

**2. Allgemeine spektroskopische Gesetze,  
insbesondere ein magnetooptischer Zerlegungssatz;  
von A. Sommerfeld.**

Nachdem die Struktur der Wasserstofflinien (Balmer-Serie) und der wasserstoffähnlichen Linien (einschließlich der Röntgenspektren) geklärt war, schien es nur ein Schritt, um auch die Struktur der wasserstoff-unähnlichen Linien nach denselben Gesichtspunkten zu behandeln, also z. B. das Dublett der *D*-Linien auf Bahnverschiedenheiten im Atommodell zurückzuführen. Ermutigend war in dieser Hinsicht, daß sich das Dublett von Li quantitativ ( $\Delta\nu = 0,34 \text{ cm}^{-1}$  in den Nebenserien) und qualitativ (nach Lage der Intensität seiner beiden Komponenten) an das Dublett von H ( $\Delta\nu = 0,365 \text{ cm}^{-1}$ ) anschließt. Indessen war von vornherein klar, daß die verschiedenen in einer Wasserstoff-Feinstruktur zusammenfallenden Komponenten bei den wasserstoff-unähnlichen Elementen auseinandertreten in die verschiedenen Serien. Infolgedessen ist nicht das Auftreten von Dubletts oder Triplets, sondern vielmehr das Nebeneinander von Hauptserie, Nebenserien, Bergmannserie als Abbild der Feinstrukturen des Wasserstoffs in den wasserstoff-unähnlichen Spektren anzusehen. Für die Erklärung der Linienstruktur in diesen Spektren gibt daher der Wasserstoff keinen Anhalt.

So kommt es, daß wir der modellmäßigen Bedeutung der Linienmultiplizitäten bei den wasserstoff-unähnlichen Elementen, trotz wiederholter Bemühungen von verschiedenen Seiten, vorläufig ratlos gegenüberstehen. Um so wertvoller sind alle Gesetzmäßigkeiten, die sich empirisch für die Linienmultiplizitäten aufstellen lassen, zumal wenn sie so durchgreifender und einfacher Art sind wie die hier vorliegenden. Es ist die Absicht des folgenden, einige schon bekannte dahin gehörende Gesetze weiter auszuführen und einige neue zu begründen. Insbesondere sei schon hier auf den an letzter Stelle behandelten „magnetooptischen Zerlegungssatz“ hingewiesen, der

eine Harmonie ganzzahliger Verhältnisse enthüllt von einer Reinheit, die auch den durch die moderne Quantentheorie Verwöhnten überraschen wird. Die praktische Bedeutung der vielfachen Linien für die Einordnung der spektroskopischen Beobachtungen in Serien ist bekannt (Gesetz der konstanten Schwingungsdifferenzen usw.). Die theoretische Bedeutung der Linienstrukturen für die modellmäßige Erforschung der Atome wird zweifellos nicht geringer sein. Unserem magnetooptischen Zerlegungssatz dürfen wir außer einer theoretischen auch eine praktische Wichtigkeit für die Deutung und Ordnung der komplizierten Zeemaneffekte zusprechen.

Eine allgemeine Bemerkung, welche dem spektroskopischen Fachmanne nichts Neues sagt, ist für alles folgende im Auge zu behalten: Das Ziel der Spektroskopie ist nicht so sehr die Kenntnis der Linien (Energiedifferenzen), sondern die Kenntnis der Terme (der Energiestufen selbst), in die sich die Schwingungszahlen der Linien nach dem Kombinationsprinzip zerlegen lassen. Diese charakterisieren die Atomzustände und sind die Träger der weiterhin zu betrachtenden Gesetzmäßigkeiten. Wir ordnen die Terme in die Reihe *s*-, *p*-, *d*-, *b*-Term, d. h. Term der „scharfen“ Nebenserie, der Haupt- oder „Prinzipal“-Serie, der „diffusen“ Nebenserie und der „Bergmann“-Serie. Jeder Term ist einer theoretisch unbegrenzten Menge von Werten fähig, die folgendermaßen numeriert werden:

$$\begin{array}{cccc} 2p, & 3p, & 4p, & 5p, \dots \\ & 3d, & 4d, & 5d, \dots \\ & & 4b, & 5b, \dots \end{array}$$

Nur beim *s*-Term geschieht die Numerierung (wie wir sehen werden mit gutem Grunde) nicht ganzzahlig, sondern halbzahlig:

$$1,5 s, \quad 2,5 s, \quad 3,5 s \dots$$

Schreibt man allgemein *mp*, *md*, ... oder ausführlicher (*m*, *p*), (*m*, *d*) bzw. ( $m + \frac{1}{2} \dots s$ ), so heißt *m* die Laufzahl. Wir fassen sie auf als die Summe einer „azimutalen Quantenzahl“ *n* und einer „radialen Quantenzahl“ *n'*. Nach einer früher begründeten Hypothese<sup>1)</sup> hat dabei die azimutale Quantenzahl *n* in der Reihe unserer vier

1) Münchener Akademie, November 1916, S. 159 oder mein Buch „Atombau und Spektrallinien“, Braunschweig, Vieweg, 1919, Kap. IV, § 6, Kap. VI, § 3 und Zusatz 10.

Terme die festen Werte 1, 2, 3, 4; die radiale Quantenzahl durchläuft innerhalb jeder Termart alle ganzzahligen Werte von 0 an. Eine einzelne Serie ist also bestimmt (außer durch die dabei festgehaltene Endbahn) durch die für alle Anfangsbahnen gleiche azimutale Quantenzahl  $n$ . Aus der Formel  $m = n + n'$  und unserer Zuordnung der aufeinander folgenden Terme zu den Werten  $n = 1, 2, 3, 4$  erkennt man, weshalb die vorstehende Aufzählung mit  $2p, 3d, 4b$  und  $1,5s$  (wie wir an Stelle von  $1s$  schreiben) beginnt.

Wie ich ferner a. a. O. gezeigt habe, ergibt sich aus den eindeutigen Regeln der Quantentheorie als allgemeine Form der Terme (wir wählen zunächst den Fall der Hauptserie) die folgende

$$(m, p) = \frac{N}{(m + p + \pi(m, p) + \dots)^2},$$

wo durch  $+$  ... angedeutet ist, daß hier streng genommen weitere Glieder von der Form

$$\pi'(m, p)^2 + \pi''(m, p)^3 + \dots$$

folgen würden.  $N$  ist die Rydberg-Frequenz. Die  $p, \pi, \dots$  sind Konstanten des Atomfeldes und der Serie und sind demgemäß von der radialen Quantenzahl  $n'$  und daher auch von der Laufzahl  $m$  unabhängig. Sie sind im Falle des  $s$ -,  $d$ - oder  $b$ -Termes zu ersetzen durch  $s \sigma \dots$ ,  $d \delta \dots$ ,  $b \beta \dots$ , überdies ist im Falle des  $s$ -Termes  $m$  zu ersetzen durch  $m + \frac{1}{2}$ . Man wird auf diese Weise im wesentlichen (d. h. abgesehen von den Zusatzgliedern  $+$  ...) von der Quantentheorie aus auf die Ritzsche Termdarstellung geführt. Daß durch unsere Erweiterung der Ritzschen Form die Seriedarstellung merklich verbessert wird in Fällen, wo die Ritzsche Form versagt, und daß gerade unsere Art der Erweiterung sachgemäß ist, zeigt E. Fues in seiner später (unter III) zu besprechenden Dissertation.

Dies gilt für den Fall neutraler Atome, wo also das äußere Elektron sich im Felde eines einfach geladenen Atomrestes bewegt (Bogen- oder Flammenspektren). Bei einem ionisierten Atom, wo nach vorheriger Abtrennung eines Elektrons das nunmehr äußerste Elektron von einem zweifach geladenen Atomreste angezogen wird (Funkenspektren), lautet die Termdarstellung:

$$(m, p^*) = \frac{4N}{(m + p^* + \pi^*(m, p^*) + \dots)^2};$$

$p^*, \pi^*, \dots$  sind Konstanten des durch die Ionisierung abgeänderten Atomfeldes; für den Übergang zum  $s$ -,  $d$ -,  $b$ -Term gilt das Gleiche wie oben.

Bei Systemen von Dublett- oder Triplettlinien sind die Atomkonstanten  $p, \pi, \dots$  je zweier oder dreier Werte fähig. Wir schreiben in diesem Falle statt  $p, \pi, (m, p), \dots$ :

$$p_i, \pi_i, (m, p_i), \dots \begin{cases} i = 1, 2 & \text{für Dublettsysteme,} \\ i = 1, 2, 3 & \text{für Triplettssysteme.} \end{cases}$$

Von der größeren oder geringeren Verschiedenheit der Konstanten  $p_i, \dots$  hängt die größere oder geringere Trennung der entstehenden Liniengebilde ab.

### I. Die Permanenz der Multiplizitäten.

Daß bei verwandten Elementen die Linienstruktur qualitativ übereinstimmt, ist allgemein bekannt. So sind nicht nur sämtliche Alkalien durch Dublettsysteme von Serien charakterisiert, sondern ebenso die ihnen entfernter verwandten einwertigen Elemente Cu, Ag. Die Erdalkalien sind in erster Linie durch Triplettssysteme ausgezeichnet, ebenso die ihnen entfernter verwandten Elemente Zn, Cd, Hg. Daneben zeigen diese Elemente Serien von Einfachtermen, zu denen insbesondere die natürliche oder Grundbahn des Atoms (der Term  $1,5s$ , der in der Resonanzlinie und der Hauptabsorptionslinie vorkommt) gehört. Man kann vermuten, daß auch die Triplettssysteme von O, S und Se mit Einfachliniensystemen assoziiert auftreten, die allerdings bei S und Se noch nicht bekannt sind; bei O könnten nach freundlicher Mitteilung Paschens die von Runge und Paschen als Dubletts beschriebenen aber nur einfach gemessenen Serien aus Einfachlinien mit je einem Begleiter bestehen, mit dem sie jedoch (nach Ausweis ihres Zeemaneffektes) kein eigentliches Dublett bilden. Schließlich zeigen die Edelgase und Triaden (die Elemente der zusammengehörigen 0. und 8. Gruppe des periodischen Systems), eine gemeinsame kompliziertere Linienstruktur, die sich bisher nicht durch einfache Gesetze beschreiben läßt, ebenso wie bisher die Serieneinordnung dieser Elemente nicht gelungen ist außer bei Neon und Helium.

Mit dem in der Überschrift genannten „Permanenzgesetz

der Multiplizitäten“ wollen wir aber nicht nur die Erhaltung der Struktur innerhalb einer Vertikalreihe des periodischen Systems bezeichnen. Vielmehr wollen wir mit diesem Namen vor allem auf folgende, bisher wenig beachtete Tatsache hinweisen: *Wenn der  $p$ -Term doppelt oder dreifach ist, so ist es auch der  $d$ -Term.* Nur der  $s$ -Term ist nach allgemeiner spektroskopischer Erfahrung *einfach*, nicht nur bei Einfachliniensystemen, sondern auch bei sonst doppelter oder dreifacher Linienstruktur.

Die übereinstimmende Struktur von  $p$ - und  $d$ -Term findet ihren prägnanten Ausdruck in der von Rydberg formulierten Tatsache der *vollständigen Dubletts und Triplets* in der diffusen Nebenserie, d. h. bei der Kombination des  $p$ - und  $d$ -Termes nach der Formel

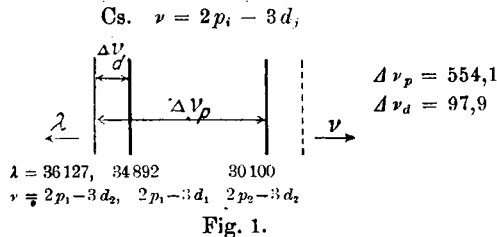
$$(1) \quad r = 2p_i - m d_j.$$

Daß man bei diesen Gebilden einzelne Komponenten als Linien, andere als Satelliten bezeichnet, ist offenbar nicht sachgemäß. In Wirklichkeit handelt es sich bei den vollständigen Dubletts um 3 Linien (gedanklich s. u. um 4), die zusammengehören und aus der Kombination zweier Dublettterme entstehen; ebenso bei den vollständigen Triplets um 6 Linien (gedanklich um 9), die sich aus der Kombination zweier Tripletterme ergeben. Dagegen hat man niemals die Kombination eines Dublett- $p$ -Terms mit einem Triplett- $d$ -Term beobachtet oder umgekehrt. Die durchgehende Struktur dieser Gebilde zeigt also durchweg gleiche Multiplizität im  $p$ - und  $d$ -Term an. (Anders natürlich bei Wasserstoff, wo sich in der theoretischen Feinstruktur von

$$H_\alpha, H_\beta, \dots$$

ein Dublett der Reihe nach mit einem Triplett, Quartett . . paart; auch hierin zeigt sich die Wesensverschiedenheit der Wasserstoff-Feinstrukturen von den sonstigen Linienmultiplizitäten, vgl. oben S. 221). Daß man bei Na und K die vollständigen Dubletts der diffusen Nebenserie nur unvollständig (mit zwei Linien) beobachtet hat, ist natürlich kein Einwand. Der  $d$ -Term ist weniger getrennt wie der  $p$ -Term (vgl. unten bei Cs) und wird in der Reihe der Alkalien erst bei Rb andeutungsweise aufgelöst. Ebenso erscheint das vollständige Triplett von Mg als einfaches Triplett, um erst bei den schwereren Elementen, insbesondere bei Hg, seine wahre Struktur zu zeigen.

Zur Veranschaulichung geben wir hier die Linien  $2p_1-3d_1$  für Cs und Cd wieder in der Skala der  $\nu$ , jedoch bei Cd der Deutlichkeit wegen nicht maßstäblich. Die beige-schriebenen  $\Delta\nu$  zeigen den Ursprung der Komponentenabstände aus dem  $p$ - oder  $d$ -Term an. Die sogenannten „Satelliten“ sind schwach, die „Linien“ stark gezeichnet. Wesentlich für unsere Auffassung<sup>1)</sup> ist die Ergänzung des Liniengebildes durch die punktierten (nicht beobachteten) Linien.



