

## **2. Tatsachen und Folgerungen über Zahl und Koppelung von Elektronen im Wasserstoffatom; von J. Stark.**

---

Inhalt: 1. Gegenwärtige Stellungnahme des Chemikers und Physikers zum Problem der Atomstruktur. — 2. Ionisierung und chemische Bindung des Wasserstoffatoms. — 3. Verschiedene Wasserstoffspektren und ihre Träger. — 4. Zahl und Anordnung der Elektronen im  $H^+$ -Atomion. — 5. Anordnung der Elektronen im neutralen H-Atom. — 6. Geschwindigkeit der Elektronen im H-Atom. — 7. Elementare Gesetzmäßigkeiten der Wasserstoffserie, Zusammenhang aufeinanderfolgender Glieder. — 8. Deformation der Atomstruktur.

---

1. *Gegenwärtige Stellungnahme des Chemikers und Physikers zum Problem der Atomstruktur.* — In den letzten Jahren sind in rasch steigender Zahl Abhandlungen von physikalischer und chemischer Seite erschienen, welche aus gewissen Annahmen über die Struktur chemischer Atome unter Hinzunahme von weiteren Hypothesen einzelne Resultate der Erfahrung auf theoretischem Wege abzuleiten suchten; es wurden in ihnen allerlei Atommodelle vorgeschlagen, unter ihnen wurde besonders dasjenige von Bohr beliebt. Die vorliegende Mitteilung will die Zahl dieser Abhandlungen nicht um eine neue vermehren, wohl aber will sie die Entwicklung der theoretischen Literatur über die Atomstruktur beeinflussen, indem sie das bis jetzt von der Erfahrung in dieser Richtung erschlossene Gelände der Tatsachen absteckt und die Zulässigkeit oder Möglichkeit theoretischer Bauten auf seinem Grunde prüft. Das Anspruchsvolle dieser Absicht wird vielleicht dadurch entschuldigt, daß eine solche Arbeit im Interesse einer mehrseitigen Entwicklung der Forschung liegt, und daß ich mich seit Jahren bemüht habe, Erscheinungen aufzufinden, in welchen sich die Atomstruktur so unmittelbar wie möglich ausdrückt. Außer dem Atom-Theoretiker mag die vorliegende Mitteilung auch dem Fernerstehenden nicht unwillkommen sein, welcher gegenüber

dem sich herandrängenden Material seinen Standpunkt auf dem festen Boden der Tatsachen wählen will.

An dem Problem der Atomstruktur ist in der gegenwärtigen Zeit sowohl der Chemiker wie der Physiker interessiert, allerdings in verschiedener Richtung und in verschiedenem Maße.

Der Chemiker beschränkt sein Interesse zunächst auf diejenige Seite der Atomstruktur, aus welcher die von ihm beobachtete Zusammenbindung von Atomen zu chemischen Molekülen folgt; er will demnach ein tieferes Verständnis der chemischen Valenz gewinnen, als es seine praktisch so erfolgreiche, theoretisch aber ungenügende Einzelkrafthypothese zuläßt. Für dieses Ziel des Chemikers habe ich schon vor längerer Zeit aus einer großen Zahl chemischer und physikalischer Erfahrungen folgende möglichst einfache Valenzhypothese<sup>1)</sup> abgelesen: an der Oberfläche chemischer Atome stehen verhältnißlich ausgedehnten positiven Flächen Elektronen (Valenzelektronen) gegenüber; die elektrische Kraft von Seite dieser Valenzelektronen bedingt in erster Linie die wechselseitige Bindung von Atomen in Molekülen. Der von Berzelius stammende Gedanke, daß die chemische Kraft elektrischer Natur ist, lebt in den meisten neuen theoretischen Versuchen über die chemische Valenz neu auf, und ebenso ist von ihnen die obige Idee des Valenzelektrons an der Oberfläche des Atoms fast ausnahmslos übernommen worden. Meine Genugtuung hierüber ist aber wesentlich durch die vielen Zusatzhypothesen beeinträchtigt, welche mit der grundlegenden Valenzelektronhypothese verquickt worden sind. Ohne auf sie hier näher einzugehen, kann ich gegenüber dem vorsichtigen Chemiker nicht unterlassen zu bemerken, daß mir mehrere Abhandlungen, welche Valenz und Elektron in Zusammenhang bringen, etwas zu reichlich und willkürlich mit Hypothesen zu arbeiten und kaum mehr auf dem Boden der Erfahrung zu stehen scheinen. Es ist zu befürchten, daß mancher Chemiker durch derartige Abhandlungen von einem Eingehen auf die Valenzelektronhypothese abgeschreckt wird. Auch die ernsthaften Theorien auf physikalischer Seite können bei ihm diese Wirkung hervorrufen, wenn sie für die Deutung der wechsel-

---

1) Vgl. J. Stark, Die Elektrizität im chemischen Atom, S. Hirzel, Leipzig 1915.

seitigen Bindung der Atome in Molekülen erheblich über die von mir vorgeschlagene Hypothese des statischen Valenzelektronfeldes hinausgehen, etwa die Valenzelektronen in zyklischer Bewegung annehmen. Zum Glück läßt sich zum mindesten wahrscheinlich machen, daß eine solche Annahme der Erfahrung widerspricht, ganz abgesehen davon, daß sie mit einer der größten physikalischen Errungenschaften, der Maxwellschen Theorie, unverträglich ist. Müßte diese Annahme einer zyklischen Bewegung der Valenzelektronen für die Deutung der chemischen Valenz eingeführt werden, so würde ich es verstehen, wenn der Chemiker lieber ganz auf eine solche Deutung verzichten würde, welche so wenig anschaulich ist, so verwickelte mathematische Formeln und unbegründete physikalische Willkürlichkeiten verlangt; an seiner Stelle würde ich mich dann ebenfalls auf die Einzelkrafthypothese beschränken, welche in systematischer und heuristischer Hinsicht so viel geleistet hat.

Die Aufgabe der Zurückführung der chemischen Kräfte zwischen den Atomen auf ihre Struktur ist demnach im Interesse eines zwar langsamen, aber sicheren Fortschrittes der Forschung zurzeit ziemlich eng zu begrenzen; sie hat zunächst zu versuchen, diese Kräfte aus statischen elektrischen Feldern an der Atomoberfläche abzuleiten; als Material haben ihr hierbei in erster Linie die organischen Verbindungen zu dienen, deren molekulare Konstitution am meisten aufgeklärt ist.

