Bemerkungen zur Feinstruktur der Röntgenspektren.

Von A. Sommerfeld.

Mit einer Abbildung.

(Eingegangen am 12. Januar 1920)

1. Schwingungsdifferenzen in der *M*-Serie. Als ich kürzlich Gelegenheit hatte, mit Herrn Stenström die Ergebnisse seiner schönen Dissertation zu besprechen, bemerkten wir, daß sich seine letzte Tabelle 32 weiterführen läßt. Dasselbst wird die Schwingungsdifferenz der *M*-Absorptionsgrenzen g_1, g_2 (vgl. Fig. 2 der vorangehenden Note von Kossel) verglichen mit der Schwingungsdifferenz der beiden *M*-Linien α und β . Erstere erweist sich etwas größer als letztere: Bildet man aber die Differenz zwischen β und dem weicherem Begleiter α' von α , so findet man Gleichheit zwischen dieser Differenz und der Differenz der Grenzen. Die Wellenlängendifferenz in 10^{-11} cm zwischen α' und α beträgt nach Tabelle 23 von Stenström bei U und Th 15 bzw. 14; daraus folgt als Schwingungsdifferenz in 10^4 cm: 9,8 bzw. 8,2. Addiert man diese Zahlen zu den von Stenström angegebenen Schwingungsdifferenzen $\beta - \alpha$ (erste Spalte der folgenden Tabelle), so entsteht die Schwingungsdifferenz $\beta - \alpha'$ (zweite Spalte); sie ist mit der von Stenström in seiner Tabelle 32 angegebenen Differenz der Grenzen $g_2 - g_1$ (dritte Spalte) völlig identisch:

	$\beta - \alpha$	$\beta - \alpha'$	$g_2 - g_1$
U	133,5	143,3	142
Th	120,6	128,8	128

Es wiederholt sich also in der *M*-Serie derselbe Sachverhalt, der von der *K*- und *L*-Serie her bekannt ist:

1. Die Schwingungsdifferenz der beiden Linien α, α' der *K*-Serie ist gleich dem Dublett der *L*-Serie (Kossel).

2. Das *L*-Dublett tritt an vier verschiedenen Stellen der *L*-Reihe auf (Sommerfeld) und ist gleich der Schwingungsdifferenz der beiden *L*-Absorptionsgrenzen (Kossel, Wagner).

3. Der genaue Wert des *L*-Dubletts ergibt sich als Schwingungsdifferenz, nicht zwischen der stärksten Linie α und der zweitstärksten β

der L -Serie, sondern zwischen dem weicheren Begleiter α' von α und der Linie β (Sommerfeld).

4. Die Schwingungsdifferenz der beiden Linien α , α' der L -Serie findet sich wieder in der M -Serie (Swinne).

Der letzte Satz bedeutet bereits die Übertragung des Satzes 1 von der K - und L -Serie auf die L - und M -Serie. Die vorangehende Tabelle berechtigt uns, in gleicher Weise die Sätze 2 und 3 von der L -Serie auf die M -Serie zu übertragen.

5. Das M -Dublett ist gleich der Schwingungsdifferenz der beiden ersten M -Absorptionsgrenzen g_1 , g_2 .

6. Der genaue Wert des M -Dubletts ergibt sich als Schwingungsdifferenz, nicht zwischen den beiden stärksten M -Linien α und β , sondern zwischen dem weicheren Begleiter α' von α und der Linie β .

Das hier festgestellte Verhalten ist also ein typisches und durchgehendes. Man wird erwarten, dasselbe in einer bei den schwersten Elementen vielleicht noch zu beobachtenden N -Serie wiederzufinden und wird daraus prinzipielle Schlüsse ziehen dürfen.