Bei dem (im Ultraroten gelegenen) Cs-Dublett der diffusen Nebenserie (Fig. 1) beträgt der aus der Duplizität des  $p$ -Terms hervorgehende Dublett-Abstand

$$\Delta\nu_p = 2p_1 - 2p_2 = 554,1 \text{ cm}^{-1};$$

derselbe Wert ist aus der Hauptserie und den Grenzen der beiden Nebenserien her bekannt. Nach einer allgemein gültigen Regel (vgl. Nr. II) findet er sich hier nicht zwischen den beiden Hauptlinien, sondern zwischen dem Satelliten und der entfernteren Hauptlinie. Der Abstand zwischen dem Satelliten und der benachbarten Hauptlinie ist gleich dem aus der Duplizität des  $d$ -Terms hervorgehenden Dublett

$$\Delta\nu_d = 3d_1 - 3d_2 = 97,9 \text{ cm}^{-1}.$$

Indem wir die punktierte, nicht beobachtete Linie rechts hinzufügen, tritt zwischen dieser und den beiden Hauptlinien der Abstand  $\Delta\nu_p$  und  $\Delta\nu_d$  zum zweiten Male auf.

Numerieren wir mit Paschen beide Terme nach der Größe ihrer Schwingungszahl, so daß

$$(m, p_2) > (m, p_1), \quad (m, d_2) > (m, d_1)$$

(die Intensität geht im umgekehrten Sinne), so entsprechen den vier Linien in der Reihe von links nach rechts die darunter geschriebenen Symbole  $2p_1 - 3d_2$  usw. Man sieht also, daß

1) Diese Auffassung ist bereits angedeutet in Ann. d. Phys. 51. S. 79. 1916. Fig. 7.

die Bedingung für das Vorhandensein der Linien<sup>1)</sup> in der Bezeichnungsweise der Gleichung (1) lautet

$$(2) \quad j \geq i.$$

Die punktierte Linie würde die Schwingungszahl haben

$$\nu = 2p_2 - 3d_1.$$

Ähnlich Fig. 2, welche das vollständige Triplet der diffusen Nebenserie von Cd<sup>2)</sup> darstellt: die drei Hauptlinien sind

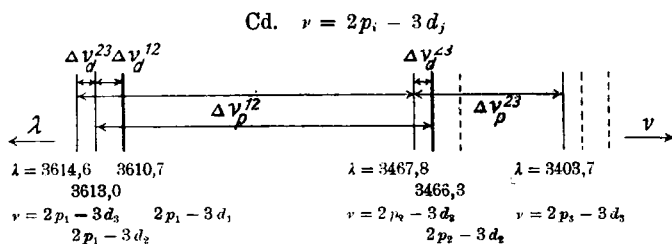


Fig. 2.

auf der Seite der größeren Wellenlängen von 2,1 oder 0 Satelliten begleitet. Die aus der dreifachen Natur des  $p$ -Terms hervorgehenden Abstände betragen

$$\Delta \nu_p^{12} = 2p_2 - 2p_1 = 1171 \text{ cm}^{-1},$$

$$\Delta \nu_p^{23} = 2p_3 - 2p_2 = 542 \text{ cm}^{-1},$$

die aus der dreifachen Natur des  $d$ -Terms entspringenden Abstände sind

$$\Delta \nu_d^{12} = 3d_2 - 3d_1 = 18 \text{ cm}^{-1},$$

$$\Delta \nu_d^{23} = 3d_3 - 3d_2 = 12 \text{ cm}^{-1}.$$

Nach Hinzufügung der punktierten Linien tritt jeder dieser Abstände dreimal auf; in der Figur sind nur die Abstände zwischen den realen Linien eingetragen, also z. B. der Abstand  $\Delta \nu_p^{12}$  zwischen der zweiten Hauptlinie und dem ersten Satelliten der ersten Hauptlinie usw. Die unter der Figur angedeutete Termbezeichnung läßt erkennen, daß die realen Linien auch hier durch die Bedingung (2) gegeben sind; die in der Formel (1) überdies enthaltenen, der Bedingung (2) widersprechenden Linien sind unsere punktierten Komponenten.

1) Wie bei Popow, Ann. d. Phys. **45**, S. 151. 1914.

2) Wir wählen Cd statt des besser aufzulösenden Hg, weil bei Hg die Komponentenfolge im  $d$ -Triplet eine unnormale ist. Während sonst  $\Delta \nu_d^{12} > \Delta \nu_d^{23}$  (ebenso wie  $\Delta \nu_p^{12} > \Delta \nu_p^{23}$ ), ist bei Hg umgekehrt  $\Delta \nu_d^{12} < \Delta \nu_d^{23}$ .

Sollte die hiermit festgestellte Permanenz der Multiplizitäten sich nicht auch auf den  $b$ -Term erstrecken? Eine Beobachtung von K. W. Meißner<sup>1)</sup> bei Cäsium, die wir in Fig. 3 wiedergeben, scheint diese Vermutung auf den ersten Blick zu bestätigen und wurde von Meißner in der Tat als Beweis für die doppelte Natur des  $b$ -Terms bei Cs angesehen.

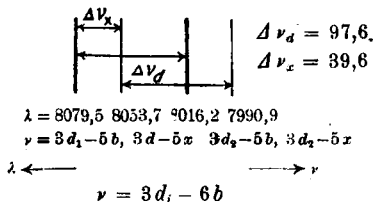
Die obere Zeile von Fig. 3 bedeutet die Liniengruppe

$$\nu = 3d_i - 5b,$$

$$\text{Cs. } \nu = 3d_i - 5b$$

die untere

$$\nu = 3d_i - 6b.$$



Die Differenz

$$\Delta \nu_d = 3d_1 - 3d_2 = 97,6 \text{ cm}^{-1}$$

stimmt für beide überein und ist gleich der Differenz  $\Delta \nu_d$  in der diffusen Nebenserie, Fig. 1. Die außerdem auftretende kleinere Schwingungsdifferenz (wir nennen sie  $\Delta \nu_x$ , vermeiden also die Bezeichnung  $\Delta \nu_b$ , die durch die Meißnersche Auffassung nahegelegt wäre) ist für die zweite Linie kleiner als für

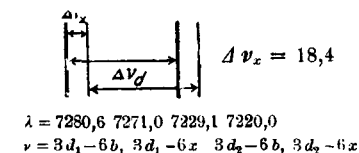


Fig. 3.

die erste. Die vorangehende Bergmannlinie  $\nu = 3d_i - 4b$  wurde nur in ihren beiden Hauptlinien aufgenommen; das Dublett  $\Delta \nu_x$  würde für diese Liniengruppe entsprechend größer und daher nicht viel kleiner als das Dublett  $\Delta \nu_d$  sein müssen.

Dies ist der eine Punkt, welcher an den Meißnerschen Messungen auffällt: Die Abnahme von  $\Delta \nu_p = 554$  zu  $\Delta \nu_d = 98$  setzt sich nicht in dem erwarteten Maße auf  $\Delta \nu_x$  fort. Der andere Punkt betrifft die Intensitätsverteilung auf die Liniengruppen. Wir erwarten nach Analogie mit Fig. 1 die kurzwelligste Linie als zu punktierende (Intensität Null), die langwelligste als Satelliten (Intensität klein). Nach Ausweis der Fig. 3 trifft beides nicht zu. Infolgedessen können wir uns der Meißnerschen Deutung der beiden schwächeren Linien nicht anschließen, fassen diese vielmehr (im Anschluß an eine briefliche Mitteilung von Hrn. Paschen) folgendermaßen auf: In der Reihe der Serienterme  $s, p, d, b$  sind weitere

1) K. W. Meißner, Ann. d. Phys. 50. S. 724. 1916



Terme  $x, y, \dots$  vorherzusehen, welche zu den azimutalen Quantenzahlen 5, 6, ... gehören, so wie  $s, p, d, b$  zu den Quantenzahlen 1, 2, 3, 4. Die höheren Termtypen werden in zunehmendem Maße wasserstoff-ähnlich (auch der  $b$ -Term ist es schon weitgehend): das will sagen, daß in der Darstellung

$$(3) \quad 5x = \frac{N}{(5+x)^2}, \quad 6x = \frac{N}{(6+x)^2}, \quad \dots$$

die Atomfeldkonstante  $x$  eine, zumal gegen die großen Zahlen 5 und 6 sehr kleine Größe bedeutet. Nehmen wir näherungsweise  $x$  direkt gleich Null, so werden die  $x$ -Terme mit den Balmertermen identisch. In der Tat sind Terme  $N/5^2$  und  $N/6^2$  nach der Zusammenstellung von Dunz schon früher bei Cs und den übrigen Alkalien beobachtet worden.

Wir deuten nun die schwachen Begleiter in den Meißner'schen Beobachtungen als

$$\nu = 3d_i - 5x \quad \text{bzw.} \quad \nu = 3d_i - 6x$$

und erhalten als Abstand von den starken Bergmannlinien

$$\nu = 3d_i - 5b \quad \text{bzw.} \quad \nu = 3d_i - 6b,$$

indem wir für  $5x$  und  $6x$  statt der Formel (3) näherungsweise reine Balmerterme verwenden:

$$\Delta \nu_x = 5b - 5x = 4441 - 4387 = 54 > 0 \quad (m = 5) \quad \text{bzw.}$$

$$\Delta \nu_x = 6b - 6x = 3077 - 3046 = 31 > 0 \quad (m = 6).$$

Hieraus erkennt man: 1. Die fraglichen Begleiter haben diejenige Lage zu den Hauptlinien (auf der violetten Seite), welche unserer Deutung entspricht. 2. Durch Wahl eines kleinen Wertes für  $x$  ( $x = 10^{-2}$  statt  $x = 0$ ) kann man die Abstände  $\Delta \nu_x$  auch zahlenmäßig den beobachteten Werten (39,6 bzw. 18,4, vgl. die Figur) anpassen. Für unsere Deutung spricht außerdem die Tatsache, daß die fraglichen Begleiter bei der Bergmannlinie  $\nu = 3d_i - 4b$  nicht gefunden sind, entsprechend dem Umstande, daß der  $x$ -Term zur azimutalen Quantenzahl 5 gehört und daher erst von  $m = 5$  ab zu numerieren ist. Allerdings widerspricht die Kombination eines  $d$ -Terms mit einem  $x$ -Term, Übergang von  $5 \rightarrow 3$ , dem Auswahlprinzip (vgl. Nr. II). Daraus folgt aber nur, daß diese Kombination im allgemeinen mit schwacher Intensität auftreten wird und besonderer Anregungsbedingungen bedarf (bei Meißner Luftbogen; im Vakuumbogen wurde sie nicht beobachtet).

Viel günstiger als bei Cs liegen die Verhältnisse für den

Nachweis der Duplizität des Bergmannterms bei den Funkenlinien des Bariums (wegen der etwa vervierfachen Schwingungsdifferenzen der Funkenlinien gegenüber den Bogenlinien, vgl. Nr. III). In der Tat mißt Popow a. a. O. bei Ba ein vollständiges Dublett von normalen Intensitätsverhältnissen der drei Komponenten, dem er die Formel  $\nu = 3d_i - 4b_j$  gibt. Da indessen der hieraus abgeleitete Abstand  $\Delta \nu_d$  nicht mit dem von Randall-Lorenser bei den Ba-Funkenlinien angenommenen Werte übereinstimmt, ist auch die Deutung dieses Dubletts nicht sicher.

Wir kommen also zu dem Schluß, daß die Duplizität bzw. Triplizität des Bergmannterms bisher nicht festgestellt ist.

## II. Das Auswahlprinzip und sein Einfluß auf die Linienstrukturen.

Als Auswahlprinzip bezeichnen wir nach Rubinowicz die Regel, daß die azimutale Quantenzahl bei feldfreien Konfigurationsänderungen des Atoms nur um die Zahlen

$$-1, +1 \text{ oder } 0$$

springen kann. Von den hiernach möglichen Übergängen

$$n \rightarrow n - 1, \quad n \rightarrow n + 1, \quad n \rightarrow n$$

wird der erste bevorzugt, tritt also mit der größten Intensität auf, wie des Näheren durch das über Rubinowicz hinausgehende Bohrsche Analogieprinzip bewiesen wird.

Kossel und ich haben gezeigt<sup>1)</sup>, wie man aus dem Auswahlprinzip auf die häufigsten und stärksten Kombinationen der Serienterme schließen kann. Nach der S. 223 genannten Zuordnung der Serienterme

$$s \quad p \quad d \quad b$$

zu den azimutalen Quantenzahlen

$$1 \quad 2 \quad 3 \quad 4$$

entspricht die Hauptserie, die diffuse Nebenserie und die Bergmannserie dem Übergange  $n \rightarrow n - 1$ , die scharfe Nebenserie dem Übergange  $n \rightarrow n + 1$ . Auch Übergänge  $n \rightarrow n$  kommen (z. B. bei der sogenannten dritten Nebenserie) vor.

Das Auswahlprinzip bewirkt hiernach eine wesentliche Einschränkung und Ergänzung des sonst uferlosen Kombinationsprinzipes. Es liegt ganz im Sinne des Auswahlprinzipes,

<sup>1)</sup> K. Kossel u. A. Sommerfeld, Verh. d. Deutschen Phys. Ges. S. 240. 1919.

daß es Stark<sup>1)</sup> gelungen ist, durch Anwendung intensiver elektrischer Felder auch Übergänge der Form  $n \rightarrow n - 2$  (Kombination von  $d$ -Term und  $s$ -Term) sowie weitere Übergänge  $n \rightarrow n$  zu erzwingen.

Die Struktur der vollständigen Dubletts und Triplets legt es nahe, anzunehmen, daß auch bei diesen eine Art Auswahlprinzip wirksam ist. Freilich kann es nicht die azimutale Quantenzahl sein, welche hierbei wirksam ist. Die azimutale Quantenzahl ist dem Drehimpuls des Gesamtatoms zugeordnet, sozusagen seiner äußeren Rotation; sie hat nach unserer Deutung der Serien für alle Terme  $d_i$  den Wert 3, für alle Terme  $p_i$  den Wert 2. Dem Auswahlprinzip ist also Genüge geschehen bei jedem Übergang eines  $d$ -Termes in einen  $p$ -Term. Das unterscheidende Merkmal der verschiedenen  $d$ - und  $p$ -Terme muß vielmehr eine innere Quantenzahl sein, etwa entsprechend einer verborgenen Rotation. Ihre geometrische Bedeutung kennen wir ebensowenig, wie wir die Bahnunterschiede kennen, die den Multiplizitäten der Serienterme zugrunde liegen.

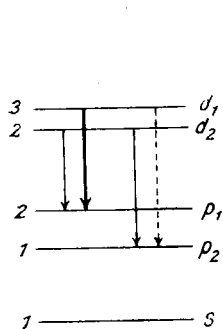


Fig. 4 a.