Umfangreicher und schwieriger ist die Aufgabe, welche das Problem der Atomstruktur in der gegenwärtigen Zeit dem Physiker stellt. Sie betrifft sowohl das Atominnere wie die Atomoberfläche, insonderheit hat sie die Deutung mannigfaltiger spektralanalytischer Eigenschaften der chemischen Atome zum Gegenstand. Ohne bestimmte Annahmen über die Anordnung von elektrischen Quanten und ihre wechselseitigen Kräfte läßt sich ein elementarer Vorgang am einzelnen Atom nicht eingehend beschreiben. Aus diesem Grunde wurden von verschiedenen Physikern Atommodelle ausgedacht und mit solchen Eigenschaften begabt, daß sich aus ihnen diejenige Gesetzmäßigkeit gewinnen ließ, welche man theoretisch ableiten wollte. Ohne hier eine Kritik der bis jetzt vorgeschlagenen Atommodelle geben zu wollen, möchte ich auf die zwei Punkte hinweisen, in welchen sie wohl viele Physiker unbefriedigt lassen. Erstens

sind sie zumeist nur für die Gewinnung eines einzelnen Resultates, etwa zur Ableitung der Balmerischen Serienformel zu-rechtgemacht; von einem Atommodell, das befriedigen soll, müssen wir indes verlangen, daß es uns ungezwungen alle bis jetzt experimentell aufgedeckten atomischen Gesetzmäßigkeiten liefert. Zweitens wurden in vielen hier in Betracht kommenden Arbeiten dem für einen bestimmten Zweck gewählten Atommodell dynamische oder energetische Eigenschaften zugeschrieben, welche wenigstens für das einzelne Atom das Aufgeben grund-legender physikalischer Lehren von uns verlangen, nämlich die Verleugnung der Maxwellschen Theorie und der stetigen Energieänderung eines schwingenden Zentrums.

Mit diesen Hinweisen möchte ich nun keineswegs behaupten, daß die von ihnen betroffenen theoretischen Abhandlungen verfehlt seien; ich wünsche sogar, daß die ihnen zugrunde liegenden Voraussetzungen bis zum Ende durchgearbeitet und auf die Deutung aller atomischen Gesetzmäßigkeiten angewendet werden, die in der vorliegenden Mitteilung ins Licht gestellt werden. Gleichwohl scheint es mir an der Zeit zu sein, da-neben andere Wege zu suchen, welche zu dem Ziel der Er-kenntnis der Atomstruktur führen können. Freilich ist der Fortschritt auf dem Wege, den ich im folgenden einschlage, schwierig und langsam, ja ich muß mich zunächst darauf be-schränken, einen Ausgangspunkt und eine Richtung für das Vor-gehen zu gewinnen. Gleichwohl glaube ich, daß es Physiker geben wird, welche diese Art des Vorgehens, weil sie dem innersten Wesen des Naturerkennens entspricht, nicht für un-zulässig und nutzlos halten werden. Als Ausgangspunkt des theoretischen Abwägens wird nämlich überall die Erfahrung gewählt; es werden aus dem vorliegenden Beobachtungsmaterial Tatsachen und Gesetzmäßigkeiten herausgeschält, welche eine unmittelbare Wirkung der Atomstruktur zu sein scheinen. Dann wird versucht, aus diesen Tatsachen im einzelnen oder durch ihre Vereinigung Folgerungen über die sie bedingende Atomstruktur abzuleiten. Hierbei werden keine Hilfshypothesen eingeführt, es wird also sowohl die Newtonsche Dynamik, als auch die Maxwellsche Theorie als für das einzelne Atom gültig vorausgesetzt. So wird von der Quantenhypothese kein Gebrauch gemacht; wenn eine Folgerung nur mit Hilfe einer

besonderen Hypothese, welche nicht auf dieser dynamischen Grundlage steht, zu halten wäre, so wird sie als unzulässig verworfen. Freilich muß gleichwohl, um überhaupt in dieser Weise ein Vorgehen zu ermöglichen, eine Hypothese allgemeiner Natur den nachstehenden Erwägungen zugrunde gelegt werden. Es ist dies die Annahme, daß in den unten beschriebenen Vorgängen am einzelnen Atom die Verschiebungen des Schwerpunktes und der einzelnen Teile der positiven Ladung im Verhältnis zu denjenigen der negativen Elektronen vernachlässigt werden können. Es wird demnach der Versuch gemacht, die beschriebenen Erscheinungen lediglich aus einer Bewegung von Elektronen zu erklären. Die Beachtung dieser Hypothese bringt uns allein eindringlich zum Bewußtsein, daß alle in der angegebenen Weise gewonnenen Folgerungen nur vorläufiger Natur sein können. Um überhaupt vorwärts zu kommen, müssen wir zunächst die einfachere Möglichkeit versuchen, daß die uns bis jetzt bekannten atomischen Erscheinungen ausschließlich mit Hilfe von negativen Elektronen sich deuten lassen. Erst wenn dieser Versuch mißlingt, werden gewisse Züge aus der Erfahrung als Äußerungen von Veränderungen an der positiven Ladung eines Atoms abzuscheiden sein, und vielleicht werden wir durch derartige Überlegungen zu Versuchen geführt, welche das tiefe Dunkel, das bis jetzt über der positiven Elektrizität liegt, etwas aufhellen.

Die vorliegende Mitteilung beschränkt sich auf die Struktur des Wasserstoffatoms. Einmal wissen wir über die atomischen Eigenschaften dieses Elementes am meisten, sodann gehen wir wohl nicht fehl in der Annahme, daß seine Struktur am einfachsten ist.

2. *Ionisierung und chemische Bindung des Wasserstoffatoms.*  
Das Vorkommen des negativen Elektrons mit dem Elementarquantum elektrischer Ladung und mit einer bestimmten, verhältnißlich sehr kleinen Masse gilt heutzutage wohl allgemein als eine sichergestellte Tatsache. Ebenso ist durch die vielseitige Untersuchung der Kanalstrahlen außer jeden Zweifel gestellt, daß das Wasserstoffatom mit einem Elementarquantum positiver Ladung als positives Atomion aufzutreten vermag. Auch herrscht wohl allgemeine Übereinstimmung über Folgerungen, welche sich aus dem Zusammenhalt dieser zwei Tatsachen

ziehen lassen; es sind dies die Folgerungen, daß das neutrale Atom mindestens ein Elementarquantum positiver und ein Elementarquantum negativer Ladung in sich schließt, daß das letztere an die Masse eines negativen Elektrons geknüpft ist, und daß zum mindesten ein negatives Elektron von dem Wasserstoffatom sich abtrennen und danach wieder anlagern läßt.

Nun sind bis jetzt nur einfach positiv geladene Wasserstoffatomionen beobachtet worden. Man könnte versucht sein, daraus zu folgern, daß im neutralen Wasserstoffatom nur ein einziges Elektron vorkommt. Diese Folgerung wäre entschieden zu weitgehend. Denn es ist möglich, daß das Wasserstoffatom zwar nur ein einziges abtrennbares Elektron, außerdem aber noch eine Anzahl anderer Elektronen enthält, welche von ihm nicht abgetrennt werden könnten, ohne daß es als Individuum zu existieren aufhörte. So haben wir auch bei Elementen von größerem Atomgewicht, z. B. bei Stickstoff, Sauerstoff und Argon bis jetzt keine positiven Atomionen von mehr als dreifacher Ladung feststellen können, von ihrem Atom also nicht mehr als drei Elektronen abtrennen können; und doch zweifelt wohl niemand, daß das Atom dieser Elemente mehr als drei Elektronen enthält.