2. Anwendung des Auswahlprinzips auf die Feinstrukturen der M - und L -Serie. Das Auftreten von 1, 2, 3 Absorptionsgrenzen in der K -, L - und M -Serie weist auf die Quantenzahlen 1, 2, 3 hin. Kossel hebt in der vorangehenden Note bereits die angenäherte Wasserstoffähnlichkeit des Triplets g_1 , g_2 , g_3 hervor, die sich in dem ungefähren Verhältnis 1 : 3 der Schwingungsdifferenzen $g_3 - g_1 : g_3 - g_2$ ausspricht. Eine allgemeinere Unterlage findet die Wasserstoffähnlichkeit des Grenztripletts $g_1 g_2 g_3$ in dem Verhalten des L -Dubletts $\alpha\alpha'$, welches ja nach Satz 4 und 5 der vorigen Nummer gleich ist der Schwingungsdifferenz $g_2 - g_1$. Wie ich früher¹⁾ hervor gehoben habe, ist die Wellenlängendifferenz $\Delta\lambda$ der L -Linien α und α' merklich konstant für alle Elemente des periodischen Systems. Das bedeutet für die Schwingungsdifferenz $\Delta\nu$ eine Zunahme mit der vierten Potenz der Ordnungszahl und diese wiederum folgt aus der Annahme der Wasserstoffähnlichkeit der zugehörigen (Kreis- und Ellipsen-) Bahnen. Die ungefähre Wasserstoffähnlichkeit des Grenztripletts $g_1 g_2 g_3$ darf hiernach, wenigstens für die erste Grenzdifferenz $g_1 g_2$, auf alle Elemente verallgemeinert werden.

Man hat also drei „ M -Niveaus“ M_1 , M_2 , M_3 , denen man, ähnlich wie bei einem Wasserstofftriplett, die drei Quantensummen $3 + 0$, $2 + 1$, $1 + 2$ zuschreiben wird. In jeder dieser drei Summen bedeutet

¹⁾ Ann. d. Phys. (4) 51, 137, 1916, Fig. 2; vgl. auch mein Buch „Atombau und Spektrallinien“ (Friedr. Vieweg & Sohn, 1919), S. 197.

die erste Zahl eine „azimutale“, die zweite eine Art „radialer Quantenzahl“. Das Niveau M_1 würde also einer Kreisbahn entsprechen (radiale Quantenzahl 0), das Niveau M_2 und M_3 je einer Art Ellipsenbahn. In gleicher Weise sprechen wir, wie üblich, von zwei L -Niveaus L_1 ($2 + 0$, Kreisbahn) und L_2 ($1 + 1$, Ellipsenbahn). Wir wollen zusehen, was wir aus dieser Systematik mit Hilfe des Auswahlprinzips schließen können.

Das Auswahlprinzip besagt, daß die azimutale Quantenzahl höchstens um eine Einheit springen kann. Genauere Intensitätsrechnungen, wie sie Kramers nach dem Bohrschen Analogieprinzip aus-

geführt hat, zeigen überdies, daß der Übergang $n \rightarrow n - 1$ bevorzugt wird (zu größerer Intensität führt), als der Übergang $n \rightarrow n + 1$ ¹⁾ oder $n \rightarrow n$.

Dies wird durch unsere Figur verdeutlicht: Wir stellen darin nicht die Bahnen selbst, sondern die Höhe der betreffenden Energieniveaus dar. Emission bedeutet Herabfallen von einem Energieniveau in ein tieferes, Absorption bedeutet Herausheben aus einem Energieniveau an die Atomoberfläche bzw. ins Unendliche (Energieniveau 0).

¹⁾ In meiner ursprünglichen Darstellung (Münchener Sitzungsber. 1916, S. 448) hatte ich, allerdings ohne theoretische Grundlagen dafür zu haben, einen Übergang im Sinne wachsender Quantenzahlen überhaupt für unmöglich erklärt. Auch im folgenden wird sich keine Linie ergeben, die einem Übergange $n \rightarrow n + 1$ entspricht.

Die Energiedifferenzen sind in der Figur maßstäblich nicht richtig wiedergegeben, sondern in den oberen Stufen der Deutlichkeit wegen zu groß gezeichnet.

Wir schließen nun an Hand des Auswahlprinzips aus der Figur:

Die stärkste Linie der L -Serie entsteht beim Übergange von M_1 in L_1 ($3 \rightarrow 2$), die zweitstärkste beim Übergange von M_2 in L_2 ($2 \rightarrow 1$); dies sind die Linien α und β der L -Serie. Das L -Dublett (Niveaudifferenz zwischen L_1 und L_2) ist aber nicht gleich der Schwingungsdifferenz α und β . Vielmehr müssen wir statt α den weicherer Begleiter α' (Übergang von M_2 in L_1 , $2 \rightarrow 2$) mit β vergleichen, um bei gleichem Ausgangsniveau M_2 in der Differenz des Endniveaus $L_1 - L_2$ das richtige L -Dublett zu erhalten. Hiermit ist unser obiger Satz 3 erklärt und auf die klare Forderung des Auswahlprinzips zurückgeführt. Umgekehrt weist die Gültigkeit des Satzes 3 auf die dreiquantige Deutung des M -Termes und auf die Zuordnung der azimuthalen Quantenzahlen 3, 2, 1 zu den drei Niveaus M_1, M_2, M_3 hin.