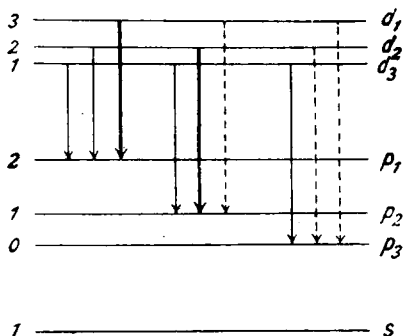


Fig. 4 b.

Zum Schema der vollständigen Dubletts (Fig. 4a) gelangen wir, wenn wir die beiden  $p$ -Terme durch die Werte 1, 2, die beiden  $d$ -Terme durch die Werte 2, 3 dieser verborgenen Quantenzahl unterscheiden. Übertragen wir unser Auswahlprinzip von der äußeren auf die innere Quantenzahl (die Berechtigung hierzu kann man natürlich anzweifeln), so ergeben sich die Haupt-

1) J. Stark, Ann. d. Phys. 56. S. 577. 1918.

linien (Übergänge  $3 \rightarrow 2$  und  $2 \rightarrow 1$ ) sowie der Satellit ( $2 \rightarrow 2$ ) im richtigen Sinne ihrer Intensitäten und ihrer gegenseitigen Lage; zugleich wird das Auftreten der vierten Linie ( $3 \rightarrow 1$  in der Figur punktiert) von dem Auswahlprinzip verboten.

Dasselbe erreichen wir für das vollständige Triplett (Fig. 4b), wenn wir hier etwa den drei  $p$ -Termen die Quantenwerte 0, 1, 2, den drei  $d$ -Termen 1, 2, 3 zuordnen. Dann gibt es drei Hauptlinien ( $3 \rightarrow 2$ ,  $2 \rightarrow 1$ ,  $1 \rightarrow 0$ , drei Satelliten ( $2 \rightarrow 2$ ,  $1 \rightarrow 2$ ,  $1 \rightarrow 1$ ) und drei verbotene Linien ( $3 \rightarrow 1$ ,  $2 \rightarrow 0$ ,  $3 \rightarrow 0$ ), abermals in richtiger Lage und Intensitätsabstufung. Offenbar sind beim Dublett sowohl wie beim Triplett die Werte der Quantenzahlen nicht absolut festgelegt, sondern nur in ihren Unterschieden je um eine Einheit. Z. B. könnte man beim vollständigen Triplett die drei untersten Stufen auch mit 1, 2, 3, die drei obersten mit 2, 3, 4 nummerieren.

Eine gewisse Bestätigung für die in Fig. 4b getroffene Auswahl der inneren Quantenzahlen wird sich in V. § 3 ergeben. Dort zeigt sich, daß die Terme  $d_1$ ,  $d_2$  in der Kombination mit den Termen  $p_1$ ,  $p_2$  auf die Zahl der Zeemannkomponenten bei den Triplett- und Dublettsystemen in ganz gleicher Weise wirken. Es scheint daher berechtigt, den gleichindizierten  $p$ - und  $d$ -Termen der Triplett- und Dublettsysteme die gleichen inneren Quantenzahlen beizulegen, wie wir es in den Figg. 4a und 4b getan haben.

Bezüglich der gegenseitigen Lage der  $d$ - und  $p$ -Niveaus muß an folgendes erinnert werden. Die zu jeder Bahn gehörende Energie ist vermöge der üblichen Wahl des Nullniveaus *negativ*; aus dem zugehörigen Term berechnet sie sich durch Multiplikation mit  $-h$ . Wenn wir also festsetzten  $p_2 > p_1$ , so bedeutet dies, daß das Energieniveau von  $p_2$  *unterhalb* von  $p_1$  liegen muß. Ebenso bedeutet der im allgemeinen kleinere numerische Betrag der  $d$ -Terme gegenüber den  $p$ -Termen, daß die Energiestufen der  $d_i$  über denen der  $p_i$  liegen und zwar  $d_1$  höher als  $d_2$ . Das  $s$ -Niveau, welches in der Figur ebenfalls angedeutet ist (es entspricht dem  $K$ -Ringe der Röntgenspektren), liegt offenbar am tiefsten (Kern nächsten).

Wollen wir auch dem  $s$ -Term eine „innere“ Quantenzahl zuschreiben, so tun wir das unter dem Gesichtspunkte, daß

bei Anwendung derselben formalen Übergangsregeln wie oben die Komponenten der Hauptseriendoubletts und -tripletts in der richtigen Intensitätsfolge herauskommen sollen. Wir haben daraufhin im Dublett ebenso wie im Triplettsfalle dem  $s$ -Term die innere Quantenzahl 1 beizulegen. Beidemale wird dann der Übergang  $p_1 s (2 \rightarrow 1)$  stärker als  $p_2 s (1 \rightarrow 1)$ ; dies bedeutet z. B. „ $D_2$  stärker als  $D_1$ “, wie es sein soll; im Triplettsfalle kommt als dritter Übergang von nicht verschwindender Intensität  $p_3 s (0 \rightarrow 1)$  hinzu. Übrigens bemerke man, daß für jeden Term der Höchstwert der inneren Quantenzahl (3, 2, 1) mit dem Werte der äußeren azimuthalen Quantenzahl des betreffenden Termes übereinstimmt.

Wir wissen, daß bei kondensierten Entladungen (starken elektrischen Feldern) das Auswahlprinzip durchbrochen wird; vgl. die oben zitierte Arbeit von Stark und besonders die Aufnahme von  $\text{He} + \lambda = 4686$  bei Paschen<sup>1)</sup>, in der nicht nur die sonst ausfallenden Linien erscheinen, sondern auch die Intensitäten den „a priori zu erwartenden“ Verhältnissen sich nähern. Sollte nicht auch bei den vollständigen Doubletts und Tripletts etwas ähnliches auftreten? Wir erwarten auch hier bei Kondensatorentladungen ein Sichtbarwerden der sonst ausfallenden Linien, allgemeiner gesprochen eine Abänderung der Intensitätsverteilung über das Liniengebilde. Die „vollständigen“ Doubletts und Tripletts<sup>2)</sup> würden dann übergehen in „vervollständigte“ Doubletts und Tripletts von 4 bzw. 9 Komponenten.

Möglicherweise liegt bei gewissen Triplettslinien des Kupfers, welche Rydberg<sup>3)</sup> in Beobachtungen von Kayser und Runge aufgefunden hat, bereits ein derartiger Fall vor. Hier treten drei einander zugeordnete Tripletts auf, von denen im ganzen nur *eine* Linie fehlt (nicht wie bei den vollständigen Tripletts deren *drei*), im ganzen also  $3 + 3 + 2$  Linien (gegen  $3 + 2 + 1$

1) F. Paschen, Ann. d. Phys. 50. S. 901. 1916. Fig. 2. Wegen der theoretischen Deutung vgl. mein oben zitiertes Buch, Kap. V, § 4, S. 352 und Kap. VI, § 3, S. 406 der 1. Auflage.

2) Sollte man statt „vollständige Doubletts und Tripletts“ lieber „Verbunddoubletts und -tripletts“ sagen? Dies wäre richtiger als der Name „vollständige Doubletts“ usw. und bezeichnender als der auch von Rydberg benutzte Name „zusammengesetzte Doubletts“, der die organische Verbindung der beiden Multiplizitäten nicht zum Ausdruck bringt.

3) A. Rydberg, Astrophys. Journ. 6. S. 239. 1897.

bei den vollständigen Triplets). Rydberg nennt dies „a connection which I have never observed before“ und findet Andeutungen ähnlicher Gruppen auch in anderen Teilen des Cu-Spektrums. Aber einerseits ist die Serieneinordnung dieser Cu-Linien nicht gelungen, andererseits ist ihre Anregung nicht definiert, so daß man nicht sagen kann, daß es sich hier um durch äußeren Zwang „vervollständigte“ Triplets handelt. Beim Cäsium, bei dem nach Fig. 1 b ein Doppeldublett von vier Komponenten vorzukommen schien, haben wir es nach S. 228 jedenfalls nicht mit einem „vervollständigten“ Dublett zu tun.

Bisher ist also kein sicherer Fall des von uns erwarteten Vorkommnisses bekannt.

Es ist aber der Mühe wert, danach planmäßig zu suchen. Erst eine solche experimentelle „Vervollständigung“ der vollständigen Dubletts und Triplets würde ihre Natur restlos aufklären. Möglich ist es allerdings, daß unsere „inneren“ Quantenzahlen nicht in demselben Maße auf äußere Felder reagieren, wie die „äußeren“ Quantenzahlen, daß also das ihren Ausfall bedingende Auswahlprinzip nicht ebenso leicht umgangen werden kann wie in den oben genannten Fällen.

Ich möchte nicht unterlassen hervorzuheben, daß wir bei der Übertragung unseres Auswahlprinzips auf die „inneren“ Quantenzahlen und bei der Wahl der letzteren ziemlich formal vorgegangen sind. Physikalische Tatsache ist das Ausfallen gewisser Termkombinationen; daß der Grund davon in Quantenbedingungen zu suchen ist, scheint mir sicher. Die Annahme aber, daß diese Quantenbedingungen dieselbe Form haben, wie bei den äußeren azimuthalen Quantenzahlen, ist einigermaßen willkürlich. Infolgedessen ist auch unsere Verfügung über die inneren Quantenzahlen nicht bindend.

### III. Der spektroskopische Verschiebungssatz.

Bohr hat die Funkenlinien allgemein dem ionisierten Atom zugeordnet und konnte, insbesondere in dem typischen Falle von  $\text{He}^+$  zeigen, daß alsdann in der Termdarstellung die Rydbergsche Zahl  $N$  durch  $4N$  zu ersetzen ist. Die auf beliebige Elemente verallgemeinerte Termform ist am Schlusse der Einleitung mitgeteilt. Kossel und ich haben daraufhin den Satz aufgestellt<sup>1)</sup> und empirisch begründet, daß das Funken-

1) A. Kossel u. A. Sommerfeld, Verh. d. D. Phys. Ges. S. 240, 1919.

spektrum eines Elementes (in dem S. 223 umschriebenen Gebrauch des Wortes) dieselbe Linienstruktur hat wie das Bogenspektrum des im periodischen System vorhergehenden Elementes, daß es also aus Dubletts, Triplettts oder sogenannten serienlosen Linien besteht, je nachdem das Bogenspektrum des vorhergehenden Elementes aus Dubletts aufgebaut ist oder aus Triplettts oder aus Linienfolgen (Sequenzen) allgemeiner Art. Wir nannten diesen Satz *Verschiebungssatz*, um damit an ein ähnliches Vorkommnis in den radioaktiven Reihen zu erinnern.

Der modellmäßige Sinn unseres Satzes liegt auf der Hand. Jede Vertikalreihe des periodischen Systems ist, allgemein gesprochen, durch eine gewisse Valenz oder im Modell durch eine gewisse Zahl äußerer Elektronen gekennzeichnet. Andererseits ist, wie wir aus I. wissen, der Liniencharakter der Spektren (Multiplizität der Terme) in jeder Vertikalreihe der gleiche. Man kann es also als empirisch gesichert ansehen, daß der Liniencharakter jedes Elementes von der Anzahl seiner äußeren Elektronen bestimmt wird. Wird nun dem Atom durch Ionisierung ein äußeres Elektron entzogen, so rückt es, seinem äußeren Verhalten und seinem Liniencharakter nach, in die vorangehende Vertikalreihe ein.

Unser Satz bedarf indessen einer Verschärfung. Der Vergleich mit dem im periodischen System vorangehenden Element ist nur dann gegeben, wenn man sicher ist, daß die Zahl der äußeren Elektronen in der betreffenden Gegend des periodischen Systems wirklich je um eine Einheit regelmäßig fortschreitet. Das ist aber nur der Fall bei den ausgesprochen elektropositiven oder elektronegativen Elementen am Anfange und Ende der verschiedenen Perioden. Bei den Triaden und den seltenen Erden ist es auf Grund ihrer geringen chemischen Differenzen wahrscheinlich, daß das beim Fortschreiten im periodischen System hinzukommende Elektron nicht an der Peripherie, sondern mehr im Innern angelagert wird. Allgemein nimmt R. Ladenburg<sup>1)</sup> an, daß in den Niederungen der Kurve der Atomvolumina, wo die Minimalvalenz konstant gleich 2 oder 3 ist, die Anzahl der eigentlichen Valenzelektronen, d. h. der äußersten Elektronen des Atoms den gleichen konstanten Wert habe, daß dagegen die höheren Valenzen durch

1) R. Ladenburg, Naturwissenschaften 1920, H. 1, S. 5.

die Elektronen einer „Zwischenschale“ betätigt werden. In solchen Fällen müßte man beim Vergleich von Funkenspektrum und Bogenspektrum<sup>1)</sup> sinngemäß um mehrere Schritte im periodischen System rückwärts gehen, bis zu demjenigen Elemente, bei dem die Normalzahl der äußeren Elektronen tatsächlich um 1 kleiner geworden ist.

Zur Begründung des Verschiebungssatzes wiesen wir auf die qualitative Ähnlichkeit zwischen den Grundspektren (Funkenspektren) der Alkalien mit den Bogenspektren der Edelgase, namentlich aber auf den Dublettcharakter bei den Funkenspektren der Erdalkalien hin, der dem Dublettcharakter in den Bogenspektren der Alkalien entspricht. Im letzteren Falle ließ sich der Beweis quantitativ führen. Die Dubletts der Erdalkalien bilden nämlich Serien, deren Darstellung deutlich auf  $4N$  an Stelle von  $N$  hinweist; vgl. die Dissertation von Lorensen und die von uns a. a. O. derselben entnommenen Daten. Übrigens läßt sich das früher angeführte Beobachtungsmaterial noch nach zwei Richtungen vervollständigen, einmal durch die Dubletts der Ra-Linien, die sich stetig an die Dubletts von Mg, Ca, Sr, Ba anschließen und die bekanntlich von Runge und Precht<sup>2)</sup> dazu benutzt wurden, um das Atomgewicht von Ra zu extrapolieren, sodann durch die Funkendubletts von Zn und Cd, die zu Cu und Ag in demselben Verhältnis stehen wie die Erdalkalien zu den Alkalien und in ihrer Seriendarstellung ebenfalls Terme vom Zähler  $4N$  erfordern. Inzwischen ist die Seriendarstellung der Erdalkali-Funkenspektren verschärft durch E. Fues.<sup>3)</sup> Indem der Termzähler genau gleich  $4N$  gesetzt wird, läßt sich der Termnenner aus den Messungen ermitteln. *Dabei hat sich ein weiterer gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen den Erdalkali-Funkenspektren und den Alkali-Bogenspektren bestätigt, der in der Arbeit von Kossel und mir allgemein vorausgesagt wurde<sup>4)</sup>:*

1) Die von Kossel und mir angezogenen und als Funkenlinien gedeuteten vollständigen Triplets von Sc und Y weisen auf 2 äußere Elektronen im ionisierten, also auf 3 im neutralen Zustande hin. Hr. Ladenburg hatte in seiner ursprünglichen Veröffentlichung für das neutrale Sc und Y die Zahlen 3 und 2 zur Auswahl gestellt, hält aber jetzt auch aus chemischen Gründen bei beiden die Zahl 3 für gegeben.