Nach der Feststellung des Vorkommens eines abtrennbaren Elektrons und eines positiven Quantums im neutralen Wasserstoffatom erhebt sich die Frage ihrer wechselseitigen Lage. Liegt z. B. das abtrennbare Elektron im Mittelpunkt des positiven Quantums, oder ist es diesem in einem gewissen Abstand gegenübergestellt?

Auf diese Frage läßt sich zwar keine bindende, wohl aber eine wahrscheinliche Antwort durch eine Folgerung aus nachstehenden Tatsachen finden. In den Wasserstoff-Kanalstrahlen treten neben positiven Atomionen ( $H^+$ -Strahlen) auch negative Atomionen ( $H^-$ -Strahlen) auf. Es besteht unter den Forschern auf diesem Gebiet Übereinstimmung darüber, daß ein  $H^-$ -Atomion aus einem neutralen Atom H-Atom und einem fremden angelagerten Elektron besteht. Die Kraft, welche dieses an das neutrale Atom bindet, kann nur elektrischer Natur sein. Es ist darum zu schließen, daß im neutralen H-Atom das abtrennbare Elektron so in bezug auf die positive Atomladung gelagert ist, daß an deren eine Seite ein fremdes Elektron näher

als das eigene Elektron herantreten kann. Dies ist dann möglich, wenn das eigene Elektron in einem gewissen Abstand der positiven Atomladung gegenübergestellt ist. Es läßt sich so folgern, daß im neutralen H-Atom das abtrennbare Elektron der positiven Atomladung exzentrisch gegenübersteht und so an der Atomoberfläche ein Feld von elektrischen Kraftlinien liefert, welche von dem punktförmigen, abtrennbaren Elektron nach der positiven Atomladung laufen.

Diese Folgerung findet eine Stütze in folgenden Tatsachen. Das Molekül des Wasserstoffgases von niedriger Temperatur ist zweiatomig; es können demnach einzelne neutrale H-Atome nicht zusammenstoßen, ohne ihre Oberfläche dauernd miteinander zu verketten. Die wechselseitige chemische Bindung zweier H-Atome folgt zwanglos aus der vermuteten Oberflächenstruktur; es werden sich nämlich zwei H-Atome unter der Wirkung der elektrischen Kraftlinien an ihrer Oberfläche so in bezug aufeinander lagern, daß ein jedes H-Atom außer von seinem eigenen Oberflächenelektron noch von demjenigen des anderen Atoms einen Teil der elektrischen Kraftlinien an seine positive Ladung heranzieht. An der Oberfläche des  $H_2$ -Moleküls ist darum einem jedem Flächenstück an einer positiven Ladung ein Elektron näher gegenübergestellt, als an dem einzelnen H-Atom. Ein fremdes Elektron kann sich darum an ein  $H_2$ -Molekül weniger gut anlagern, als an ein einzelnes H-Atom. So wird die Tatsache verständlich, daß in Wasserstoffkanalstrahlen neben  $H^-$ -Strahlen  $H_2^-$ -Strahlen bis jetzt noch nicht in merklichem Betrage beobachtet worden sind. Den gleichen Grund hat die Tatsache, daß die Oberflächen der  $H_2$ -Moleküle nur so kleine Kräfte wechselseitig entwickeln, daß die zwischenmolekularen Stoßkräfte bis herab zu tiefer Temperatur ihre Verkettung im flüssigen Zustand hindern.

In dem gleichen Sinne läßt sich die chemische Bindung des H-Atoms an ein Atom elektronegativer Elemente, z. B. an das Sauerstoffatom, deuten. Aus dem Auftreten zahlreicher  $O^-$ -Strahlen in Sauerstoff-Kanalstrahlen läßt sich folgern, daß das einzelne O-Atom leicht ein fremdes Elektron anlagert. Wenn also an der Oberfläche des H-Atoms ein Elektron dem positiven Atomrest in gewissem Abstand gegenübersteht, so wird es leicht von einem O-Atom an seine Oberfläche gebunden

werden können. Daß dies in der Tat der Fall ist, beweist das Vorkommen des  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküls und der OH-Gruppe.

Indem wir die vorstehenden Folgerungen aus der Ionisierung und chemischen Bindung des Wasserstoffatoms vereinigen, erscheint es als wahrscheinlich, daß dasjenige Elektron, welches vom H-Atom in der Ionisierung abgetrennt werden kann, identisch ist mit demjenigen Elektron, das zusammen mit dem positiven Atomrest die Valenzeigenschaften der Oberfläche des H-Atoms bedingt. Nennen wir das letzte, seiner chemischen Funktion wegen, Valenzelektron, so können wir das Resultat der obigen Folgerungen in den Satz zusammenfassen, daß an der Oberfläche des H-Atoms ein einziges abtrennbares Valenzelektron dem Atomrest, der mindestens ein positives Quantum enthält, in einem gewissen Abstand gegenübersteht.

3. *Verschiedene Wasserstoffspektren und ihre Träger.* — Nach dem Vorstehenden kann das Wasserstoffatom in verschiedenen Gleichgewichtszuständen auftreten, als neutrales Atom, als positives Atomion, als negatives Atomion, als Bestandteil eines chemischen Moleküls, z. B. innerhalb des  $\text{H}_2$ -Moleküls. Diese Tatsache legt die Vermutung nahe, daß die schwingungsfähigen, elektrisch geladenen Teile des Wasserstoffatoms in diesen verschiedenen Zuständen verschiedene Frequenzen besitzen, daß also die Spektren des H-Atoms in seinen verschiedenen Zuständen voneinander verschieden sind. Man kann sich darum die Aufgabe stellen, die verschiedenen Spektren jener Atomzustände aufzusuchen. In umgekehrter Formulierung ist diese Aufgabe durch die geschichtliche Entwicklung der Spektralanalyse aufgeworfen worden. Schon vor Jahrzehnten hatte man nämlich mehrere Spektren des Wasserstoffs ohne Absicht aufgefunden, ihres verschiedenen Verhaltens wegen vermutet, daß sie verschiedene Träger besitzen und darum die Frage nach dem atomischen Zustand der Träger der beobachteten Spektren aufgeworfen. Und da man damals für Wasserstoff nur die Zustände des einzelnen neutralen Atoms und des neutralen zweiatomigen Moleküls kannte, so war man geneigt, wenigstens ein Spektrum, das Serienspektrum, dem neutralen H-Atom, ein anderes Spektrum, das Banden- oder Viellinienspektrum, dem neutralen  $\text{H}_2$ -Molekül zuzueignen. Der Nachweis des Vorkommens des  $\text{H}^+$ -Atomions in leuchtendem Wasser-



stoff mußte indes diese Auffassung erschüttern und das Problem der Träger der Wasserstoffspektren neu aufwerfen.

Mit Sicherheit sind bis jetzt drei Spektren des Wasserstoffs festgestellt: 1. das Serienspektrum, welches die Linien der bekannten Balmerschen Serie im Sichtbaren umfaßt, 2. das Viellinien- oder Bandenspektrum, welches im Sichtbaren, vor allem im Blau und Violett, zahlreiche, zum Teil scheinbar unregelmäßig, zum Teil bandenartig verteilte Linien besitzt, 3. das Schumannsche Spektrum, welches aus sehr vielen Linien zwischen 1600 und 1000 Å im äußersten Ultraviolett sich zusammensetzt.