Daß kein Übergang von M_1 nach L_2 ($3 \rightarrow 1$) vorhanden ist, liegt ganz im Sinne des Auswahlprinzips; wir haben also keine der α -Linie korrespondierende, β benachbarte Linie im genauen Dublettabstande ($L_1 L_2$) zu erwarten. Dagegen wäre der Übergang M_3 in L_1 ($1 \rightarrow 2$, in der Figur punktiert angedeutet) durch das Auswahlprinzip nicht strikte verboten, sondern mit geringer Intensität möglich. In Wirklichkeit ist die betreffende Linie (sie würde ein zweiter weicherer Begleiter von L_α sein) niemals beobachtet (vgl. hierzu die Anmerk. 2 auf der vorigen Seite). Denkbar wäre auch der Übergang M_3 in L_2 ($1 \rightarrow 1$ ebenfalls punktiert). Es liegt nahe, die Linie v , welche β auf der weichen Seite begleitet, auf diesen Übergang zurückzuführen. Ich habe aber schon früher betont¹⁾, daß dies unzulässig ist, weil die Linie v etwa bei der Ordnungszahl 60 die β -Linie überschneidet. Dasselbe schließt man jetzt aus den Stenströmschen Messungen der M -Absorptionsgrenzen: Entspränge v aus dem Übergange $M_3 \rightarrow L_2$, so müßte die Schwingungsdifferenz $\beta \rightarrow v$ gleich sein der Schwingungsdifferenz der Grenzen $g_3 - g_2$, was bei U und Th nicht zutrifft²⁾. Man gelangt also zu dem überraschenden Resultat (vgl. auch das Ende von Nr. 14 der vorangehenden Arbeit), daß das Energie-

¹⁾ Ann. d. Phys. (4) 51, 139, 1916.

²⁾ Bei U und Th ist allerdings die Linie v bisher nicht direkt gemessen; man kann aber ihre Lage ohne Unsicherheit aus der gemessenen Linie φ bestimmen vermöge der für alle Elemente konstanten Wellenlängendifferenz $\varphi - v$.

niveau M_3 , das in Absorption nachgewiesen ist, in Emission nicht auftritt, weder als weicherer Begleiter von α noch in Gestalt der Linie ν als Begleiter von β .

Die obige Verknüpfung unseres Satzes 3 mit dem Auswahlprinzip ist völlig befriedigend und naturgemäß. Sie erweitert sich (vgl. den obersten Teil unserer Figur) in folgender Weise auf das Verhältnis zwischen N - und M -Term: Man denke sich den N -Term vierquantig und stelle seine beiden obersten Niveaus (4, 0) und (3, 1) durch die Energiestufen N_1 und N_2 der Figur dar. Dann liefert der Übergang $N_1 \rightarrow M_1$ ($4 \rightarrow 3$) nach dem Auswahlprinzip die stärkste Linie α der M -Serie, der Übergang $N_2 \rightarrow M_2$ ($3 \rightarrow 2$) die zweitstärkste Linie β . Der Übergang $N_2 \rightarrow M_1$ ($3 \rightarrow 3$) gibt Anlaß zu dem weicherer Begleiter α' von α in der M -Serie und die Figur zeigt unmittelbar, daß entsprechend unserem Satze 6 dieser Begleiter von der Linie β die charakteristische Schwingungsdifferenz der M -Serie aufweist, welche gleich ist der Schwingungsdifferenz der M -Absorptionsgrenzen g_1 und g_2 .

Umgekehrt wird man nicht umhin können, in dieser völlig sachgemäßen Erklärung unseres Satzes 6 eine Bestätigung für die Annahme von der vierquantigen Natur des N -Termes zu sehen (genauer gesagt für die mehr als dreiquantige Natur desselben).