2) A. Runge u. A. Precht, Physikal. Zeitschr. 4. S. 285, 19 3.

3) Dissert. München 1919. Auszug in Ann. d. Phys. 63. S. 1. 1920.

4) a. a. O., S. 243.



„es sollte  $a^*$  für das einfach ionisierte Atom der Ordnungszahl  $Z$  gleich dem Doppelten von  $a$  für das neutrale Atom der Ordnungszahl  $Z - 1$  sein; wenigstens bei Vernachlässigung der Rückwirkung“ ( $a$  und  $a^*$  stehen hier zusammenfassend für die Atomfeldkonstanten  $s p d b$  bzw.  $s^* p^* d^* b^*$ ). Man ersieht dies aus der folgenden Tabelle, die ich der Fuesschen Dissertation entnehme. Darin sind die fraglichen Konstanten

Tabelle 1.

	$s$	$p$	$d$	$b$
Na	+ 0,15	+ 0,15	— 0,017	+ 0,001?
Mg <sub>+</sub>	+ 0,43	+ 0,305	— 0,045	+ 0,0006
K	+ 0,325	+ 0,29	— 0,28	— 0,01
Ca <sub>+</sub>	+ 0,70	+ 0,5 ± 0,15	— 0,63	— 0,025
Rb	+ 0,31	+ 0,36	— 0,345	— 0,018
Sr <sub>+</sub>	+ 0,815	+ 0,61 ± 0,15	— 0,43	— 0,034
Cs	+ 0,45	+ 0,45	— 0,48	— 0,032
Ba <sub>+</sub>	+ 0,93	+ 0,75 ± 0,15	— 0,36	— 0,064
—	—	—	—	—
Ra <sub>+</sub>	+ 1,06 ± 0,15	+ 0,96 ± 0,15	— 0,22 ± 0,15	—

der ionisierten Erdalkalien Mg, Ca, Sr, Ba mit denen der unmittelbar vorangehenden Alkalien Na, K, Rb, Cs zusammengestellt. In der Tat sind hier die  $s^*$  etwa das Doppelte der  $s$ , besonders genau bei dem schwersten Elementenpaare (Cs, Ba), etwas größer bei (K, Ca und Rb, Sr) und etwa das Dreifache bei (Na, Mg). Ähnliches gilt von dem Verhältnis  $p^*$  zu  $p$ , wobei aber  $p^*$  recht unsicher ausfällt, da die Hauptserie des Dublettsystems nicht beobachtet ist und ihr Term nur aus den Grenzen der Nebenserien entnommen werden konnte. Hier liegt das Doppelte von  $p$  durchweg in den Unsicherheitsgrenzen des zugehörigen Wertes von  $p^*$ . (Ob wir dabei unter  $p$  den Wert  $p_1$  oder  $p_2$  der Atomfeldkonstanten verstehen, ist für unsere Zwecke belanglos.) Dagegen erleidet unsere Regel eine deutliche Ausnahme bei den  $d$ -Termen der schwersten Elemente, z. B. bei (Cs, Ba). Bei den  $b$ -Werten zeigt die Tabelle eine Ausnahme nur bei dem leichtesten Paare (Na, Mg), wobei aber der Wert von Na sehr unsicher ist (nur aus zwei Seriengliedern bestimmt!).

Der theoretische Grund für die hiernach weitgehend bestätigte Regel  $a^* = 2a$  ist natürlich derselbe wie der für das Auftreten von  $4N$  an Stelle von  $N$ , nämlich die doppelte Ladung

des Atomrestes beim ionisierten Atom, gegenüber der einfachen Ladung desselben beim neutralen.<sup>1)</sup> Unsere Regel und ihre theoretische Begründung gilt aber nur insoweit, als man von der Rückwirkung des äußeren Elektrons auf den Atomrest absieht und insoweit als man nur das erste Glied einer Kugelfunktionenentwicklung berücksichtigt. Sie beansprucht daher nur eine erste Näherung zu sein. In Anbetracht dessen ist die in der Fuessschen Tabelle enthaltene Bestätigung sehr befriedigend und läßt keinen Zweifel zu an dem gesetzmäßigen Zusammenhang zwischen den Atomfeldkonstanten der durch unseren Verschiebungssatz zusammengeordneten Elemente.

Von besonderem Interesse ist folgender Umstand. Für die mit ganzen Zahlen operierende Quantentheorie der Spektrallinien bildet die Laufzahl  $m + \frac{1}{2}$  des  $s$ -Termes eine Schwierigkeit. Ich habe deshalb ursprünglich, als ich den  $p$ -,  $d$ - und  $b$ -Term den azimutalen Quantenzahlen 2, 3 und 4 zuordnete, nicht gewagt, den  $s$ -Term dieses Quantenschema einzuordnen. Erst die Verknüpfung des Auswahlprinzips mit den Termkombinationen veranlaßte mich, dem  $s$ -Term die Quantenzahl 1 zuzuschreiben, zugleich aber auch in Zweifel zu ziehen, ob die Schreibweise  $m + \frac{1}{2}$  wirklich sachgemäß sei. Dieser Zweifel wird nun durch unsere Tabelle widerlegt. In ihr bedeutet nämlich  $s$  nicht die Abweichung des Termnenners von der Zahl  $m$ , sondern von  $m + \frac{1}{2}$ . Es zeigt sich also, daß die von dem Verschiebungssatz regulierte Atomfeldkonstante  $s$  die *Abweichung von der Halbzahligkeit, nicht von der Ganzzahligkeit des Termnenners* mißt und daß der Ansatz

$$m + \frac{1}{2} + s$$

*jedenfalls bei den Alkalien und den ionisierten Erdalkalien naturgemäß ist.*

Weitere Bestätigungen des Verschiebungssatzes werden sich zweifellos auch in den übrigen Reihen des periodischen Systems finden lassen. Bei Al hat Popow a. a. O. auf Grund Lymanischer Messungen und neuerdings Paschen Triplett-systeme nachgewiesen, die ihrem Ursprunge nach als Funkerspektren aufzufassen sind. Besonders beweiskräftig aber sind nach einer freundlichen brieflichen Mitteilung von Hrr

---

1) Vgl. Zusatz 10 meines Buches „Atombau und Spektrallinien“

Paschen ganz neue Triplettypen eines Cl-Spektrums, welche sich auch quantitativ (durch den Termzähler  $4N$ ) als Funkenspektren ausweisen und welche mit den von Kayser und Runge gemessenen Triplettspektren des vorangehenden Elementes  $S$  in dem durch den Verschiebungssatz geforderten Zusammenhang stehen.

#### IV. Der Rydbergsche Wechselsatz.

Rydberg<sup>1)</sup> hat die Regel aufgestellt, daß die Elemente mit ungerader Valenz Dublettsysteme, die mit gerader Triplettsysteme von Serienlinien geben. Die Regel bewährt sich in den ersten Vertikalreihen des periodischen Systems vollkommen; wir müssen nur zwischen Bogen- und Funkenspektren unterscheiden und statt gerader oder ungerader Valenz sagen: gerade oder ungerade Elektronenzahl in dem jeweils vorliegenden Ionisierungszustande. So geben sämtliche Alkalien sowie die Elemente Cu, Ag im Bogen Dubletts (*ein* äußeres Elektron), ebenso die Erden von Al bis Tl (*drei* äußere Elektronen). Die Erdalkalien sowie die Elemente Zn, Cd, Hg zeigen im Bogen Tripletlinien und die mit ihnen verbundenen Einfachlinien (*zwei* äußere Elektronen). Dieselben Elemente zeigen im Funken Dubletlinien (*ein* äußeres Elektron). Von den Erden sind (vgl. den Schluß der vorigen Nr.) bei Al im Funken Triplett nachgewiesen (*zwei* äußere Elektronen). Von den Funkenspektren der Alkalien (Grundspektren) war bereits in III. die Rede; sie haben aller Wahrscheinlichkeit nach den komplizierten Liniencharakter der Edelgase; die Anzahl der äußeren Elektronen ist hier jedenfalls gerade (0 oder 8, je nach der Zählung). Ob sich die „serienlosen“ Spektren der Edelgase in Systeme von Triplet- und Einfachlinien werden auflösen lassen, wie es nach dem Wechselsatz zu vermuten wäre, ist noch unentschieden. In der vierten und fünften Vertikalreihe wird der Liniencharakter unsicher ebenso wie die Serieneinstellung versagt; aber in der sechsten Reihe führt unsere Regel wieder auf festen Boden bei O, S, Se. Diese Elemente zeigen Serien von Tripletlinien, die zweifellos Bogenlinien sind;

1) Vgl. z. B. die S. 233 zitierte Arbeit. Es ist wohl möglich, daß die hier von Rydberg als Verstöße gegen den Wechselsatz beschriebenen Cu-Triplets, von denen schon S. 233 die Rede war, sich als Funkenlinien im Sinne der vorigen Nummer erklären lassen.

die Zahl der äußeren Elektronen ist bei ihnen jedenfalls gerade. Ein System von Triplettserien ist außerdem bei Mn beobachtet, welches nach Ausweis der Serienformel ( $N$ , nicht  $4N$ ) als Bogenspektrum anzusehen ist. Da Mn in der siebenten Reihe des periodischen Systems steht, bildet dieses Spektrum scheinbar eine Ausnahme von dem Wechselsatz und wurde auch schon von Rydberg als solche aufgefaßt. Die Maximalvalenz von Mn ist nämlich 7 und würde daher einer ungeraden Elektronenzahl entsprechen. Bemißt man aber mit Ladenburg (vgl. oben) die äußere Elektronenzahl nach der Minimalvalenz, die bei Mn und den benachbarten Elementen 2 beträgt, so verschwindet die Ausnahme; man kann dann die Triplettlinien von Mn in Parallele setzen zu den Triplettlinien der Erdalkalien. Eine schöne Bestätigung nicht nur unseres Verschiebungssatzes, sondern auch des Wechselsatzes liefert das am Schluß der vorigen Nummer genannte Triplettpektrum von Cl. Die Anzahl der äußeren Elektronen des neutralen Cl ist jedenfalls ungerade, die des ionisierten Cl also gerade. Der Triplettcharakter der Funkenlinien des ionisierten Cl entspricht also völlig unserem Wechselsatz. Es ist also wohl möglich, daß bei unserer abgeänderter Formulierung des Wechselsatzes, bei der die „Zahl der äußeren Elektronen im vorliegenden Ionisierungszustande“ an die Stelle der schwankenden „Valenzzahl“ tritt, dieser Satz allgemein aufrecht erhalten werden kann. Natürlich ist er einstweilen nur empirisch, nicht theoretisch zu begründen. Seine Allgemeingültigkeit wird aber einen wichtigen Fingerzeig für die künftige modellmäßige Erklärung der Linienstruktur und ihres Zusammenhanges mit dem peripheren Atombau abgeben.

#### V. Der magnetooptische Zerlegungssatz.

Das Kombinationsprinzip als allgemeinster Grundsatz der Bohrschen Theorie der Spektrallinien muß sich auch auf den Zeemaneffekt erstrecken. Diese Überzeugung wird gestärkt durch Theorie und Erfahrung beim Starkeffekt des Wasserstoffs, wo ja nach Schwarzschild-Epstein die elektrische Aufspaltung  $\Delta \nu$  einer Balmerlinie sich zusammensetzt aus der Aufspaltung  $\Delta \nu_1$  des ersten und  $\Delta \nu_2$  des zweiten Termes, nach der Formel

$$(1) \quad \Delta \nu = \Delta \nu_1 - \Delta \nu_2 .$$

Dieselbe Überzeugung liegt den folgenden Ausführungen zugrunde; sie ist in der Literatur zuerst ausgesprochen und an den anomalen Zeemaneffekten der Triplettssysteme geprüft von Hrn. T. van Lohuizen.<sup>1)</sup>

Bekanntlich tritt der normale Zeemaneffekt (Lorentz-sches Triplett von der Aufspaltung

$$\Delta\nu = \pm aH, \quad a = \frac{e}{m} \cdot \frac{1}{4\pi e} = 4,70 \cdot 10^{-6} \text{ elmag. c} \cdot g \cdot s\text{-Einh.})$$

nur auf bei einfachen oder (s. unten) „merklich einfachen“ Linien. Bei zusammengesetzter Linienstruktur haben wir dagegen anomale Zeemaneffekte mit komplizierten Aufspaltungstypen. Für die bei ihnen vorkommenden Abstände der Komponenten von der Mitte des Aufspaltungsbildes gilt die *Rungesche Regel*<sup>2)</sup>; sie sind rationale Bruchteile der normalen Aufspaltung; in Zeichen:

$$(2) \quad \Delta\nu = \frac{q}{r} \cdot aH;$$

hier bedeutet  $r$  eine für den betreffenden Aufspaltungstyp feste und charakteristische Zahl, den „Rungeschen Nenner“,  $q$  eine innerhalb des Aufspaltungsbildes veränderliche Zahl aus der Reihe  $0, \pm 1, \pm 2 \dots \pm r, \pm (r+1) \dots$ , die von Komponente zu Komponente wechselt, den „Rungeschen Zähler“ wie wir kurz sagen wollen. Die Komponenten sind zum Teil parallel ( $p$ ), zum Teil senkrecht ( $s$ ) polarisiert. Die Zerlegungen zusammengehöriger Linien eines Dubletts, Triplets, vollständigen Dubletts usw. verraten ihre Zusammengehörigkeit durch die Ähnlichkeit ihrer Zerlegungsbilder. Z. B. haben wir für die beiden  $D$ -Linien bekanntlich:

Tabelle 2.

$q =$		0	$\pm 1$	$\pm 2$	$\pm 3$	$\pm 4$	$\pm 5$
$r = 3$	$s p_1, D_2$		$p$		$s'$		$s$
	$s p_2, D_1$			$p$		$s$	

1) T. van Lohuizen, *Amsterdamer Akademie*, Mai 1919.

2) A. Runge, *Physikal. Zeitschr.* 8. S. 232. 1907; aufgestellt an Hand der besonders reichhaltigen Zeemantypen des Neon.