Zum Zweck der Ermittlung des Trägers eines Spektrums wird man in erster Linie versuchen, die Masse des Trägers zu bestimmen. Dies war für die Träger des Serien- und des Bandenspektrums möglich. Aus dem Kanalstrahlen-Dopplereffekt<sup>1)</sup> der H-Serienlinien ließ sich nämlich folgern, daß ihr Träger die Masse des Wasserstoffatoms ( $m = 1$ ) besitzt, und aus der thermokinetischen Halbweite<sup>2)</sup> einiger Bandenlinien ließ sich derselbe Wert  $m = 1$  für die Masse ihres Trägers berechnen. Zwei Möglichkeiten eröffneten sich nunmehr: entweder haben die zwei Spektren denselben Träger, oder das eine hat das positive Atomion, das andere das neutrale Atom als Träger. Zwischen den beiden Möglichkeiten entschied zu ungunsten der ersteren die Tatsache, daß in den Kanalstrahlen nur die H-Serienlinien, nicht die H-Bandenlinien den Dopplereffekt (bewegte Intensität) zeigen. Und nimmt man hierzu die weitere Tatsache, daß in den Wasserstoff-Kanalstrahlen das Auftreten bewegter, positiver  $H^+$ -Atomionen mit Sicherheit nachgewiesen ist und fügt die auf eine eingehende Berechnung gegründete Folgerung hinzu, daß Strahlen neutraler H-Atome in den Kanalstrahlen bei höherem Druck nicht in merklicher Zahl vorkommen, so ergibt sich zum mindesten mit großer Wahrscheinlichkeit das Resultat, daß der Träger der Balmerschen H-Serie das positive  $H^+$ -Atomion, der Träger des blauen H-Bandenspektrums das neutrale H-Atom ist.

Diese Folgerung sei hier nur skizziert, an einer früheren

1) J. Stark, Ann. d. Phys. 21. p. 401. 1906.

2) Ch. Fabry u. H. Buisson, Compt. rend. 154. p. 1500. 1912.

Stelle<sup>1)</sup> habe ich sie ausführlich begründet. Zu ihrer weiteren Befestigung seien noch nachstehende Tatsachen herangezogen.

In der Wasserstoff-Sauerstoff-Flamme ist infolge der hohen Temperatur sowohl ein Teil der  $H_2$ - wie der  $O_2$ -Moleküle in einzelne Atome dissoziiert, es kommen in ihr also neutrale H-Atome in merklicher Zahl vor. Dagegen kann im Vergleich dazu die Zahl der positiven  $H^+$ -Atomionen nur verschwindend gering sein, wie aus der geringen elektrischen Leitfähigkeit der reinen Knallgasflamme geschlossen werden kann. Wenn darum das neutrale H-Atom der Träger des H-Bandenspektrums, das  $H^+$ -Atomion der Träger der H-Serie ist, so dürfen wir erwarten, daß die Knallgasflamme wohl das H-Bandenspektrum infolge ihrer hohen Temperatur emittiert, jedoch nicht in verhältnißlich merklichem Betrage die H-Serie. Diese Erwartung wird, wie A. Dufour<sup>2)</sup> gezeigt hat, in der Tat durch die Beobachtung erfüllt.

Ein Versuch<sup>3)</sup>, welcher andererseits auf den Träger der H-Serie ein Licht wirft, ist folgender. Durch eine mit zwei Elektroden versehene Röhre werde dauernd ein Strom von Wasserdampf von 0,5 — 1 mm Druck in der Weise geleitet, daß er unmittelbar an der Kathode in die Röhre tritt und von da durch diese an der Anode vorbei über Phosphorpentoxyd hinweg zur Pumpe streicht. In der Röhre werde ein Glimmstrom von mäßiger Stärke unterhalten. Es verlaufen dann die von der Kathode kommenden Kathodenstrahlen dauernd in reinem Wasserdampf; sie bringen in der negativen Glimmschicht durch ihren Stoß das Gas zum Leuchten. Das Interessante und Wichtige ist nun, daß die negative Glimmschicht in reinem Wasserdampf unter den angegebenen Bedingungen die H-Serie sehr intensiv, die H-Bandenlinien kaum merklich emittiert; in reinem  $H_2$ -Gas dagegen emittiert die negative Glimmschicht die Bandenlinien fast ebenso intensiv, wie die Serienlinien. Die Deutung dieses Unterschiedes ist auf Grund unserer Folgerungen nicht schwer. Die Kathodenstrahlen vermögen durch ihren Stoß mehratomige Moleküle zu dissoziieren.

---

1) J. Stark, Ann. d. Phys. 49. p. 179. 1916.

2) A. Dufour, Ann. chim. et phys. 9. p. 408. 1906.

3) Bereits vor 10 Jahren von mir angestellt, bis jetzt, wie ich finde, noch nicht von anderer Seite beschrieben.

Treffen sie auf ein  $H_2$ -Molekül, so kommt der Fall, daß lediglich die zwei neutralen H-Atome, ein jedes zusammen mit seinem Valenzelektron voneinander getrennt werden, sehr häufig neben dem Fall vor, daß ein positives H-Atomion unter Zurücklassung seines Elektrons am anderen H-Atom aus dem  $H_2$ -Molekül abgetrennt wird. Da jedenfalls in vielen Fällen die Abtrennung des neutralen H-Atoms und des positiven  $H^+$ -Atomions durch einen Kathodenstrahl unter Anregung innerer Schwingungen erfolgt, so muß, wie es die Beobachtung bestätigt, die negative Glimmschicht im  $H_2$ -Gas sowohl das Spektrum des neutralen H-Atoms (Bandenspektrum), wie dasjenige des positiven Atomions (Serienspektrum) in vergleichbarer Intensität zur Emission bringen. Stößt indes ein Kathodenstrahl auf ein  $H_2O$ -Molekül, so ist der Fall, daß aus der Bindung an das elektronegative O-Atom ein positives  $H^+$ -Atomion durch den Stoß abgetrennt wird, sehr viel häufiger als der Fall, daß ein neutrales H-Atom zusammen mit seinem, von dem O-Atom beanspruchten Elektron abgetrennt wird, wie ja allgemein elektrolytische Moleküle durch den Stoß von Kathoden- oder Kanalstrahlen vorzugsweise unter Bildung positiver Atomionen aus ihrem elektropositiven Radikal dissoziiert werden.<sup>1)</sup> Darum ist zu verstehen, daß, wie die Beobachtung lehrt, die negative Glimmschicht im  $H_2O$ -Gas das Spektrum des  $H^+$ -Atomions sehr viel intensiver als dasjenige des neutralen H-Atoms liefert.