3. Die verschiedenen N -Niveaus und ihre Äußerung in der L -Serie. Die angenäherte Wasserstoffähnlichkeit der N -Differenzen ist nicht wie diejenige der M -Differenzen durch bestimmte Tatsachen zu belegen. Während sich im M -Triplet das Verhältnis der Schwingungsdifferenzen ungefähr gleich 1:3 ergab, sollten für das „ N -Quartett“ bei voller Wasserstoffähnlichkeit als Verhältniszahlen auftreten¹⁾ 1:2:6. Wir kennen nur die Schwingungsdifferenz $N_1 - N_2$ bei U und Th aus dem M -Dublett ($\alpha\alpha'$). Sie ist, wie in Nr. 1 berechnet wurde, 9,8 bzw. $8,2 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$. Der theoretische Wert dieser Differenz (des ersten Linienabstandes in einem wasserstoffähnlichen Quartett) ist, summarisch gerechnet:

$$\frac{1}{3} \frac{N\alpha^2}{4^4} \cdot Z_N^4, \quad (1)$$

wo N die Rydberg-Frequenz, α die Konstante der Feinstruktur ($2\pi e^2/h$) und Z_N die effektive Kernladungszahl für den N -Ring be-

¹⁾ Vgl. hierfür und für die folgenden Formeln die auf S. 136 zitierte Annalenarbeit S. 64 oder das dort zitierte Buch, Kap. V, § 3.

deutet. Der entsprechende Wert für die erste Liniendifferenz im „*M*-Triplet“ (gleich der Grenzdifferenz $g_2 - g_1$) beträgt:

$$\frac{1}{2} \frac{N\alpha^2}{3^4} \cdot Z_M^4, \quad (2)$$

unter Z_M die effektive Kernladungszahl für den *M*-Ring verstanden. Das Verhältnis dieses Wertes zum vorhergehenden wird:

$$\frac{3}{2} \frac{4^4}{3^4} \left(\frac{Z_M}{Z_N} \right)^4 = 4,75 \left(\frac{Z_M}{Z_N} \right)^4. \quad (3)$$

Wir vergleichen mit diesem theoretischen Wert den Beobachtungswert desselben Verhältnisses. Er ist nach den obigen Angaben über die Schwingungsdifferenz ($N_1 N_2$) und nach den Angaben der Tabelle in Nr. 1 über die Schwingungsdifferenz ($M_1 M_2$) (dort als $g_2 - g_1$ aufgeführt)

$$\text{für U: } \frac{142}{9,8} = 14,5, \quad \text{für Th: } \frac{128}{8,2} = 15,6.$$

Daraus folgt als Verhältnis der effektiven Kernladungszahlen

$$\begin{aligned} \text{für U: } \frac{Z_M}{Z_N} &= \left(\frac{14,5}{4,75} \right)^{1/4} = 1,32, \\ \text{für Th: } \frac{Z_M}{Z_N} &= \left(\frac{15,6}{4,75} \right)^{1/4} = 1,35. \end{aligned}$$

Diese Zahlen sind durchaus vertrauenerweckend. In der Tat muß die effektive Kernladung für den *N*-Ring kleiner sein als für den *M*-Ring, ungefähr um die im *M*-Ring enthaltene Elektronenzahl.

Entsprechenderweise können wir das *L*-Dublett vergleichen z. B. mit der Schwingungsdifferenz $g_2 - g_1$ des *M*-Triplets. Jenes beträgt theoretisch (von den höheren Relativitätskorrekturen abgesehen, unter Z_L die effektive Kernladungszahl für den *L*-Ring verstanden):

$$\frac{N\alpha^2}{2^4} Z_L^4. \quad (4)$$

Das Verhältnis zur theoretischen Schwingungsdifferenz (2) im *M*-Ringe wird:

$$2 \frac{3^4}{2^4} \left(\frac{Z_L}{Z_M} \right)^4 = 10,125 \left(\frac{Z_L}{Z_M} \right)^4. \quad (5)$$

Wir vergleichen es mit den Beobachtungswerten des *L*-Dubletts und den schon vorher benutzten Beobachtungswerten aus der *M*-Serie

$$\text{für U: } \frac{3018}{142} = 21,25, \quad \text{für Th: } \frac{2733}{128} = 21,35.$$

Daraus folgt, für beide Elemente gemeinsam:

$$\frac{Z_L}{Z_M} = \left(\frac{21,30}{10,125} \right)^{1/4} = 1,20.$$

Auch dieses Zahlenverhältnis ist der Größenordnung nach plausibel.