Dieses Zerlegungsschema<sup>1)</sup> gilt nicht nur für die beiden *D*-Linien und die übrigen Na-Dubletts aus der Hauptserie und scharfen Nebenserie, nicht nur für die entsprechenden Linien der übrigen Alkalien, sondern auch für die Dubletts in den Bogenspektren der Erden (z. B. Tl) und für diejenigen in den Funkenspektren der alkalischen Erden (z. B. Ba, . . . Zn . . .). Das Zerlegungsschema andererseits für die Triplets der Bogenspektren der alkalischen Erden aus der Hauptserie und scharfen Nebenserie (zuerst bei den Hg-Linien von Runge und Paschen festgestellt und in der folgenden Tabelle durch die Wellenlängen des ersten Hauptserientriplets von  $1.5s - 2p_i$  gekennzeichnet) lautet bekanntlich

Tabelle 3.

$q =$		0	$\pm 1$	$\pm 2$	$\pm 3$	$\pm 4$
$r = 2$	$sp_1, \lambda = 5461$	$p$	$p$	$s$	$s$	$s$
	$sp_2, \lambda = 4359$		$p$		$s$	$s$
	$sp_3, \lambda = 4047$	$p$				$s$

Die Gleichartigkeit der Zeemantypen innerhalb der durch die Seriengesetze zusammengeordneten Linien und innerhalb der durch das natürliche System zusammengeordneten Elemente sucht allgemein die Prestonsche *Regel* zu fassen: *Die magnetische Aufspaltung gleichartiger Linien desselben Elementes sowie verwandter Elemente ist, in der Skala der Schwingungszahlen gemessen, die gleiche.* Diese Regel schien mannigfache Ausnahmen bei den Elementen von niedriger Ordnungszahl zu erleiden, doch sind sie vollständig aufgeklärt durch den von Paschen und Back entdeckten vereinfachenden Einfluß des Magnetfeldes auf die Linienstruktur. Um vergleichbare Zeemantypen zu erhalten, ist es nur nötig, die Stärke des Magnetfeldes bei verschiedenen Elementen im Verhältnis zu den ursprünglichen Linienabständen zu wählen. Bei „schwachen“ Magnetfeldern, d. i. bei solchen, deren magnetisches  $\Delta v$  klein ist gegen das ursprüngliche feldfreie  $\Delta v$  der

1) Hoffentlich wird man sich in dieser und den folgenden Tabellen nicht an der doppelten Bedeutung der Buchstaben  $s$  und  $p$  in der Tabelle („senkrecht“ und „parallel“) und im Eingange der Tabelle („scharf“ und „prinzipal“) stoßen.

Liniengruppe treten die durch die Prestonsche Regel angezeigten Zeemantypen rein auf; bei „mittleren“ Magnetfeldern, wo beide  $\Delta \nu$  von gleicher Größenordnung werden, stören sich die Komponenten der verschiedenen Linien gegenseitig nach Gesetzen, welche W. Voigt<sup>1)</sup> beim *D*-Linientypus durch seine phänomenologischen Gleichungen quantitativ erfaßt hat; bei „starken Magnetfeldern“, die eine gegen den ursprünglichen Linienabstand große magnetische Aufspaltung bewirken, bildet sich mehr und mehr der normale Zeemaneffekt aus. Dieser ist also charakteristisch nicht nur für einfache Linien, sondern auch, wie wir eben sagten, für „merklich einfache Linien“, d. h. für solche Liniengebilde, deren feldfreie Schwingungsabstände vernachlässigt werden können gegen die vom Magnetfeld hervorgerufenen Schwingungsdifferenzen.

### § 1. Die Rungeschen Nenner der Terme von Dublett- und Triplettsystemen.

Nach dem Kombinationsprinzip setzt sich der beobachtbare magnetische Effekt  $\Delta \nu$  zusammen aus der magnetischen Beeinflussung  $\Delta \nu_1$  des ersten Termes (Energieänderung der Endbahn) und der magnetischen Beeinflussung  $\Delta \nu_2$  des zweiten Termes (Energieänderung der Anfangsbahn), im Sinne der Gleichung (1) von S. 240. Setzen wir hier im Sinne der Gleichung (2) ebenda ein

$$\Delta \nu_1 = \frac{q_1}{r_1} a H, \quad \Delta \nu_2 = \frac{q_2}{r_2} a H,$$

indem wir unter  $r_1, r_2$  die Rungeschen Nenner, unter  $q_1$  und  $q_2$  die Rungeschen Zähler des ersten und zweiten Termes verstehen, so folgt:

$$(3) \quad \Delta \nu = \left( \frac{q_1}{r_1} - \frac{q_2}{r_2} \right) a H = \frac{q_1 r_2 - q_2 r_1}{r_1 r_2} a H.$$

Dabei ist angenommen, daß  $r_1$  und  $r_2$  teilerfremd sind. Vergleichen wir dies mit der Rungeschen Darstellung (2) von S. 241, so ergibt sich

$$(4) \quad r = r_1 r_2,$$

$$(5) \quad q = q_1 r_2 - q_2 r_1.$$

---

1) W. Voigt, Ann. d. Phys. 41. S. 403. 1913 u. 42. S. 210. 1913. Vgl. auch A. Sommerfeld, Göttinger Nachr. März 1914.

Die erste dieser Gleichungen enthält unseren *magneto-optischen Zerlegungssatz*: *Der beobachtbare Rungesche Nenner der Termkombination zerlegt sich in den Rungeschen Nenner des ersten und zweiten Termes.*

Die Gleichung (5) besagt, wie sich gleichzeitig der Rungesche Zähler der einzelnen Komponenten des Zerlegungsbildes aus Zähler und Nenner der Terme bestimmt.

Wir beschäftigen uns in diesem Paragraphen mit der Gleichung (4). Für *Einfachlinien* ist, wie wir sahen, der Zeemaneffekt normal, also

$$r = 1.$$

Daraus folgt für jeden Term, der am Aufbau von Einfachlinien beteiligt ist, nach (4)

$$r_1 = r_2 = 1.$$

Diese Aussage übertragen wir auf den *s*-Term beliebiger Seriensysteme, welcher ja, wie wir am Anfange von I. sagten, auch bei Dublett- oder Triplettlinien, stets ein einfacher Term ist. Wir füllen also in der am Schluß dieses Paragraphen folgenden Tab. 6 nicht nur die erste Horizontalreihe, sondern auch die erste Vertikalreihe mit lauter Einern aus. Die in der Tabelle gewählte Termfolge *s, p, d, b, . . .* entspricht der natürlichen Reihenfolge im Sinne wachsender azimuthaler Quantenzahlen, die im vertikalen Eingange der Tabelle gewählte Aufeinanderfolge „Einfach-Triplett-Dublettlinien“ ist bis zu einem gewissen Grade willkürlich und belanglos.

Nunmehr lassen sich auch die freien Plätze in der zweiten Vertikalreihe unserer Schlußtabelle ausfüllen. Wie wir oben mitteilten, gilt für die Hauptserie und die scharfe Nebenserie der Triplettssysteme, d. h. für die Kombination von *s*- und *p*-Term:

$$r = 2.$$

Nach unserem Zerlegungssatz haben wir dafür zu schreiben

$$r = 1.2,$$

wobei die 1 dem *s*-Term, die 2 dem *p*-Term zukommt. Ebenso im Falle der Dublettsysteme, Hauptserie und scharfe Nebenserie,

$$r = 1.3,$$

wo die 1 wieder dem *s*-Term, die 3 dem *p*-Term zukommt. Die zweite Vertikalreihe unserer Tabelle ist also mit den Zahlen 1, 2, 3 zu besetzen.



Wir kommen zur dritten Vertikalreihe, d. h. zur Bestimmung des Rungeschen Nenners beim  $d$ -Term. Hierzu dienen die Beobachtungen in der diffusen Nebenserie. Ältere Beobachtungen von Miller<sup>1)</sup>, Moore<sup>2)</sup>, Runge-Paschen<sup>3)</sup> sind nicht hinreichend zuverlässig bzw. nicht vollständig. Bei der diffusen Nebenserie der Triplettsysteme bedarf man der magnetischen Aufspaltung aller sechs Linien (Hauptlinien und Satelliten) des vollständigen Triplettts; ebenso im Falle der Dublettssysteme aller drei Linien des vollständigen Dublettts.

Einer freundlichen Mitteilung von Hrn. Paschen aus dem Jahre 1914 verdanke ich die Kenntnis der gesamten Zerlegungsschemata der vollständigen Dublettts und Tripletts nach Aufnahmen von Hrn. E. Back, die wegen des Krieges nicht veröffentlicht worden sind, aber nurmehr bald in diesen Annalen erscheinen werden. Ich gebe sie hier in derselben Form wieder wie oben die Zerlegungsschemata der Hauptserie und scharfen Nebenserie. Vgl. Tab. 4 und 5. Wir entnehmen aus ihnen: *Der Rungesche Nenner ist 6 bei den Tripletts. 15 bei den Dublettts.*

Was schließen wir hieraus für die Vervollständigung unserer Tab. 6? Zunächst fällt in die Augen: *Der Rungesche Nenner 6 ist durch 2 teilbar, der Rungesche Nenner 15 durch 3.* So muß es in der Tat nach unserem Zerlegungssatze sein. Denn die beobachtbare Zahl  $r$  der diffusen Nebenserie entsteht als das Produkt aus dem Rungeschen Nenner  $r_1$  des  $p$ -Terms und dem Rungeschen Nenner  $r_2$  des  $d$ -Terms.

Wir erhalten daher

$$r_2 = \frac{6}{2} = 3 \quad \text{bei Triplettslinien,}$$

$$r_2 = \frac{15}{3} = 5 \quad \text{bei Dublettlinien.}$$

Die dritte Vertikalreihe unserer Schlußtablelle ist also der Reihe nach mit den Zahlen 1, 3, 5 auszufüllen.

Niemand wird zweifeln, daß nunmehr in die vierte Vertikalreihe, welche dem  $b$ -Term entspricht, die Zahlen 1, 4, 7 zu setzen sind, obwohl bisher keine Beobachtungen über den Zeemaneffekt der Bergmannlinien bekannt sind. Wir haben auch die in Nr. I genannten höheren Terme  $x$  und  $y$  hinzugefügt, welche

1) H. Miller, Ann. d. Phys. **24**. S. 116. 1907.

2) H. Moore, Ann. d. Phys. **25**. S. 309. 1908.

3) Runge-Paschen, Berliner Akademie, Febr. 1902.

Tabelle 4.  
Vollständiges Dublett.

$q =$	0	$\pm 1$	$\pm 2$	$\pm 3$	$\pm 4$	$\pm 5$	$\pm 6$	$\pm 7$	$\pm 8$	$\pm 9$	$\pm 10$	$\pm 11$	$\pm 12$	$\pm 13$	$\pm 14$	$\pm 15$	$\pm 16$	$\pm 17$	$\pm 18$	$\pm 19$	$\pm 20$	$\pm 21$	$\pm 22$	$\pm 23$	$\pm 24$
$\left. \begin{matrix} p_1 d_2 \\ p_1 d_1 \end{matrix} \right\} r=15$				$p$				$s$					$p$				$s$								$s$
$\left. \begin{matrix} p_2 d_2 \\ p \end{matrix} \right\}$		$p$										$s$				$s$		$s$				$s$			

Der Rungesche Nenner ist 15; der Rungesche Zähler ist gerade, und zwar durch 4 teilbar bei dem Satelliten  $p_1 d_2$ , ungerade bei den beiden Hauptlinien  $p_1 d_1$  und  $p_2 d_2$ .

Tabelle 5.  
Vollständiges Triplet.

$q =$	0	$\pm 1$	$\pm 2$	$\pm 3$	$\pm 4$	$\pm 5$	$\pm 6$	$\pm 7$	$\pm 8$	$\pm 9$	$\pm 10$	$\pm 11$	$\pm 12$	$\pm 13$	$\pm 14$	$\pm 15$
$\left. \begin{matrix} p_1 d_3 \\ p_1 d_2 \end{matrix} \right\} r=6$	$p$			$s$		$p$		$p$		$s$		$s$		$s$		$s$
$\left. \begin{matrix} p_1 d_1 \\ p_2 d_3 \end{matrix} \right\}$	$p$	$p$	$p$				$s$	$s$	$s$	$s$	$s$					
$\left. \begin{matrix} p_2 d_2 \\ p_2 d_1 \end{matrix} \right\}$	$p$			$s$			$p$					$s$				
$\left. \begin{matrix} p_3 d_3 \\ p_3 d_2 \end{matrix} \right\}$	$p$	$p$	$p$													
$\left. \begin{matrix} p_3 d_1 \\ p \end{matrix} \right\}$	$p$			$s$												

Der Rungesche Nenner ist im allgemeinen 6; er reduziert sich auf 2 bei allen Kombinationen, die  $d_3$  enthalten, indem hier der Rungesche Zähler durch 3 teilbar ist. In allen Kombinationen, welche  $d_2$  enthalten, ist der Rungesche Zähler gerade für die  $p$ -Komponenten, ungerade für die  $s$ -Komponenten.

zur azimutalen Quantenzahl  $n = 5$  und  $n = 6$  gehören würden. Auch bei diesen kann kein Zweifel sein über die ihnen zukommenden Rungeschen Nenner. *Bei den Triplettsystemen schreiten die Rungeschen Nenner nach der Reihenfolge der ganzen Zahlen, bei den Dublettsystemen nach der Reihenfolge der ungeraden Zahlen fort.* Die nur durch Analogie erschlossenen, nicht auf Beobachtungen beruhenden Zahlen haben wir eingeklammert.

Tabelle 6.

	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>b</i>	<i>x</i>	<i>y</i>
Einfachlinien .	1	1	1	1	1	1
Triplettslinien .	1	2	3	(4)	(5)	(6)
Dublettslinien .	1	3	5	(7)	(9)	(11)

Die somit abgeschlossene Zahlentafel ist vielleicht das vollkommenste Beispiel jener Zahlenharmonien, welche uns die neue Theorie der Spektren beschert hat. Sie stellt sich, wie ich an anderer Stelle (Naturwissenschaften 1920) gesagt habe, einstweilen als ein „Zahlenmysterium“ dar. In der Tat ist unsere Tafel wesentlich empirischen Ursprungs und theoretisch ebenso unverstanden, wie der Ursprung der Linienmultiplizitäten überhaupt. Nur soviel scheint sicher zu sein, daß der ganzzahlige Zusammenklang unserer Rungeschen Nenner seinen letzten Grund in dem Walten verborgener Quantenzahlen und Quantenbeziehungen hat.