Für die weiteren auf die Atomstruktur zielenden Folgerungen, sind die vorstehenden Resultate über die Träger des Banden- und des Serienspektrums des Wasserstoffs allein wichtig. Immerhin mag es für manchen interessant und anregend sein, das in diesem Abschnitt aufgeworfene Problem restlos durchzudenken. Fast von selbst erhebt sich die Frage nach dem Träger des Schumannschen Wasserstoffspektrums. Zwar liegen über dieses nicht so viele Erfahrungen wie über die zwei eben besprochenen Spektren vor. Immerhin aber läßt sich mit ziemlicher Sicherheit vermuten, daß jenes Spektrum das neutrale  $H_2$ -Molekül als Träger hat. Es fällt nämlich in das Gebiet, in welchem  $H_2$ -Gas bereits merkliche Absorption

1) J. Stark, Verh. der D. Phys. Ges. 15. p. 809, 1913.

zeigt; das Absorptionsspektrum des  $H_2$ -Gases hat ja sicherlich das  $H_2$ -Molekül als Träger; fällt darum jenes Schumannsche Emissionsspektrum mit diesem zusammen, so hat es denselben Träger. In dieser Vermutung werden wir durch die Beobachtung bestärkt, daß das Schumannsche Wasserstoffspektrum schon bei kleiner Stromdichte in der positiven Säule zur Emission gebracht wird und im oszillatorischen Funken eher geschwächt, als verstärkt erscheint. Es genügen eben bereits die langsamen Kathodenstrahlen der positiven Säule bei niedriger Temperatur, um die Emission des  $H_2$ -Moleküls durch ihren Stoß anzuregen. Das Schumannsche Spektrum wird, wie aus der Fluoreszenz oberflächlich reinen Glases um ein Kanalstrahlenbündel im  $H_2$ -Gas zu schließen ist, auch durch den Stoß von Kanalstrahlen auf  $H_2$ -Moleküle zur Emission gebracht. Wie auf Grund der früheren Darlegungen über die ruhende und bewegte Intensität der Serien- und der Bandenlinien sich voraussagen läßt, werden die ultravioletten  $H_2$ -Linien in den Kanalstrahlen wohl ruhende Intensität, aber keinen Dopplereffekt zeigen.

Was für ein Spektrum besitzt das negative  $H^-$ -Atomion, dessen Vorkommen die elektromagnetische Analyse der Kanalstrahlen ja erwiesen hat? Diese Frage wird sich aus folgendem Grunde wohl schwer beantworten lassen. Da einerseits die Zahl der  $H^-$ -Atomionen im Vergleich zu derjenigen der  $H^+$ -Atomionen klein ist, und da das  $H^-$ -Atomion durch einen Stoß, der Lichtemission erregen könnte, leicht dissoziiert wird, so dürfte sein Spektrum zumeist nur eine unmerkliche Intensität gewinnen.

Günstiger liegen die Verhältnisse für die Suche nach dem Spektrum des positiven  $H_2^+$ -Molekülions. Dieses kommt ja unter Umständen in verhältniß groß Zahl in den Wasserstoff-Kanalstrahlen vor. Wenn es auch leicht als  $H_2^+$ -Strahl in  $H^+$ -Strahlen dissoziiert wird, so werden sich die Versuchsbedingungen vielleicht doch so wählen lassen, daß an den Linien seines Spektrums neben der ruhenden Intensität ein Dopplereffekt sich nachweisen läßt. Ich vermute aus gewissen Gründen, daß ein Teil der roten und gelben Linien, welche bis jetzt zu dem Banden- oder Viellinienspektrum gerechnet werden, zum Spektrum des  $H_2^+$ -Molekülions gehören.

Endlich haben wir auf Grund meiner Darlegungen<sup>1)</sup> über das Spektrum des Quantenpaares,  $H^+$ -Atomion-Elektron, das in der Rückbildung zum neutralen H-Atom begriffen ist, zu erwarten, daß Wasserstoffgas auch ein kontinuierliches Spektrum besitzt. Nun haben zwar A. Dufour<sup>2)</sup> als erster und andere nach ihm im Ultraviolett unterhalb  $\lambda$  3600 Å. an Wasserstoff in Geißlerröhren ein kontinuierliches Spektrum beobachtet, und so liegt die Versuchung nahe, in diesem das Spektrum jenes Quantenpaares zu erblicken, aber gleichwohl möchte ich eine solche Behauptung bis nach der eingehenden Untersuchung jenes Spektrums aufschieben.

An diesen Hinweis auf die Möglichkeit eines Spektrums des Quantenpaares  $H^+$ -Atomion-Elektron, das in der Rückbildung zum neutralen Atom begriffen ist, möchte ich Darlegungen knüpfen, welche noch einmal auf das Problem des Trägers der H-Serie zurückgreifen. Bei der ersten Prüfung der Möglichkeiten für den Ursprung der Balmerschen Serie mag einem unter anderem auch folgender Gedanke kommen: Bei der Wiederanlagerung des abgetrennten Elektrons an den positiven Atomrest umkreist das Elektron planetenartig die positive Zentralladung und strahlt dabei, auf immer enger werdenden Bahnen sich ihr nähernd, infolge seiner Beschleunigung seine kinetische Energie aus; mit kleiner werdender Achse der Planetenbahn, vielleicht proportional der Quadratwurzel aus dem reziproken Werte ihrer dritten Potenz, nimmt hierbei die Frequenz der ausgesandten Strahlung zu, so daß im Verlauf der Anlagerung erst Spektrallinien großer, danach solche immer kleiner werdender Wellenlänge emittiert werden. Diesen naheliegenden Gedanken, welchen ich früher unter Heranziehung der Quantenhypothese zur Deutung des Ursprungs des Bandenspektrums heranzog, habe ich natürlich kürzlich wieder mehrfach erwogen, als ich aus dem Auftreten des Kanalstrahlen-Dopplereffektes bei den H-Serienlinien und seinem Fehlen bei den H-Bandenlinien Folgerungen über die Träger dieser Linien zog. Auf Grund gewisser Erwägungen habe ich indes jenen Gedanken verworfen und ihn nicht einmal in die damalige Diskussion ge-

1) J. Stark, Ann. d. Phys. **49**. p. 191. 1916.

2) A. Dufour, Ann. chim. et phys. **9**. p. 401. 1906.