Die vierquantige Natur des N -Ringes, die in der vorigen Nummer mittels des Auswahlprinzips, in dieser Nummer durch die Größe der Schwingungsdifferenz ($N_1 N_2$) begründet wurde, läßt einen Schluß auf die Linien γ und δ der L -Serie zu. Die Linie L_γ bedeutet einen Übergang (vgl. unsere Figur), der in dem Niveau L_1 endigt (Quantenzahlen 2, 0) und ausgeht von einem Niveau des N -Ringes. Nach dem Auswahlprinzip ist dieses N -Niveau nicht N_1 (Quantenzahlen 4, 0), sondern vielmehr N_2 (Quantenzahlen 3, 1). Entsprechend bedeutet L_δ einen Übergang, der in L_2 (1, 1) endigt und ausgeht nicht von N_1 oder N_2 , sondern von N_3 (2, 2). Deshalb haben wir auch hier (ebenso wie zwischen den Linien L_α und L_β) eine Schwingungsdifferenz $\delta - \gamma$ zu erwarten, die, streng genommen, nicht gleich der Grenzdifferenz $L_2 - L_1$, sondern etwas kleiner ist. Ferner haben wir auch hier neben L_γ einen Satelliten L'_γ zu erwarten (in unserer Figur punktiert), der, schwächer und weicher als L_γ , ausgeht von dem Niveau N_3 und endigt in L_1 . Die genaue Grenzdifferenz $L_2 - L_1$ müßte als Dublettastand auftreten zwischen L_δ und diesem Satelliten L'_γ .

Bei U kennen wir die Differenz $N_2 - N_1$ gleich $9,8 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$, wir schätzen nach der Regel der ungefähren Wasserstoffähnlichkeit die Differenz $N_3 - N_2$ doppelt so groß, also zu etwa $20 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$. Dies ist zugleich der mutmaßliche Abstand in Schwingungszahlen des Satelliten L'_γ von L_γ und der Unterschied, um den der Dublettastand $L_\delta - L_\gamma$ hinter dem wahren Werte des L -Dubletts zurückbleiben sollte. Da das L -Dublett von U $3018 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ beträgt, so würde der relative Defekt im Schwingungsabstände der Linien γ und δ betragen:

$$\frac{20}{3000} = 0,66 \text{ Proz.}$$

Bei Th ergibt sich auf dieselbe Weise als relativer Defekt 0,59 Proz.

Wir vergleichen diese Forderung des Auswahlprinzips mit den neuesten Präzisionsmessungen von Siegbahn¹⁾ in der L -Serie von Wolfram. Danach ist (die Schwingungsdifferenzen in Teilen der Rydberg-Frequenz N ausgedrückt):

$$\beta - \alpha' = 98,54, \quad \delta - \gamma = 98,05.$$

Während $\beta - \alpha'$ die wahre Größe des L -Dubletts liefert (im Gegensatz zu $\beta - \alpha$, welche Differenz erheblich dahinter zurück-

¹⁾ Phys. ZS. 20, 536, 1919.

bleibt), ist $\delta - \gamma$ unserer Vermutung gemäß tatsächlich etwas kleiner. Und zwar beträgt der relative Defekt von $\delta - \gamma$ in gutem Anschluß an die vorangehenden Schätzungen:

$$\frac{0,49}{98,54} = 0,5 \text{ Proz.}$$

Der vermutete Satellit γ' würde von γ in Schwingungszahlen denselben Abstand (0,49 gleich dem Niveauunterschied zwischen N_2 und N_3) haben. Während für γ nach Siegbahn $\nu/N = 733,76$ ist, haben wir hiernach für γ' zu erwarten $\nu/N = 733,27$. Es ist klar, daß dieser Satellit in der Beobachtung von der Linie γ nicht zu trennen ist.