In der Einleitung haben wir, indem wir auf theoretische Rechnungen verwiesen, den *s*-, *p*-, *d*-... Termen die „azimutalen“ oder „äußeren“ Quantenzahlen 1, 2, 3, ... zugewiesen. Unsere jetzige Untersuchung hat, lediglich auf der Grundlage der empirischen Zerlegungsbilder, für die Rungeschen Nenner Zahlen ergeben, welche bei den Triplettsystemen mit jenen Quantenzahlen übereinstimmen und bei den Dublettsystemen in demselben Sinne fortschreiten wie jene. Dies ist gewiß kein Zufall, wird vielmehr als eine neue Bestätigung unserer Zuordnung von azimutalen Quantenzahlen und Termen angesehen werden können. Daß ein ursächlicher Zusammenhang zwischen Rungeschen Nennern und azimutalen Quantenzahlen besteht, ist auch theoretisch verständlich. Mißt doch

die azimutale Quantenzahl das gesamte Impulsmoment und daher auch das gesamte magnetische Moment des Atoms. Es ist von vornherein anzunehmen, daß die Einwirkung des äußeren Magnetfeldes auf das Atom von dem magnetischen Moment desselben bestimmt wird, wie wir es bei dem normalen Zeemaneffekt des Wasserstoffs näher verfolgen können. Daher ist es begreiflich, daß der Rungesche Nenner  $r$  eine (natürlich ganzzahlige) Funktion der azimutalen Quantenzahl  $n$  sein wird:  $r = g(n)$ . Daß  $r$  direkt mit  $n$  übereinstimmt, ist damit nicht gesagt. Tatsächlich zeigt der Fall der Dublett-systeme und auch der der Einfachlinien, daß der Zusammenhang im allgemeinen nicht  $r = n$  lautet; daß dies bei den Triplettssystemen zutrifft, ist eine Besonderheit, die theoretisch zunächst nicht geklärt werden kann.

## § 2. Hinweise auf mögliche experimentelle Bestätigungen.

Am nächsten liegt es, die experimentelle Prüfung unserer Zahlentafel in der magnetischen Zerlegung der Bergmannlinien (Kombination von  $d$ - und  $b$ -Term) zu suchen. Als Rungescher Nenner bei Bergmanntriplettlinien würde aus unserer Tafel  $3 \cdot 4 = 12$ , bei BergmannDublettlinien  $5 \cdot 7 = 35$  folgen. Obwohl diese Linien wegen ihrer meist ultraroten Wellenlänge für die Beobachtung des Zeemaneffektes an sich günstig liegen, ist die Aussicht für den vollständigen Nachweis des betreffenden Zeemantypus trotzdem minimal. Sahen wir doch am Ende von Nr. I, daß noch kein sicheres Beispiel für den Dublett- oder Triplettcharakter des Bergmanntermes selbst bekannt ist; um so weniger hat die viel feinere magnetische Zerlegung der Bergmannstruktur Aussicht auf Erfolg. Vielmehr muß man erwarten, daß sich im Zeemaneffekt bestenfalls bei schweren Atomen der für den  $d$ -Term charakteristische Typus wird nachweisen lassen, also die Rungeschen Nenner 3 bzw. 5 (vgl. hierzu die späteren Ausführungen über den Paschen-Back-Effekt.) Während wir bisher die Zahlen 3 und 5 indirekt mit Hilfe unseres Zerlegungssatzes aus der Kombination ( $p d$ ) der diffusen Nebenserie erschlossen haben, würden wir sie also aus dem Zeemaneffekt der Bergmannlinien direkt und isoliert erhalten.

Es gibt aber noch andere Wege zur Isolierung der Rungeschen Nenner des  $d$ -Termes. Einmal die Kombinationen ( $s d$ ),

also z. B.

$$\nu = 1,5 s - 3d, \quad 1,5 s - 4d, \quad 2,5 s - 3d \text{ usw.}$$

Solche Linien treten zwar regulärer Weise nicht auf, weil sie mit einem Sprung der azimuthalen Quantenzahl um 2 Einheiten verbunden sind (vgl. Nr. II), kommen aber doch gelegentlich vor, insbesondere unter Wirkung starker elektrischer Felder. Da nun bei solchen Linien der Rungesche Nenner  $r_1$  für den  $s$ -Term gleich 1 ist, fällt die beobachtbare Rungesche Zahl  $r$  mit derjenigen  $r_2$  des  $d$ -Terms zusammen:

$$r = 1 \cdot r_2,$$

so daß  $r_2$  direkt aus der Beobachtung entnommen werden kann. Interessanter und gangbarer (allerdings nur für Triplettlinien) ist folgender Weg, der durch die Paschensche Systematik des Zeemaneffekts bei Hg usw. gewiesen wird. Die Triplettterme kombinieren bei den Erdalkalien und verwandten Elementen mit den Einfachtermen, welche wir wie üblich mit den großen Buchstaben  $S P D$  schreiben. Es kommen also Kombinationen vor wie

$$\nu = 2 P - m d_i \quad \text{oder} \quad \nu = 2 p_i - m D,$$

Kombinationen, die man etwa als diffuse Nebenserie vom gemischten (Einfachtriplett) Typus bezeichnen könnte. Von ihnen gestattet die erste Art wiederum, das magnetische Verhalten und den Rungeschen Nenner 3 des  $d$ -Terms zu isolieren, da der Term  $P$  zum Rungesche Nenner 1 und zum normalen Zeemantypus gehört. Auch die zweite Art von Kombinationen ist interessant: da in ihr als einziger multipler Term  $p_i$  vorkommt, soll der zugehörige Rungesche Nenner derselbe sein wie in der Hauptserie und scharfen Nebenserie, d. h. wie bei den Kombinationen

$$\nu = 1,5 s - m p_i \quad \text{und} \quad \nu = 2 p_i - (m + \tfrac{1}{2}, s).$$

Hr. Back hat, wie er mir freundlich mitteilte, eine Kombination der zweiten Art  $\lambda = 3500$ ,  $\nu = 2 p_2 - 3 D$  bei Cd magnetisch zerlegt; das Ergebnis ist das erwartete, nämlich der Rungesche Nenner 2!

Schließlich bietet einen Weg zur Termisolierung auch der Paschen-Back-Effekt. Sind z. B. in der Kombination  $(p_i d_i)$  die Unterschiede der  $d$ -Terme zu klein (kleiner als etwa die normale magnetische Aufspaltung  $\Delta \nu$ ), so wirken die  $d_i$  wie ein einfacher Term und der beobachtbare Zeemaneffekt

hängt nur mehr von der Natur des  $p$ -Termes ab. Paschen betont dies bereits 1912 unter Hinweis auf das Mg-Spektrum<sup>1)</sup>, dessen Linie  $\lambda = 3838$ ,  $r = 2p_1 - 3d$  wegen zu geringer Auflösung des  $d$ -Terms fast genau denselben magnetischen Typus besitzt wie die Linie  $2p_1 - 2,5s$ . Dies zeigt sich insbesondere darin, daß sich hier der sonst gültige Rungesche Nenner 6 der Triplets der diffusen Nebenserie reduziert auf den Nenner 2, welcher dem  $p$ -Term allein bzw. den Kombinationen vom Typus der Hauptserie usw. entspricht. Dieselben Verhältnisse haben wir bereits am Anfang dieses Paragraphen bei der Kombination des  $b$ -Terms mit dem  $d$ -Term geschildert. Sie sind allgemein als ein partieller Paschen-Back-Effekt zu bezeichnen. Der totale Paschen-Back-Effekt, d. h. normale Aufspaltung, ergibt sich, wenn die ursprüngliche Trennung beider Terme der Linienkombination klein ist gegen die magnetische Trennung ihrer Komponenten.

Der praktische Nutzen unseres Zerlegungssatzes besteht namentlich darin, daß er die in der Rungeschen Regel auftretenden eventuell großen Nenner (15, 12, 35) zurückführt auf ihre kleineren Faktoren. Allgemein ist zu sagen, daß, wenn in den empirischen Wissenschaften rationale Zahlen auftreten, stets die Verhältnisse kleiner ganzer Zahlen gemeint sind, z. B. im kristallographischen Gesetz der rationalen Indizes. Anderenfalls wären sie in der Erfahrung von irrationalen Zahlen oder von rationalen Zahlen mit höherem Zähler und Nenner nicht zu unterscheiden. Rationale Zahlen vom Nenner 15 dürften schon die Grenze bedeuten, bis zu welcher die sorgfältigste Spektroskopie vordringen kann.

### § 3. Die Rungeschen Zähler der Dublett- und Tripletsysteme. Regelmäßigkeiten in der Komponentenzahl und Komponenten-anordnung der Zerlegungsbilder.

Wir machen zunächst auf einige Regelmäßigkeiten aufmerksam, die sich beim Vergleich der Tab. 2, 3 (Hauptserie, scharfe Nebenserie) und der Tab. 4, 5 (diffuse Nebenserie) zeigen:

*Der  $d_3$ -Term der Tripletsysteme läßt, wenn er an die Stelle des  $s$ -Termes tritt, die Komponentenzahl ungeändert.*

1) F. Paschen, Ann. d. Phys. **39**. S. 901. 1912.

In der Tat haben die Zerlegungsbilder  $p_1 d_3$ ,  $p_2 d_3$ ,  $p_3 d_3$  dieselbe Anzahl von  $p$ - und von  $s$ -Komponenten wie die Zerlegungsbilder  $s p_1$ ,  $s p_2$ ,  $s p_3$ , nämlich bei gesonderter Zählung der  $\pm$ -Komponenten bzw. 3, 2, 1 für die  $p$ -, 6, 4, 2 für die  $s$ -Komponenten.

*Der  $d_2$ -Term erhöht bei den Triplett- und Dublettsystemen die Zahl der  $s$ -Komponenten um 2, bei den Triplettssystemen die der  $p$ -Komponenten um 1.*

In der Tat ist die Zahl der  $s$ -Komponenten

$$\left. \begin{array}{ll} 6 \text{ bei } p_1 d_2, & 4 \text{ bei } s p_1 \\ 4 \text{ bei } p_2 d_2, & 2 \text{ bei } s p_2 \end{array} \right\} \text{ Dublettsysteme}$$

$$\left. \begin{array}{ll} 8 \text{ bei } p_1 d_2, & 6 \text{ bei } s p_1 \\ 6 \text{ bei } p_2 d_2, & 4 \text{ bei } s p_2 \end{array} \right\} \text{ Triplettssysteme}$$

und die der  $p$ -Komponenten

$$\left. \begin{array}{ll} 4 \text{ bei } p_1 d_2, & 3 \text{ bei } s p_1 \\ 3 \text{ bei } p_2 d_2, & 2 \text{ bei } s p_2 \end{array} \right\} \text{ Triplettssysteme}$$

Die Dublettsysteme fügen sich nicht dieser Regel; hier ist vielmehr die  $p$ -Komponentenzahl

$$\left. \begin{array}{ll} 4 \text{ bei } p_1 d_2, & 2 \text{ bei } s p_1 \\ 2 \text{ bei } p_2 d_2, & 2 \text{ bei } s p_2 \end{array} \right\} \text{ Dublettsysteme}$$

*Schließlich erhöht der  $d_1$ -Term die Zahl der  $s$ -Komponenten um 4, die der  $p$ -Komponenten um 2, und zwar wieder ausnahmslos bei den Triplett- und Dublettsystemen.* Wir haben nämlich bei den Dublettsystemen

$$p_1 d_1 \left\{ \begin{array}{l} 8 \text{ } s\text{-Komp.} \\ 4 \text{ } p\text{-Komp.} \end{array} \right. \quad s p_1 \left\{ \begin{array}{l} 4 \text{ } s\text{-Komp.} \\ 2 \text{ } p\text{-Komp.} \end{array} \right.$$

und bei den Triplettssystemen

$$p_1 d_1 \left\{ \begin{array}{l} 10 \text{ } s\text{-Komp.} \\ 5 \text{ } p\text{-Komp.} \end{array} \right. \quad s p_1 \left\{ \begin{array}{l} 6 \text{ } s\text{-Komp.} \\ 3 \text{ } p\text{-Komp.} \end{array} \right.$$

Diese Gesetzmäßigkeiten liegen ganz im Sinne des Kombinationsprinzipes, welches ja eine Überlagerung der magnetischen Effekte des ersten und zweiten Termes verlangt. Damit stimmt es überein, daß die Zerlegungsbilder der Terme  $p_i$ , die ursprünglich in den Kombinationen  $s p_i$  in Erscheinung traten, durch Vertauschung des  $s$  mit einem der Terme  $d_j$  in

einer für jeden  $d$ -Term charakteristischen Art abgeändert werden. Die hinzukommende, dem Term  $d_j$  eigentümliche Komponentenzahl überlagert sich dabei der ursprünglichen zu  $s p_i$  gehörenden. Am einfachsten lagen dabei die Verhältnisse bei dem  $d_3$ -Term der Triplettsysteme, welcher die Komponentenzahl völlig ungeändert ließ. Hier ergibt sich noch eine weitere durchgreifende Regelmäßigkeit, nicht nur die Zahl, sondern auch die Lage und Intensität der  $p$ - und  $s$ -Komponenten betreffend:

Man erhält das Zerlegungsbild der Linien  $p_i d_3$  aus demjenigen der Linien  $s p_i$ , indem man letzteres auf das Doppelte dehnt und zwar bei den  $p$ -Komponenten von der Vertikalreihe 0 aus, bei den positiven bzw. negativen  $s$ -Komponenten von der Vertikalreihe  $\pm \frac{3}{2}$  aus, wobei im letzteren Falle noch eine Umklappung um die bei der Dehnung feste Reihe  $\pm \frac{3}{2}$  (Vertauschung von rechts und links) hinzuzufügen ist; (ob man die entsprechende Umklappung auch bei den  $p$ -Komponenten hinzufügt, ist gleichgültig, da sie die Anordnung dieser Komponenten in sich überführt). Zur bequemeren Erläuterung sondern wir hierunter aus dem vollständigen Schema der Tab. 5 das Zerlegungsbild der Kombinationen  $p_i d_3$  aus und fügen darunter in Klammern das Zerlegungsbild der Komponenten  $s p_i$  bei. Der erste Teil der Tabelle enthält die  $p$ -, der zweite die  $s$ -Komponenten, wobei wir uns beidemale auf die  $+$ -Komponenten beschränken können. Die Vertikalreihe, von der aus die Dehnung zu erfolgen hat, ist in beiden Teiltabellen durch stärkere Umrandung hervorgehoben.

Tabelle 7.