zogen. Nun habe ich unterdes die neue Erscheinung<sup>1)</sup> an Spektralserien aufgefunden, daß in ihnen die Leuchtdauer der aufeinanderfolgenden Glieder mit steigender Nummer zunimmt. Man kann geneigt sein, in dieser Erscheinung eine Bestätigung jenes Gedankens über den Ursprung einer Serie zu erblicken, indem man die Zunahme der Leuchtdauer daraus erklärt, daß die elementare Emission längs einer Serie von dem einzelnen Linienträger zunächst in dem ersten Serienglied einen gewissen Betrag erreicht, dann erlischt und in dem zweiten Glied einsetzt, hier erlischt, um in dem dritten zu beginnen und so die aufeinanderfolgenden Serienglieder zeitlich hintereinander durchläuft. Ich gebe zu, daß diese Überlegung durch ihre Anschaulichkeit auf Grund der von mir aufgefundenen Erscheinung bestechend ist und jenen Gedanken über den Ursprung der H-Serie aus der Umlagerung eines Quantenpaares („Quantenpaarhypothese“) zu begründen scheint. Ich gebe ferner zu, daß diese Hypothese verträglich ist mit den Beobachtungen über den Kanalstrahlen-Dopplereffekt (man könnte nämlich aus ihnen als Träger der Serie das Quantenpaar, als Träger der Bandenlinien das neutrale Atom folgern). Gleichwohl komme ich nach erneuter reiflicher Überlegung aus folgenden Gründen zu dem Schluß, die Quantenpaarhypothese über den Serienursprung zu verwerfen. Erstens würde nach der üblichen Dynamik zu erwarten sein, daß die Aufeinanderfolge der Frequenzen, welche das Elektron bei der Anlagerungsumkreisung des positiven Zentrums, Licht emittierend, durchläuft, kontinuierlich ist, während in Wirklichkeit entlang der Serie die Frequenz diskontinuierlich springt. Zur Rettung der Quantenpaarhypothese müßte also eine neue Hypothese eingeführt werden, welche die Strahlung des Elektrons auf eine Reihe ausgezeichneter Frequenzen beschränkt. Zweitens wäre zu erwarten, daß die Zerlegungen der aufeinanderfolgenden Serienfrequenzen durch das elektrische Feld<sup>2)</sup> hinsichtlich der Zahl der Komponenten übereinstimmen, weil doch die Formen und Kraftparameterverhältnisse der aufeinanderfolgenden Umkreisungsbahnen einander ähnlich sind; in Wirklichkeit sind bei der H-Serie und allgemein bei jeder

1) J. Stark, Ann. d. Phys. 49, p. 731. 1916.

2) Vgl. J. Stark, Elektrische Spektralanalyse chemischer Atome, S. Hirzel, Leipzig 1914.

ersten Nebenserie die elektrischen Zerlegungen der aufeinanderfolgenden Serienglieder einander unähnlich, insofern die Komponentenzahl mit steigender Gliednummer zunimmt. Zudem sollte man wenigstens auf Grund der bewährten Dynamik erwarten, daß der Abstand der Komponenten bei der Zerlegung durch das elektrische Feld mit abnehmender Wellenlänge entlang der Serie abnimmt<sup>1)</sup>; in Wirklichkeit nimmt er mit abnehmender Wellenlänge (steigender Gliednummer) zu. Endlich sei erwähnt, daß die Quantenpaarhypothese für sich allein nicht erklären würde, warum die der H-Serie entsprechenden Serien anderer Elemente nicht die gleiche spektrale Lage haben.

Zum Schlusse dieses Abschnittes über die Träger der verschiedenen Wasserstoffspektren sei auf die Bedeutung hingewiesen, welche von einem jeden Atommodell und einer auf es gegründeten Theorie der H-Serie dem Vorkommen mehrerer Wasserstoffspektren beigemessen werden muß. Will eine Theorie die von mir gezogene Folgerung über die Träger der Serien- und der Bandenlinien ( $H^+$ -Atomion bzw. neutrales H-Atom) ablehnen, weil sie ihren Voraussetzungen widerspricht, so bleibt doch die Tatsache in unverminderter Schwierigkeit für manche Theorie bestehen, daß sowohl der Träger des Serien- wie derjenige des Bandenspektrums die Masse  $m = 1$  hat. Und solange eine Theorie, welche die Dynamik eines bestimmten Atommodells zum Gegenstand hat, nicht zwanglos die verschiedenen Wasserstoffspektren liefert, ist sie im günstigsten Falle unvollständig.

4. *Zahl und Anordnung der Elektronen im  $H^+$ -Atomion.* — Die Lorentzsche Theorie des normalen Zeemaneffektes gibt alle Einzelheiten von diesem qualitativ und quantitativ in Übereinstimmung mit der Beobachtung wieder. Wir besitzen keine andere Theorie, welche unter so einfachen Voraussetzungen ohne Hilfhypothesen das gleiche wie die Lorentzsche Theorie leistet. Wenn darum auf das Zusammenarbeiten von Theorie und Erfahrung überhaupt noch Wert gelegt werden soll, so können wir nicht umhin, die Folgerungen anzuerkennen, welche sich mit Hilfe jener Theorie aus dem normalen Zeemaneffekt von Spektrallinien ableiten lassen. Es sind dies die Folge-

---

1) Vgl. K. Schwarzschild, Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, p. 20. 1914.

rungen, daß die Emissionszentren solcher Spektrallinien negative Elektronen und durch quasielastische Kräfte an Gleichgewichtslagen in ihrem Träger gebunden sind. Wie F. Croze<sup>1)</sup> festgestellt hat, zeigen nun die H-Serienlinien den normalen Zeemaneffekt. So haben wir zu folgern, daß in ihrem Träger, dem  $H^+$ -Atomion, als ihre Zentren negative Elektronen vorkommen, die durch quasielastische Kräfte an Gleichgewichtslagen gebunden sind.

Die nächste Frage ist nun, wieviel Elektronen im einzelnen  $H^+$ -Atomion als Zentren der Serienlinien anzunehmen sind. Wenn wir die positive Ladung des H-Atoms bei der Emission von Spektrallinien im sichtbaren Spektrum als ruhend voraussetzen und keine mysteriösen neuen Hypothesen etwa über verschiedene Gleichgewichtslagen eines einzigen Elektrons gegenüber der positiven Atomladung einführen wollen, so müssen wir allein schon aus der Emission zahlreicher Serienlinien von Seite des  $H^+$ -Atomions folgern, daß in ihm mehr Elektronen als ein einziges vorkommen. Denn unter den gemachten Voraussetzungen wäre von einem einzigen, quasielastisch isotrop gebundenen Elektron zu erwarten, daß es nur eine einzige Frequenz besitzt, die durch ein Magnetfeld in drei Komponenten zerlegt wird. Kommen dagegen mehrere Elektronen in bestimmter wechselseitiger Koppelung, so im Verband des  $H^+$ -Atomions vor, dann liefern sie, wie C. W. Oseen<sup>2)</sup> neuerdings dargelegt hat, eine unbegrenzte Reihe von Frequenzen.

Eine zweite Tatsache, welche zu der gleichen Folgerung führt, ist die Erscheinung, daß eine jede H-Serienlinie durch ein elektrisches Feld in mehr Komponenten als drei zerlegt wird. So konnte ich sogar bei  $H_\alpha$ , das die wenigsten Komponenten im elektrischen Feld zeigt, 6 *p*- und 3 *s*-Komponenten nachweisen. Ich habe bereits an anderer Stelle<sup>3)</sup> ausführlich dargelegt, wie sich aus jener Tatsache folgern läßt, daß an der Emission einer einzelnen Serienlinie im einzelnen Linienträger mehrere gleichartig gebundene Elektronen beteiligt sind, deren Frequenzen im normalen Zustand des Trägers zusammen-

1) F. Croze, Compt. rend. 157. p. 1061. 1913.

2) C. W. Oseen, Ann. d. Phys. 48. p. 1. 1916.