Gegen diese an sich durchaus einleuchtende und nach dem Auswahlprinzip vorgezeichnete Erklärung des Unterschiedes von $\beta - \alpha'$ und $\delta - \gamma$ spricht allerdings der Umstand, daß Siegbahn für die Schwingungsdifferenz $\vartheta - \xi$ einen noch kleineren Wert 97,55 und für $\varepsilon - \eta$ einen größeren Wert 98,76 findet. Es hat hiernach den Anschein, als ob die fraglichen Unterschiede systematisch von der Härte der Linien abhingen, was theoretisch nicht zu verstehen ist. Von unserem Standpunkte aus hätten wir auch bei $\vartheta - \xi$ einen gewissen Fehlbetrag gegenüber dem wahren L -Dublett zu erwarten, der von den Niveaudifferenzen im nächst höheren „ O -Ringe“ herühren würde; dieser Fehlbetrag müßte aber (wegen des engeren Zusammenrückens der verschiedenen Niveaus des O -Ringes im Vergleich mit denjenigen des N -Ringes) kleiner sein als im Dublett $\delta - \gamma$; d. h. $\vartheta - \xi$ müßte größer sein als $\delta - \gamma$, im Gegensatz zu der Feststellung Siegbahns. Bei der Dublettdifferenz $\varepsilon - \eta$ läßt sich theoretisch nichts sagen, da der Ursprung dieser Linien noch zu ungeklärt ist.

4. Zur Kosselschen Erklärung der Kombinationsdefekte. Die größte Schwierigkeit in der Theorie der Röntgenspektren scheinen mir, wie ich schon mehrfach ausgeführt habe, die Kombinationsdefekte zu bilden. Wegen des empirischen Sachverhaltes vergleiche man die vorangehende Note von Kossel, desgleichen wegen der Erklärung, die Kossel dafür vorschlägt. Diese Erklärung ist äußerst befriedigend, da sie im Gegensatz zu anderen Erklärungsversuchen (Smekal, Vegard) keine neuen Annahmen nötig macht. Sie zeigt ohne weiteres, daß Kombinationsdefekte theoretisch gefordert werden müssen, und zwar in dem von der Beobachtung festgestellten Sinne.

In unserer Figur ist links der Ursprung der K_β -Emission angedeutet. Bei direkter Übertragung unserer bisherigen auf dem Auswahlprinzip fußenden Betrachtungen sollte der K_β -Pfeil von

M_2 (2, 1) bis K (1, 0) reichen. Daneben sollte, ebenfalls in Analogie mit den früheren Betrachtungen, ein schwächerer Satellit auftreten, der von M_3 (1, 2) nach K (1, 0) führt. Der letztere Pfeil ist, ebenso wie die von dem gleichen Niveau M_3 ausgehenden, nicht beobachteten Übergänge in der L -Serie, punktiert eingezeichnet. Wir erwarten, daß die K_β -Emission im Sinne des ausgezogenen Pfeiles ($M_2 \rightarrow K$) vor sich geht („erste Deutung von K_β “); die durch den punktierten Pfeil angezeigte Entstehungsweise, die zwar durch das Auswahlprinzip nicht verboten ist, sehen wir wegen der geringen Intensität der Übergänge $n \rightarrow n$ und wegen der sonstigen Unwirksamkeit des M_3 -Niveaus als unwahrscheinlich an („zweite Deutung von K_β “).

Die Gleichheit zwischen K_β und der Summe der Schwingungszahlen von K_α und L_α war nur so lange zu erwarten, als man die Vielfachheit des M -Niveaus nicht in Rücksicht zog. Mit Berücksichtigung derselben und des Auswahlprinzips, angewandt auf unsere „erste Deutung“ von K_β , soll dagegen sein (vgl. die Figur):

$$K_\alpha + L - K_\beta = g_2 - g_1. \quad (6)$$

Kossel hat, indem er von der „zweiten Deutung“ der K_β -Linie ausgeht, bei U und Th die von Stenström gemessenen Grenzdifferenzen $g_3 - g_1$ in seiner Fig. 3 verglichen mit den Kombinationsdefekten bei den leichteren Elementen und jene in Übereinstimmung mit diesen gefunden. Kossel vermutet dementsprechend, daß allgemein gelte:

$$K_\alpha + L_\alpha - K_\beta = g_3 - g_1. \quad (7)$$

Zugunsten der Kosselschen Auffassung läßt sich das folgende, freilich noch recht unsichere empirische Argument anführen.