	0	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{3}{2}$	2	$\frac{5}{2}$
$p_1 d_3$ ( $s p_1$ )	<b><math>p</math></b> ( $p$ )		$p$			
$p_2 d_3$ ( $s p_2$ )			$p$			
$p_3 d_3$ ( $s p_3$ )	<b><math>p</math></b> ( $p$ )					

	0	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{3}{2}$	2	$\frac{5}{2}$
$p_1 d_3$ ( $s p_1$ )		$s$		<b><math>s</math></b> ( $s$ )		$s$
$p_2 d_3$ ( $s p_2$ )		$s$		$s$ ( $s$ )	( $s$ )	
$p_3 d_3$ ( $s p_3$ )		$s$				( $s$ )

Dieser gesetzmäßige Zusammenhang erstreckt sich auch auf die Intensitäten der Komponenten; d. h. die relativen



Intensitäten sind in unserem verdehnten Schema der  $p_i d_3$  merklich dieselben wie im ursprünglichen Schema der  $s p_i$ .

Wir dürfen daher diesen Zusammenhang als einen innerlich begründeten ansehen; zugleich erblicken wir darin eine gute Probe auf die Vollständigkeit und Richtigkeit des Befundes von Hrn. Back, die bei einer experimentell so schwierigen Feststellung gewiß nicht überflüssig scheint. Auch die vorangehenden Gesetzmäßigkeiten in der Komponentenzahl der übrigen Linien können als Bestätigung der Backschen Zerlegungsbilder 4, 5 angesehen werden.

Unsere auf dem Kombinationsprinzip fußende Betrachtung der Zeemaneffekte wäre aber erst dann abgeschlossen, wenn es gelingen würde, den Termen  $s$ ,  $p_i$ ,  $d_i$  einzeln gewisse magnetische Aufspaltungen zuzuordnen und aus deren Zusammensetzung die beobachteten Zerlegungsbilder und ihre Polarisation herzuleiten. In diesem Sinne geht Hr. van Lohuizen a. a. O. bei den Triplettssystemen vor; da er aber nicht die endgültigen Aufspaltungen der vollständigen Triplets von Hrn. Back zur Verfügung hatte, sind seine Resultate im Einzelnen jedenfalls nicht endgültig. Nach dem Vorbilde der Ableitung des normalen Zeemaneffektes am Wasserstoffmodell würde mir folgende Behandlungsweise als ideal erscheinen: Man ordne den verschiedenen Termen die folgenden Energieniveaus der magnetischen Aufspaltung zu (mit Unterdrückung des gemeinsamen Faktors  $a \cdot H$ , vgl. S. 241):

$$\left. \begin{array}{l} s) 0, \pm 1 \dots \\ p) 0, \pm \frac{1}{2}, \pm 1 \dots \\ d) 0, \pm \frac{1}{3}, \pm \frac{2}{3}, \pm 1 \dots \end{array} \right\} \text{(Triplettssysteme)}$$

$$\left. \begin{array}{l} s) 0, \pm 1 \dots \\ p) 0, \pm \frac{1}{3}, \pm \frac{2}{3}, \pm 1 \dots \\ d) 0, \pm \frac{1}{5}, \pm \frac{2}{5}, \pm \frac{3}{5}, \pm \frac{4}{5}, \pm 1 \dots \end{array} \right\} \text{(Dublettsysteme)}$$

und kombiniere diese mit Rücksicht auf ein geeignet gewähltes Auswahlprinzip. Dieses letztere müßte außer von den „äußeren“ Quantenzahlen (1, 2, 3 für den  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -Term) und von den hypothetischen „inneren“ Quantenzahlen (vgl. S. 231) auch von den Rungeschen Zählern  $q$  (sozusagen den Quantenzahlen des betreffenden magnetischen Energieniveaus) abhängen und wäre demjenigen beim normalen Zeemaneffekt nachzubilden, nach welchem nur ein Sprung um 0 oder  $\pm 1$  zwischen der

Quantenzahl des ersten und zweiten Termes gestattet ist. Indessen ist es mir nicht gelungen, in dieser Weise die empirischen Zerlegungsbilder theoretisch nachzuahmen.

#### § 4. Der Zerlegungssatz beim Neonspektrum.

Ein reiches Feld für die Anwendung unserer allgemeinen spektroskopischen Sätze bietet das von Paschen<sup>1)</sup> entwirrt Neonspektrum mit seinen außerordentlich vielfachen Termmultiplizitäten. Paschen unterscheidet 10 *p*-Terme, mindestens 4 *s*-Terme usw. Unser Permanenzsatz würde verlangen, daß die Anzahl der *d*-Terme ebenso groß, also 10 sei, wie die der *p*. Da aber die Klassifizierung der Terme, wie ich höre, noch nicht endgültig feststeht, so sind nähere Betrachtungen hierüber sowie über die Anwendung des Auswahlprinzips auf das Neonspektrum verfrüht.

Daß der Zeemaneffekt für die Zuordnung der Terme zum *s-p-d*-Typus ausschlaggebend ist, hebt bereits Paschen hervor, unter Hinweis auf die Dissertation von Lohmann.<sup>2)</sup> Die hier gefundenen sehr mannigfaltigen Zeemantypen haben Runge Veranlassung zur Aufstellung seiner Regel gegeben, die dann erst später auf die durchsichtigeren Zeemantypen der Dublett- und Triplettsysteme übertragen wurde. Die Messungen Lohmanns sind weitergeführt von Takamine und Yamada.<sup>3)</sup> Wir haben zunächst zu betonen, daß die von Runge selbst aus den Lohmannschen Messungen und die von Takamine und Yamada berechneten Rungeschen Nenner untereinander vielfach abweichen und noch nicht als sicher gelten können, da sie über die Genauigkeit der Beobachtungen hinausgreifen. Als Beispiel sei erwähnt<sup>4)</sup>

$$\lambda = 6599, \quad \nu = 1,5 s_2 - 2p_2.$$

Anzahl der *p*-Komponenten 1. der *s*-Komponenten 2.

1) H. Paschen, Das Spektrum des Neon. Ann. d. Phys. 60. S. 406. 1919.

2) A. Lohmann, Halle 1907.

3) Takamine u. Yamada, Proceedings Tokyo Math. Phys. Soc. 7. S. 277. 1913—1914.

4) Die hier und im folgenden angegebenen Termdarstellungen stammen natürlich erst aus der Paschenschen Arbeit und waren beim Aufstellen der Rungeschen Regel unbekannt.

Runge deutet sie mit dem Nenner 7, Takamine und Yamada auf Grund etwas abweichender Messungen mit dem Nenner 13, nämlich

<i>p</i> -Komponente	<i>s</i> -Komponente	
$\frac{2}{7}$	1	$\frac{9}{7}$ Ru.
$\frac{4}{13}$	$\frac{14}{13}$	$\frac{18}{13}$ T. Y.

Der Unterschied beider Deutungen ergibt sich z. B. bei der letzten *s*-Komponente zu

$$\frac{18}{13} - \frac{9}{7} = \frac{126 - 117}{13 \cdot 7} = \frac{9}{91} = 10 \text{ Proz.}$$

Die von Lohmann bzw. Takamine und Yamada bei derselben Komponente gemessenen Linienverschiebungen, nämlich 6,42 und 6,10 in Wellenzahlen pro Gauss, weichen um

$$\frac{0,32}{6,42} = 5 \text{ Proz.}$$

voneinander ab. Weder die bisherigen Messungen noch ihre Deutung durch rationale Zahlen können daher als bindend angesehen werden.

Unter diesen Umständen springt der praktische Nutzen unseres Zerlegungssatzes, auf den wir schon S. 250 hinwiesen, in die Augen. Wir wollen zeigen, daß er zwanglos durchgeführt werden kann und auf kleinere Nenner führt als die bisher angenommenen (in dem angezogenen Beispiel auf den Nenner 3). Erst eine erhebliche Steigerung der Meßgenauigkeit würde den Zerlegungssatz entbehrlich machen und auch ohne diesen leitenden Faden zu einer willkürfreien Bestimmung der Rungeschen Nenner führen.

Wir beginnen mit zwei von Takamine und Yamada gemessenen Linien, die nach Ausweis der Paschenschen Arbeit beide aus denselben Termen gebildet sind, nämlich

$$\lambda = 5690, \quad \nu = 2p_{10} - 3,5s_5,$$

$$\lambda = 7033, \quad \nu = 1,5s_5 - 2p_{10}.$$

Da nach den sonstigen allgemeinen Erfahrungen der Zeemaneffekt nur von dem Termtypus (hier  $p_{10}$  und  $s_5$ ), nicht von der Seriennummer oder der Reihenfolge der Termkombination abhängt, erwarten wir für beide die gleiche Zerlegung. In der Tat finden Takamina und Yamada bei beiden genau die gleiche Aufspaltung (*p*-Komponenten 0 und  $\frac{1}{2}$ , *s*-Kompo-

nenten 1,  $\frac{3}{2}$ , 2 wie in Tab. 3 bei der Kombination  $sp_1$ ), insbesondere also bei beiden den gleichen Rungeschen Nenner

$$r = 2 = 1 \cdot 2.$$

Wir müssen also  $s_5$  den Nenner 2,  $p_{10}$  den Nenner 1 zuordnen oder umgekehrt.<sup>1)</sup> Zur Entscheidung zwischen beiden Möglichkeiten ziehen wir weitere Kombinationen des Termes  $s_5$  heran und bemerken, daß diese sämtlich auf gerade Rungesche Nenner führen oder zwanglos mit solchen gedeutet werden können, daß dagegen die einzige weitere Kombination des Termes  $p_{10}$ , welche zur Verfügung steht (Kombination von  $p_{10}$  mit einem  $d$ -Term) einen ungeraden Rungeschen Nenner besitzt. Als Kombinationen des Termes  $s_5$ , denen sowohl nach Runge wie nach Takamine-Yamada ein gerader Rungescher Nenner zukommt, führen wir an:

$$\lambda = 6402, \quad r = 1,5s_5 - 2p_9, \quad r = 6,$$

$$\lambda = 6217, \quad r = 1,5s_5 - 2p_7, \quad r = 6,$$

$$\lambda = 5976, \quad r = 1,5s_5 - 2p_5, \quad r = 2.$$

Wir schließen hieraus, daß von den beiden Alternativen die erste zutrifft, daß also dem Term  $s_5$  der Nenner 2 zuzuordnen ist und weiterhin, daß den Termen  $p_9$ ,  $p_7$  der Nenner 3, den Termen  $p_{10}$ ,  $p_5$  der Nenner 1 entspricht.

Wir können nun auf mannigfache Weise weitergehen, z. B. von  $p_5$  zu  $s_3$  mittels der Linie normaler Aufspaltung

$$\lambda = 6267, \quad r = 1,5s_3 - 2p_5, \quad r = 1.$$

Wir schließen daraus, daß nicht nur  $p_5$ , sondern auch  $s_3$  zum Rungeschen Nenner 1 gehört. Von  $s_3$  gelangen wir zu  $p_2$  durch Vermittlung von

$$\lambda = 6164, \quad r = 1,5s_3 - 2p_2, \quad r = 3.$$

Wir müssen also  $p_2$  mit dem Nenner 3 rechnen.

---

1) Die Möglichkeit, daß  $s_5$  und  $p_{10}$  den gemeinsamen Nenner 2 haben, brauchen wir nicht in Betracht zu ziehen. Wir geben nämlich im folgenden immer die Minimalwerte der Rungeschen Nenner an, die zur Erklärung der Zeemantypen erforderlich sind; daß sie formal durch Vielfache dieser Minimalwerte ersetzt werden können, ist selbstverständlich, da z. B.  $1 = \frac{2}{2} = \frac{3}{3} \dots$

Weitere Erfahrungen an anderen Kombinationen des gleichen Termes können dazu nötigen, die ursprünglich gefundenen Minimalwerte in solcher Weise zu erweitern.

Von  $p_2$  gelangen wir auf Grund der anfangs angezogenen Linie  $\lambda = 6599$ ,  $1,5 s_2 - 2p_2$  zu  $s_2$ . Wegen  $r = 3$  für  $p_2$  erwarten wir, daß der Nenner bei dieser Linie durch 3 teilbar sein müsse. Das ist weder bei der von Runge gewählten Zahl 7, noch bei der von Takamine und Yamada gewählten 13 der Fall. Demgegenüber zeigt man, daß die vorliegenden Beobachtungen auch mit dem Nenner  $r = 3$  dargestellt werden können, ohne den Beobachtungsfehler (oben aus der Abweichung der beiderlei Beobachter zu 5 Proz. veranschlagt) zu überschreiten. Wir deuten nämlich die  $p$ -Komponente als  $1/3$ , die  $s$ -Komponenten als 1 (wie Runge) und  $4/3$ . Letztere Zahl liegt zwischen den beiden Zahlen  $9/7$  (R.) und  $18/13$  (T. Y.)

$$9/7 = 1,29, \quad 4/3 = 1,33, \quad 18/13 = 1,39.$$

Bei dieser Auffassung des Zerlegungsbildes bestätigt sich also der Nenner 3 für  $p_2$ . Zugleich vermutet man bei  $s_2$  den Nenner 1, der sich auch bei der Linie normaler Aufspaltung

$$\lambda = 5853, \quad \nu = 1,5 s_2 - 2p_1,$$

bestätigt. Auch für  $p_1$  schließt man hieraus auf den Nenner 1. Auf Grund anderer Kombinationen von  $s_2$  wird man aber dazu geführt, den Nenner von  $s_2$  im Sinne der Anmerkung auf S. 256 auf 2 zu erweitern.

Den Nenner 3 für  $p_2$  prüfen wir ferner an der Linie

$$\lambda = 6030, \quad \nu = 1,5 s_4 - 2p_2.$$

Als Unterlage hierzu geben wir den folgenden Ausschnitt aus einer umfassenden tabellarischen Zusammenstellung von J. Krönert<sup>1)</sup>:

$p$	$\pm \Delta \nu$ beob.		Typus			berechnet		
	L.	T. Y.	Wir	R.	T. Y.	Wir	R.	T. Y.
	0,68	0,51	$1/6$	$2/13$	$1/10$	0,78	0,72	0,47
$s$	2,42		$3/6$	$7/13$		2,85	2,53	
$s$	3,10		$4/6$	$14/13$		3,13	3,25	
$s$		6,18	$8/6$		$13/10$	6,27		6,10
$s$		6,60	$9/6$		$14/10$	7,05		6,50

1) J. Krönert, „Gesetzmäßigkeiten beim anomalen Zeemaneffekt. Diss. München, ungedruckt. Auf diese Arbeit habe ich mich auch sonst in diesem Paragraphen gestützt.