3) J. Stark, Zerlegung von Serienlinien und Elektronenzahl im Atom. Elster-Geitel-Festschrift 1915.



fallen, unter dem Zwang eines äußeren elektrischen Feldes auf den Träger jedoch zum Teil voneinander verschieden werden. Auch die von A. Garbasso<sup>1)</sup> untersuchte, gleichzeitige magnetische und elektrische Zerlegung von  $H_\alpha$  ist nicht auf Grund der Annahme eines einzigen Elektrons im Linienträger zu verstehen, führt vielmehr ebenfalls zur Folgerung, daß mehrere Elektronen die Zentren von  $H_\alpha$  im einzelnen Träger sind.

Wir werden gleich noch eine Erscheinung betrachten, aus welcher sich noch unmittelbarer folgern läßt, daß im  $H^+$ -Atomion mehrere Elektronen als Zentren der Serienlinien vorkommen. Zuvor sei indes bereits die Frage nach der wechselseitigen Anordnung dieser Elektronen im  $H^+$ -Atomion aufgeworfen. Daraus, daß die Elektron-Frequenzen, welche im normalen Träger zusammenfallen, durch ein äußeres elektrisches Feld in ein System von  $p$ - und  $s$ -Komponenten symmetrisch zur normalen Frequenz zerlegt werden, läßt sich schließen, daß die beteiligten Elektronen in geometrischer Hinsicht eine übereinstimmende Lage in bezug auf ein Trägerzentrum und in bezug aufeinander, und darum gleiche Kraftparameter besitzen. Wir haben demnach anzunehmen, daß im  $H^+$ -Atomion diejenigen Elektronen, welche die Zentren der Serienlinien sind, auf einem Kreise oder auf einer Kugelfläche gleichentfernt voneinander verteilt sind.

So sehr wir nun auch nach einem tiefen Einblick in die Struktur des  $H^+$ -Atomions verlangen mögen, so können wir doch die vorstehende Folgerung als zu weitgehend empfinden und, bevor wir ihr zustimmen, verlangen, daß sie noch in einer anderen Erscheinung eine Stütze finde. Hierzu kann nun in der Tat eine, wie mir scheint, sehr wichtige Beobachtung an dem Effekt des elektrischen Feldes auf die  $H$ -Serienlinien dienen. Wie nämlich unabhängig von H. Wilsar<sup>2)</sup>, mir und H. Kirschbaum<sup>3)</sup> festgestellt worden ist, kehrt sich der Unterschied der Intensitäten der lang- und kurzwelligen elektrischen Komponenten um, wenn in der von mir angegebenen Versuchsanordnung die Richtung des elektrischen Feldes umgekehrt wird; und zwar sind die langwelligen Komponenten intensiver,

1) A. Garbasso, Phys. Zeitschr. 15. p. 729. 1914.

2) H. Wilsar, Gött. Nachr. 1914.

3) J. Stark u. H. Kirschbaum, Ann. d. Phys. 43. p. 991. 1914.

als die kurzwelligen, wenn das elektrische Feld dieselbe Richtung wie die H-Kanalstrahlen hat; dagegen sind die kurzwelligen Komponenten intensiver, wenn das elektrische Feld der Geschwindigkeit der Kanalstrahlen entgegengesetzt ist. Wie ich bereits an früherer Stelle darlegte, hat man bei der Deutung dieser Erscheinung zu beachten, daß der größere Teil der Intensität der H-Serienlinien unter den angenommenen Versuchsbedingungen von bewegten Trägern emittiert wird; auch tut man gut, sich daran<sup>1)</sup> zu erinnern, daß ein Teil dieser bewegten Intensität in der Weise polarisiert ist, daß die elektrischen Schwingungen, welche parallel der Achse der Kanalstrahlengeschwindigkeit sind, eine etwas größere Amplitude, als die senkrecht dazu stehenden haben. Die einzige Deutung, welche bis jetzt von dieser Erscheinung gegeben wurde, folgert, daß die Elektronen im bewegten Linienträger überwiegend parallel der Achse der Kanalstrahlengeschwindigkeit durch die Stöße auf verhältniß ruhende Gasmoleküle beschleunigt werden, und daß diejenigen Elektronen, welche auf der in die Geschwindigkeitsrichtung schauenden Seite des bewegten  $H^+$ -Atomions sitzen, durch die Stöße auf die im Wege liegenden Moleküle stärker beschleunigt werden, als die auf der abgewandten Seite sitzenden Elektronen. Erhalten dann die auf den zwei Seiten des bewegten Linienträgers sitzenden Elektronen durch die Einwirkung des äußeren elektrischen Feldes verschiedene Frequenzen, so wird die Intensität der Frequenz der Elektronen, welche auf der in die Geschwindigkeitsrichtung schauenden Seite sitzen, etwas größer sein, als die Intensität der auf der entgegengesetzten Seite sitzenden Elektronen. Und so ergibt sich auch aus diesen Erscheinungen die Folgerung, daß das  $H^+$ -Atomion mehrere Elektronen besitzt, welche um seinen Mittelpunkt symmetrisch verteilt sind.

Gleich hier sei aus der beschriebenen Intensitätsdissymmetrie im Effekt des elektrischen Feldes auf H-Serienlinien noch eine weitere Folgerung gezogen, welche die Geschwindigkeit der Serienelektronen betrifft. Wie wohl ohne weiteres auf Grund der vorstehenden Darlegungen klar ist, könnte die beschriebene

---

1) J. Stark, Verh. d. D. Phys. Ges. 8. p. 104. 1908; J. Stark und H. Lunelund, Ann. d. Phys. 46. p. 68. 1915.

Intensitätsdissymmetrie nicht auftreten, wenn die Serienelektronen im  $H^+$ -Atomion um eine senkrecht zur Achse des äußeren Feldes stehenden Achse eine Drehgeschwindigkeit besitzen würden, welche eine Umlaufzeit liefern würde, die kleiner als etwa das Hundertfache der Periode der Serienlinie ist. Setzen wir den Radius eines Kreises, auf welchem im  $H^+$ -Atomion Serienelektronen sitzen, gleich  $1 \cdot 10^{-8}$  cm, und legen wir der Rechnung die Periode von  $H_\alpha$  ( $2,2 \cdot 10^{-16}$  sec) zugrunde, so kann gemäß der vorstehenden Überlegung die Bahngeschwindigkeit der Serienelektronen unter den angenommenen Versuchsbedingungen nicht größer als  $3 \cdot 10^5$  cm sec $^{-1}$  sein.

5. *Anordnung der Elektronen im neutralen H-Atom.* — Wenn im Vorstehenden aus mehreren Tatsachen gefolgert wurde, daß im  $H^+$ -Atomion mehrere gleichartig gebundene Elektronen als Zentren der Serienlinien vorkommen, so soll damit nicht gesagt sein, daß außer den Elektronen dieser Art nicht noch andere im  $H^+$ -Atomion enthalten sind. Da das  $H^+$ -Atomion aus dem neutralen H-Atom durch Abtrennung eines Elektrons gebildet wird, so enthält dieses außer dem System der Serienelektronen des  $H^+$ -Atomions noch ein weiteres Elektron. Mit dieser Feststellung erhebt sich sofort die Frage, ob das abtrennbare Elektron des neutralen H-Atoms in diesem dieselbe Bindung wie die Serienelektronen besitzt, oder ob es gegenüber dem System der Serienelektronen eine von diesen verschiedene, ausgezeichnete Lage in der Atomstruktur einnimmt.