Bei der „ersten Deutung“ müßte, wie erwähnt, K_β auf der weicherer Seite von einem Satelliten begleitet sein, der unserem punktierten Pfeil entspräche und von der Hauptlinie einen in Wellenlängen gemessenen ungefähr konstanten Abstand haben müßte. Bei der „zweiten Deutung“ würde, entgegen unserer Erwartung, der punktierte Pfeil die Hauptlinie darstellen; derselbe würde dann nach der härteren Seite hin einen Satelliten haben müssen, der unserem ausgezogenen Pfeil entspräche und ebenfalls konstante Wellenlängendifferenz gegen die Hauptlinie aufweisen müßte.

Nun hat Siegbahn die Feinstruktur von K_β genau untersucht. Er findet einen Begleiter auf der weicherer Seite, der einen mit abnehmender Ordnungszahl wachsenden Wellenlängenabstand von der Hauptlinie besitzt¹⁾ und seinen Ursprung in der Duplizität des

¹⁾ M. Siegbahn, Ann. d. Phys. 59, 69, 1919.

L -Ringes zu haben scheint¹⁾. Außerdem beobachtet er nach freundlicher brieflicher Mitteilung bei einigen Elementen einen Begleiter auf der härteren Seite von etwa konstantem Wellenlängenabstand. Das Auftreten des letzteren wäre in Übereinstimmung mit unserer zweiten Deutung von K_β und würde also die Kosselsche Auffassung der Kombinationsdefekte stützen.

Allerdings müßte sich dann das Auswahlprinzip eine unerwartete Korrektur gefallen lassen. Es müßte nämlich im vorliegenden Falle, wo beim Übergange der besetzte L -Ring passiert wird, nicht den Übergang $n \rightarrow n-1$, sondern den Übergang $n \rightarrow n$ begünstigen.

Wegen der prinzipiellen Wichtigkeit der Frage darf ich aber einige quantitative Bedenken nicht unterdrücken, die sich gegen die Kosselsche Auffassung erheben. Vorab sei bemerkt, daß sie sich auf die Annahme einer angenäherten Wasserstoffähnlichkeit der M - und N -Niveaus gründen, eine Annahme, die man vielleicht gerade bei den hier in Betracht kommenden tieferen Niveaus (exzentrischeren Bahnen) in Zweifel ziehen kann.

Wir prüfen die Gl. (6) und (7) an den Siegbahnschen Messungen für Wolfram²⁾. Drücken wir die Schwingungszahlen wieder in Teilen der Rydberg-Frequenz N aus, so ergibt sich als linke Seite von (6) und (7)

$$K_\alpha + L_\alpha - K_\beta = 4363,3 + 618,5 - 4942,9 = 38,9.$$

Die Grenzdifferenz $g_2 - g_1$ entnehmen wir aus der Dublett-differenz ($L_\alpha L_\alpha'$). Sie beträgt, in gleichem Maße gemessen, nur 4,2. Der wirkliche Kombinationsdefekt ist also ein Vielfaches des theoretisch nach Gl. (6) erwarteten.

Aber auch, wenn wir uns auf den Standpunkt der Gl. (7) stellen, kommen wir in Schwierigkeiten. Hier ist die Grenzdifferenz $g_3 - g_1$ zunächst nicht bekannt. Bei voller Wasserstoffähnlichkeit würde gelten $(g_3 - g_2) = 3(g_2 - g_1)$. Statt 3 ergibt sich bei U und Th nach Stenström (vgl. Nr. 10 der Kosselschen Arbeit) 3,3 bzw. 3,6. Selbst wenn wir für Wolfram diese Zahl auf 4 erhöhen, erhalten wir für die fragliche Grenzdifferenz $g_3 - g_1$, die nach Gl. (7) den Kombinationsdefekt ergeben sollte:

$$g_3 - g_1 = (g_2 - g_1) + (g_3 - g_2) = 5(g_2 - g_1) = 5 \cdot 4,2 = 21.$$

Auch diese Zahl bleibt also erheblich hinter dem Erfahrungswerte 38,9 des Kombinationsdefektes zurück.

¹⁾ A. Sommerfeld, Münchener Akademie, 1. Juni 1918, S. 367.

²⁾ Phys. ZS., I. c.