Die ersten zwei Spalten enthalten die Schwingungsabstände  $\pm \Delta \nu$  der beobachteten  $p$ - und  $s$ -Komponenten von der ursprünglichen Linie nach Lohmann einerseits, Takamine und Yamada andererseits. Sie weichen in der  $p$ -Komponente sehr stark voneinander ab und sind in den  $s$ -Komponenten überhaupt nicht zu identifizieren. Der nach Lohmann von Runge gerechnete Aufspaltungstypus (4. Spalte) hat den Nenner 13, der nach ihren eigenen Beobachtungen von Takamine und Yamada gerechnete Typus (5. Spalte) den Nenner 10. Beide Nenner sind nicht durch 3 teilbar, wie wir es nach unserem Zerlegungssatz fordern müssen. Wir versuchen es daher mit dem Nenner 6 (3. Spalte). Die hiernit berechneten Aufspaltungen (6. Spalte) weichen zwar zum Teil beträchtlich von den Beobachtungen ab, aber nicht um soviel mehr als die nach Runge und Takamine-Yamada berechneten (7. und 8. Spalte), daß sie bei der Unzulänglichkeit des Beobachtungsmaterials auszuschließen wären.

Indem wir solcherweise den Nenner 3 bei  $p_2$  bestätigen bzw. nicht widerlegen, schließen wir gleichzeitig auf den Nenner 2 bei  $s_4$ . Letzterer ist im Einklang mit den beiden Linien vom sogenannten „ $3a/2$ -Typus“:

$$\left. \begin{aligned} \lambda &= 6075, & \nu &= 1,5 s_4 - 2p_3 \\ \lambda &= 5401, & \nu &= 1,5 s_4 - 2p_1 \end{aligned} \right\} r = 2$$

(nämlich  $p$ -Komponente, Aufspaltung 0,  $s$ -Komponente, Aufspaltung  $3/2$ ). Als Nenner für  $p_3$  und  $p_1$  ergibt sich daraufhin 1; letzteres wurde schon oben (bei  $\lambda = 5853$ ) geschlossen.

Im ganzen stehen nach den bisherigen Beobachtungen zur Verfügung 24 Kombinationen zwischen den Termen  $s_2$  bis  $s_5$  und  $p_1$  bis  $p_{10}$ . Da diese 14 Terme in unserer Auffassung nur 14 Rungesche Nenner definieren, liefern die beobachteten Zeemantypen der 24 Linien 10 überzählige Bedingungen (mit Rücksicht auf ihren ganzzahligen Charakter sogar mehr), welche als Kontrolle der vorangehenden Bestimmungen bzw. als Fingerzeige für die richtige Deutung der Beobachtungen dienen können. Die hier durchgeführten Betrachtungen haben nur 12 Linien benutzt und im ganzen 11 Terme festgelegt, nämlich 4  $s$ -Terme mit Nennern 1 oder 2 sowie 7  $p$ -Terme mit Nennern 1 oder 3. Das vollständige Schema der Rungeschen Nenner, wie es sich aus den 24 Linien für alle 14  $s$ - und  $p$ -Terme ergibt, lautet nach Hrn. Krönert:

Tabelle 8.

	$s_2$	$s_3$	$s_4$	$s_5$	
$r =$	2	1	2	2	

	$p_1$	$p_2$	$p_3$	$p_4$	$p_5$	$p_6$	$p_7$	$p_8$	$p_9$	$p_{10}$
$r =$	1	3	1	3	1	3	3	3	3	1

Wenn dieses Schema auch naturgemäß nicht so einheitlich aufgebaut ist wie dasjenige der Dublett-Triplettsysteme (Tab. 6), so ist doch das durchgehende Auftreten der Nenner 2 bzw. 1 bei den  $s$ -Termen, der Nenner 3 bzw. 1 bei den  $p$ -Termen bemerkenswert. Durch genauere und einheitlichere Beobachtungen wird unser Schema erheblich gesichert und in sich versteift sowie auf die  $d$ -Terme ausgedehnt werden können. Auch ist es nicht ausgeschlossen, daß einzelne Nenner durch die in der Anmerkung zu S. 256 angedeutete Erweiterung abzuändern sein werden, wodurch die Einheitlichkeit unseres Schemas vielleicht noch gewinnen wird. Zurzeit erübrigt sich eine genauere Diskussion, da vielleicht bald bessere Beobachtungen vorliegen. Hier kam es uns wesentlich darauf an, zu zeigen, wie unser Zerlegungssatz für die sachgemäße Deutung und Ordnung der Zeemantypen zu verwerthen ist. Auch für die endgültige Benennung der Néonterme als  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -Terme wird die Feststellung der Zeemantypen und ihrer Rungeschen Nenner ausschlaggebend sein; die Gesetzmäßigkeit unseres Schemas 8 läßt schon jetzt darauf schließen, daß Paschens Termbezeichnungen im wesentlichen sachgemäß sind.

Über die Rungeschen Zähler der Zerlegungsbilder können wir hier noch weniger sagen, wie unter den einfacheren Verhältnissen des vorigen Paragraphen. Erwähnt sei nur, daß, wie schon Lohmann bemerkt und Takamine-Yamada bestätigt hat, die Komponentenzahlen sämtlicher Zerlegungsbilder durch 3 teilbar sind (es kommen Triplets, Sextetts, Nonetts bis Quindecimetts vor).

#### § 5. Allgemeine Bemerkungen zum Starkeffekt. Gegensätzlicher Charakter von Kombinationsprinzip und Auswahlprinzip.

Daß neben dem Zeemaneffekt auch der Starkeffekt für die Ordnung unbekannter Spektren heranzuziehen ist, betont allgemein Hr. Stark und zeigt speziell beim Neonspektrum an

vorläufigen Beobachtungen von Nyquist Hr. K. W. Meißner.<sup>1)</sup> Hr. Stark stellt, namentlich auf Grund seiner Beobachtungen bei He und Li, folgende allgemeine Sätze auf:

1. Mit steigender Gliednummer nimmt in jeder Serie die Größe der elektrischen Verlagerung bzw. Aufspaltung der Linien zu.

2. Bei Linien verschiedener Serien von gleichem Lauf-  
term wird für die gleiche Gliednummer die Aufspaltung, in  
Schwingungszahlen gemessen, gleich (Gesetz der überein-  
stimmenden elektrischen Effekte).

Wir möchten darauf hinweisen, daß beide Gesetze vom Standpunkte des Kombinationsprinzipes und der Bohrschen Spektraltheorie verständlich sind.

Der Starkeffekt entsteht aus dem Einfluß des äußeren elektrischen Feldes auf die Anfangsbahn einerseits, die Endbahn andererseits. Die Endbahn ist für alle Linien einer Serie dieselbe; die Anfangsbahn ist verschieden und entfernt sich um so mehr vom Kerne, je größer die Gliednummer der zugehörigen Linie ist. Nun kommt das äußere elektrische Feld gegen das Feld des Kernes (besser gesagt des Atomrestes) bei den kernnäheren Bahnen kaum zur Geltung, es wird aber um so wirksamer, je weiter sich die Bahn von der Atomperipherie entfernt. Dies ist das erste der genannten Gesetze von Stark. Das äußere elektrische Feld erscheint dabei wie eine Sonde, mit der die relative Stärke des Atomfeldes in verschiedenen Kernabständen abgetastet werden kann.

Gleichzeitig haben wir das zweite der Starkschen Gesetze, d. h. die alleinige Abhängigkeit des elektrischen Effektes von dem Lauf-  
term der Seriendarstellung, allerdings nur dann, wenn es erlaubt ist, die elektrische Beeinflussung der Endbahn ganz außer acht zu lassen. Bei den innersten Bahnen (dem konstanten Term  $1,5s$  der Hauptserie oder  $2p$  der scharfen Nebenserie) wird das zulässig sein, sofern die Beobachtungsgenauigkeit nicht sehr gesteigert wird. Im allgemeinen aber kann dieses zweite Gesetz nur ein Näherungsgesetz sein. Nach dem Kombinationsprinzip muß sich, zumal bei Endbahnen wie  $3p$ ,  $2,5s$  usw., auch die elektrische Beeinflussung des konstanten Termes neben der des Lauf-  
termes geltend

---

1) K. W. Meißner, Mitteilungen d. Phys. Ges. Zürich. S. 64. 1919.



machen. In der Tat kommt Meißner a. a. O. beim Neonspektrum bereits zu dem Schluß: „die Regel, daß gleichen Lauffermen gleicher elektrischer Effekt zukommt, ist vielfach, aber nicht durchweg erfüllt“.

Ein grundlegender allgemeiner Befund von Stark besagt weiter, daß Serien mit  $s$ - oder  $p$ -Lauffermen nicht aufgespalten, sondern nur verbreitert oder verschoben werden, daß also der Zerfall in mehrere elektrische Komponenten erst beim  $d$ -Laufferm merklich wird. (Ob dieser Satz auch noch Gültigkeit hat für Linien sehr hoher Gliednummer mit  $s$ - oder  $p$ -Lauffermen, können wohl erst weiter verfeinerte Beobachtungen entscheiden.) Ich möchte darauf hinweisen, daß ein gewisses Analogon zu diesem allgemeinen Befunde bereits beim Starkeffekt des Wasserstoffs auftritt, den wir ja theoretisch vollkommen beherrschen.

Der Term  $N/1^2$  der allgemeinen Balmerformel gehört zur Quantensumme 1 (Kreisbahn). Die Epstein-Schwarzschildsche Theorie des Starkeffektes liefert als elektrische Schwingungsänderung

$$\Delta \nu = \frac{3 h F}{8 \pi^2 m e} (n_2 - n_1) \cdot (n_1 + n_2 + n_3)$$

( $F$  = Feldstärke,  $n_1$ ,  $n_2$  „parabolische“ Quantenzahlen,  $n_3$  „äquatoriale“ Quantenzahl, welche letztere nach Bohr  $> 0$  sein muß.) Nun ist beim Term  $N/1^2$

$$n_1 + n_2 + n_3 = 1,$$

also wegen  $n_3 > 0$

$$n_1 = n_2 = 0$$

und daher auch

$$\Delta \nu = 0.$$

„Die innerste Bahn des Wasserstoffatoms bleibt in Strenge einfach und unverschoben.“ Hierin kann man ein Gegenstück zu der allgemeinen Feststellung Starks über den elektrischen Effekt beim  $s$ -Term sehen.

Selbstverständlich spielt der Term  $N/1^2$  in der Balmerreihe keine Rolle, sondern kommt lediglich in der ultravioletten Lymanreihe in Betracht. Daß auch der konstante Term  $N/2^2$  der Balmerreihe zum Starkeffekt viel weniger beiträgt als der Laufferm  $N/3^2$ ,  $N/4^2$  ..., wird durch die mathematische Theorie des Starkeffektes in Evidenz gesetzt und durch Starks Feinzerlegungen der Balmerreihe augenfällig.

Die Theorie des Starkeffekts beim Wasserstoff und der allgemeine Charakter der Beobachtungen bei anderen Elementen lassen keinen Zweifel darüber, daß, wie wir bereits S. 241 sagten, das Kombinationsprinzip für den Starkeffekt gelte. Daß wir es aus den Zerlegungsbildern nicht unmittelbar ablesen können, d. h. daß wir diese nicht als glatte Superposition des elektrischen Effektes auf Anfangs- und Endbahn erkennen, liegt lediglich an dem Eingreifen des *Auswahlprinzips*. Dieses unterdrückt einzelne und betont andere der nach dem Kombinationsprinzip möglichen Komponenten. Indem es die gegenseitigen Werte der Quantenzahlen von Anfangs- und Endbahn in Rechnung stellt, wirkt es nicht additiv wie das Kombinationsprinzip, sondern selektiv. Allgemein gesprochen würden die Zerlegungsbilder des Starkeffektes viel leichter zu entziffern sein, wenn sie nicht durch das Auswahlprinzip modifiziert würden (natürlich nicht in der Größe der Schwingungszahlen, wohl aber in den Intensitäten und in dem Vorkommen der Schwingungszahlen).

Immerhin wird es auch beim Starkeffekt wasserstoffunähnlicher Elemente eine fruchtbare Aufgabe sein, den beobachteten elektrischen Effekt in die Anteile von Anfangs- und Endbahn zu zergliedern, sobald die Feinerlegungen bei solchen Elementen ähnlich vollständig bekannt sein werden wie beim Wasserstoff. Gegenwärtig, wo nur wenige durch das Auswahlprinzip in ihrer Intensität betonte Komponenten beobachtet werden, ist der kombinatorische Aufbau der Zerlegungsbilder noch ganz undurchsichtig.

Auswahlprinzip und Kombinationsprinzip wirken in entgegengesetzten Richtungen. Das Kombinationsprinzip entwirrt die Erscheinungen, indem es sie als Überlagerung der einfacheren Verhältnisse bei den einzelnen Termen erkennen läßt; das Auswahlprinzip verwirrt sie, indem es die Überlagerung unvollständig und damit unübersichtlich macht und von beiden Termen gleichzeitig abhängt. Der volle Erfolg, welcher der relativistischen Feinstrukturtheorie bei den Paschenschen Messungen der ionisierten Heliumlinien beschieden war, beruhte zum Teil darauf, daß hier glücklicher und unerkannterweise das Auswahlprinzip durch starke elektrische Anregung außer Kraft gesetzt war. Nur hierdurch war es möglich, in Paschens Zerlegung der Linie

$$\lambda = 4686, \quad \nu = N \left( \frac{1}{3^2} - \frac{1}{4^2} \right)$$

die Überlagerung des Triplets und Quadrupletts von End- und Anfangsbahn nachzuweisen. Wäre dagegen das Auswahlprinzip bei diesen Aufnahmen in vollem Umfange wirksam gewesen, so wären von den 12 Komponenten nur 5 erschienen; der einfache kombinatorische Aufbau der Bilder wäre dann möglicherweise unerkannt geblieben.

Auch die Schwierigkeiten beim Zeemaneffekt (Erklärung der Rungeschen Zähler, gegenseitige Zuordnung der Zerlegungsbilder verschiedener Termkombinationen), denen wir im § 3 begegneten und die wir dort nicht überwinden konnten, hatten ihren Grund offensichtlich in der Wirksamkeit eines unbekannten Auswahlprinzipes, welches die einfache Regel des Kombinationsprinzipes durchkreuzte. Nur die Zusammensetzung der Rungeschen Nenner bleibt vom Auswahlprinzip unbeeinflusst. Für diese gilt daher als reiner Ausfluß des additiven Kombinationsprinzipes unser multiplikativer Zerlegungssatz.

(Eingegangen 23. März 1920.)