelle 1 erlaubt. Das gilt in verstärktem Maße, wenn der Bruch $n = \frac{3}{2}$ nach Analogie des s -Termes von Helium als die durch Störungseinflüsse verschleierte Quantenzahl $n = 1$ aufzufassen ist.

Einen Hinweis zur Lösung dieses Widerspruchs gibt die Betrachtung der folgenden Tabelle 2 für die Wellenzahlen der Hauptseriengrenzen $P(\infty) = (\frac{3}{2}s)$ bei den Alkalien²⁾.

¹⁾ A. Landé, Über die Größe der Atome. ZS. f. Phys. 1, 3. Heft, 1920.

²⁾ Vgl. z. B. J. M. Koenen, Das Leuchten der Gase und Dämpfe. Braunschweig 1913, S. 146.

Tabelle 2.

	Li ($Z = 3$)	Na ($Z = 11$)	K ($Z = 19$)	Rb ($Z = 37$)	Cs ($Z = 55$)
$P(\infty)$. . .	43 484	41 445	35 006	33 685	31 407
Atomvol. . .	13,0	23,7	45,5	56,25	70,6

Diese zeigt, daß die innerhalb des Valenzelektrons liegende Ionensphäre, welche den Gang der Wellenzahlen hervorbringt, im neutralen Atom einen Größengang mit der Atomnummer von Li bis Cs besitzt, also z. B. bei Cs größer als beim Rb ist, übereinstimmend mit dem Gang der Atomvolumina, welche in der letzten Zeile von Tabelle 2 zusammengestellt sind. Nach Tabelle 1 ist dagegen dieselbe Ionensphäre, wenn das Valenzelektron außen fortgeschafft wird, beim Cs kleiner als beim Rb (die Cs-Salze haben kleinere Gittergröße als die Rb-Salze) in Übereinstimmung mit dem Atomvolumen 37 von Xe ($Z = 54$) gegen 38,4 von Kr ($Z = 36$), bei denen diese Ionenschale im neutralen Atom außen liegt. Man hat also hier beim Cs und Rb offenbar den Tatbestand, daß dieselbe Ionensphäre, je nachdem sie von einem äußeren Elektron umlaufen wird oder nicht, zweierlei Größe haben kann. Es liegt nahe, in dieser Größenvariabilität eine allgemeine Eigenschaft der äußersten Ionenwürfelsphäre zu sehen und mit ihrer Hilfe eine Erklärung für die Diskrepanz zwischen den aus Kristallgitterdaten abgeleiteten Ionengrößen der Tabelle 1 und den beiden oben unter a) und b) angeführten röntgen- und optisch-spektroskopischen Argumenten zu suchen. Nachdem nämlich in der vorangehenden Note die Möglichkeit von Ellipsenbahnen im Würfelverband aufgezeigt worden ist, welche bei gleichbleibender Gesamtquantenzahl (also nahezu gleichbleibender Energie) doch je nach der Zahl ihrer azimuthalen Quanten verschiedene Raumausdehnung beanspruchen, wird man obigen Widerspruch durch folgende Annahme zu beseitigen suchen:

Im neutralen Alkali-Atom tritt die vom Valenzelektron eingeengte würfelsymmetrische Ionenschale im **Kreis**zustand (kleine Ionenschalen nach Tabelle 2) auf, im ionisierten Alkali-Atom bildet sich ein voluminöserer **Ellipsen**verband von Würfelsymmetrie aus (große Ionenschalen nach Tabelle 1), ebenso auch im neutralen Edelgasatom und im negativen Halogenion.

Die Anomalie des Cs-Ions ($Cs_+ < Rb_+$) wäre dann folgendermaßen zu deuten: Beim Cs liegen innerhalb der äußersten Ionensphäre noch viele innere Elektronensphären; ein stark exzentrischer Ellipsenverband, der seine Elektronen im Aphel weit vom Kern weg, im Perihel aber um so näher an den Kern heranführen muß, kann sich also beim Cs

nicht ausbilden, weil sonst Kollisionen mit den inneren Elektronen vorkämen; vielmehr tritt im Cs-Ion ein weniger exzentrischer Ellipsenverband auf als beim Rb, welches ja 18 innere Elektronen weniger enthält als das Cs. Entsprechendes ist dann über den der Atomnummer scheinbar widersprechenden Gang der Atomvolumina der neutralen Edelgase Xe und Kr zu sagen.

Damit klärt sich auch die Schwierigkeit auf, daß die Atomvolumina der Edelgase bei Besetzung ihrer äußersten Schale mit 8 Elektronen im Verhältnis zu den Atomvolumina der im periodischen System vorangehenden Elemente viel zu klein ausfallen¹⁾. Zur Beseitigung dieses Widerspruchs schlägt Sommerfeld mit allem Vorbehalt vor, die äußerste Edelgasschale als Doppelschale $8 = 7 + 1$ aufzufassen. Wir deuten dagegen das große Atomvolumen der Edelgase als Zeichen, daß die hier von keinem Elektron eingeengte Achtersphäre im Ellipsenzustand ist. Die nach Sommerfeld als Doppelschalen aufzufassenden Sphären von

Stickstoff	Sauerstoff	Fluor
$5 = 2 + 3$	$6 = 4 + 2$	$7 = 6 + 1$

können dagegen, damit sich die beiden gleichquantigen Schalen nicht gegenseitig durchdringen, nur im Kreiszustand sein, so daß für diese Sommerfelds Betrachtungen über den Gang der Atomvolumina bestehen bleiben.

¹⁾ A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien. 2. Kap. § 5, Braunschweig 1919.