Dasselbe gilt von dem Kombinationsdefekt zwischen der L - und M -Serie. Nach unserer Figur und der sonst bewährten Anwendung des Auswahlprinzips wäre hier zu erwarten

$$L_a + M_a - L_p = (g_2 - g_1)N,$$

wo rechts die Differenz der beiden ersten Grenzen der N -Serie steht. Diese ist uns bei U und Th aus den Stenströmschen Messungen des Dubletts ($M_a M_{a'}$) bekannt und beträgt in Teilen von N berechnet

$$0,89 \text{ bzw. } 0,75.$$

Dagegen ist der erfahrungsmäßige Wert dieses Kombinationsdefektes für U und Th

$$28 \text{ bzw. } 30.$$

Unser theoretischer Wert ist also hier ganz erheblich zu klein. Er bleibt es auch dann, wenn wir annehmen wollen, daß L_p statt von dem nach dem Auswahlprinzip zunächst zu erwartenden Niveau N_2 von dem tiefsten N -Niveau ausginge. Wegen der Abstandsverhältnisse 1:2:6 in einem wasserstoffähnlichen Quartett würde dann der Kombinationsdefekt $1 + 2 + 6 = 9$ mal so groß werden wie vorher, also

$$9 \cdot 0,89 = 8,1 \text{ bzw. } 9 \cdot 0,75 = 6,8,$$

was noch lange nicht an den Erfahrungswert heranreicht, auch dann nicht, wenn wir statt der Zahl 9 eine erheblich größere zulassen. Ich komme hiernach zu dem Schlusse:

Der Kosselsche Vorschlag ist bei der Frage nach dem Ursprung der Kombinationsdefekte in jedem Falle im Auge zu behalten. Er kann aber bei der sonst bewährten Anwendung des Auswahlprinzips nur einen kleinen Bruchteil der wirklich beobachteten Kombinationsdefekte erklären. Auch bei einer durch die Struktur der K_β -Linie vielleicht nahe gelegten Abänderung des Auswahlprinzips scheint er die Kombinationsdefekte quantitativ nicht richtig wiederzugeben, es sei denn, daß die Annahme einer auch nur angenäherten Wasserstoffähnlichkeit in den M - und N -Grenzen irreführend ist.

5. Über die den einzelnen Atomringen beizulegenden Quantenzahlen. Unsere Betrachtungen in den ersten Nummern ergeben mit einiger Sicherheit, daß die Quantenzahlen (Quantensummen) in den aufeinanderfolgenden „Ring“ (besser „Schalen“) des Atominnern je um eine Einheit von innen nach außen wachsen. Diese Annahme ist so alt wie die Theorie der Röntgenspektren selbst und wurde durch meine Theorie der L -Dubletts, im besonderen für die zweite Schale, gesichert. Dieselbe Annahme hat nach dem Vor-

gange von Debye unter anderen Herr Vegard¹⁾ unter dem Namen „Hypothese der veränderlichen Quantenzahlen“ seinen Berechnungen der Besetzungszahlen der Ringe zugrunde gelegt. Während aber die Berechnungen Vegards den Gang der Beobachtungen nur in groben Zügen wiedergeben und daher auch die zugrunde gelegte Annahme über die Quantenzahlen nur ungefähr bestätigen können, sind die hier besprochenen Kriterien von einem höheren Grade der Sicherheit. Sie gründen sich auf die genaue Koinzidenz gewisser Schwingungsdifferenzen und auf das Fehlen anderer nach dem Auswahlprinzip verbotener Linien.

Indessen kann das Anwachsen der Quantenzahlen nicht systematisch bis zur Atomoberfläche fortgehen; vielmehr verlangen z. B. die optischen Spektren der Alkalien, deren Grundbahnen sämtlich durch den gleichen s -Term gegeben werden, daß die azimutale Quantenzahl in der Atomoberfläche z. B. von Na K Rb Cs durchweg dieselbe sei, während sie bei systematischer Zunahme je um eine Einheit von Element zu Element innerhalb dieser Reihe zunehmen müßte. Man kann also nicht umhin, anzunehmen, daß die Zunahme der Quantenzahlen im Atominnern von einer Abnahme an der Atomperipherie gefolgt wird, welche den Übergang in den Alltag des Atomäußeren vermittelt.

¹⁾ Die neuerlichen Prioritätsansprüche des Herrn Vegard (vgl. Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 670, 1919), über die sich mancherlei sagen ließe (sie betreffen außer der Hypothese der veränderlichen Quantenzahlen den sogenannten „Ellipsenverein“), möchte ich so lange zu vertagen vorschlagen, bis über die Richtigkeit dieser Annahmen ein klareres Urteil gefällt werden kann, als gegenwärtig.