Würde das abgetrennte Elektron bei seiner Wiederanlagerung an das  $H^+$ -Atomion in dem System der Serienelektronen einen solchen Platz in deren symmetrischer Verteilung um ein Atomzentrum einnehmen, daß es nicht mehr von einem Serienelektron unterschieden werden könnte, so wäre zu erwarten, daß das um ein Elektron bereicherte System der Serienelektronen im neutralen H-Atom ebenso, wie das ihm geometrisch ähnliche System im  $H^+$ -Atom als Spektrum eine Spektralserie liefert. In Wirklichkeit ist das Spektrum des neutralen H-Atoms, das blaue H-Bandenspektrum, hinsichtlich der Verteilung der Frequenzen prinzipiell verschieden von dem Spektrum des  $H^+$ -Atomions, der Balmerschen Linienserie. Hieraus können wir folgern, daß das abtrennbare Elektron des H-Atoms nicht dem System der Serienelektronen des  $H^+$ -Atoms

angehört, sondern außerhalb dieses Systems eine ausgezeichnete Lage in der Atomstruktur einnimmt.

Diese Folgerung wird gestützt durch die Tatsache, daß das elektrische Feld an den H-Bandenlinien keine symmetrische Zerlegung wie bei den Serienlinien hervorbringt und bei ihnen, soweit seine Einwirkung überhaupt merklich ist, eine beträchtlich kleinere Frequenzänderung bewirkt. Aus diesem Unterschied im Effekt des elektrischen Feldes auf H-Banden<sup>1)</sup> und H-Serienlinien kann man schließen, daß das abtrennbare Elektron des neutralen H-Atoms dem positiven Atomrest, welcher das System der Serielektronen enthält, in einem gewissen Abstand exzentrisch gegenübergestellt ist. Ist dies der Fall, dann befindet sich der Atomrest, das positive Atomion, in dem inhomogenen elektrischen Feld des angelagerten, abtrennbaren Elektrons, und es ist dann zu verstehen, daß das System der Serielektronen durch dieses inhomogene Elektronfeld in ähnlicher Weise wie durch ein endliches homogenes Feld so beeinflusst wird, daß die Frequenzen verschiedener Elektronen nicht mehr zusammenfallen, daß vielmehr darum verschiedene Kraftparameter in dem System der Koppelung der Serielektronen eine große Zahl scheinbar unregelmäßig im Spektrum verteilter Frequenzen zur Folge haben. Die Zerlegung der Frequenzen des Systems der Serielektronen durch das elektrische Feld des angelagerten Elektrons erfolgt nicht bloß deswegen anders als die Zerlegung durch ein endliches Feld, weil dieses homogen, jenes inhomogen im Raum des Systems der Serielektronen ist, sondern zudem darf das Elektronfeld nicht wie das endliche als zeitlich konstant betrachtet werden. Vielmehr ist ja das angelagerte Elektron im neutralen H-Atom selber Schwingungen in bezug auf den Atomrest fähig; es ist also mit den Serielektronen im positiven Atomrest gekoppelt, wenn auch seine Kraftparameter und die Art seiner Koppelung von dem Falle der Serielektronen verschieden sind.

Gemäß den vorstehenden Erwägungen haben wir rein aus spektralanalytischen Tatsachen die gleiche Folgerung über die Oberflächenstruktur des neutralen Atoms gewonnen, wie aus

---

1) Vgl. J. Stark, Elektrische Spektralanalyse chemischer Atome, S. Hirzel, Leipzig 1914.

den Tatsachen der Ionisierung und der chemischen Bindung des H-Atoms, nämlich die Folgerung, daß ein ausgezeichnetes, abtrennbares Elektron (Valenzelektron) dem positiv geladenen Atomrest gegenübersteht. Nur ist unterdes auf Grund spektral-analytischer Tatsachen unsere Kenntnis von dem positiven Atomrest erweitert worden, insofern wir in ihm ein System mehrerer Elektronen anzunehmen haben, der Serienelektronen, welche im  $H^+$ -Atomion symmetrisch um ein Zentrum angeordnet sind.

Die Folgerung, daß das H-Atom außer einem Valenzelektron eine Anzahl von Serienelektronen im positiven Atomrest enthält, mag manchem Autor unbequem oder überraschend sein, insofern er durch eigene Veröffentlichungen oder durch die Lektüre an die Behauptung sich gewöhnt hat, daß die Zahl der Elektronen in einem Atom gleich ist der Zahl für sein relatives Atomgewicht. Ich möchte mich darum nicht bloß darauf beschränken, die von mir gezogene Folgerung zu begründen, sondern es dürfte sich auch empfehlen, die Begründung jener Behauptung einmal näher zu besehen. Zunächst muß man es erstaunlich finden, daß jene Behauptung über einen so grundlegenden Gegenstand in zahlreichen Abhandlungen scheinbar als etwas selbstverständliches, ohne einen Hinweis auf ihre Begründung, verwertet wird. Es scheinen die Anhänger jener Behauptung in einer Theorie J. J. Thomsons über die Zerstreuung der Röntgenstrahlen eine ausreichende Begründung zu erblicken. Diese Theorie<sup>1)</sup> benützt Messungen, welche Barkla über die Zerstreuung von Röntgenstrahlen in Luft angestellt hat. Man muß zunächst beachten, wie außerordentlich schmal und dazu wie unsicher der experimentelle Grund ist, auf welchem Thomson seine Theorie aufbaut. Barkla<sup>2)</sup> hat nämlich im Falle der Luft den Bruchteil der primären Strahlen experimentell ermittelt, welchen  $1\text{ cm}^3$  Luft zerstreut; er gibt eine einzige Messung und betont selber die Schwierigkeit genauer Beobachtungen. Außer dieser einen Zahl Barklas benutzt Thomson noch das Resultat der Beobachtung, daß bei einer Reihe von Gasen, welche die Elemente H, He, C, N, O oder S enthalten, die Intensität der

1) J. J. Thomson, *Phil. Mag.* 11. p. 769. 1906.

2) Ch. Barkla, *Jahrb. d. Rad. u. El.* 5. p. 246. 1908.

Sekundärstrahlung proportional dem Molekulargewicht ist. Nachdem er auf Grund seiner Theorie aus der Barklaschen Zahl für Luft als Zahl der Elektronen im Luftmolekül den Wert 25 gefunden hat, schließt er gemäß jener Proportionalität, daß allgemein die Zahl der Elektronen in dem Atom eines Elements identisch mit der Zahl des relativen Atomgewichts sei. Indes weist demgegenüber Barkla darauf hin, daß jene Proportionalität nicht einmal bei den leichten Elementen allgemein gilt, noch weniger bei den schweren. Schon im Falle des Wasserstoffs ist die Intensität der zerstreuten Röntgenstrahlen im Vergleich zu Luft mehr als 2mal größer, als dem Verhältnis der Molekulargewichte entspricht.

Die experimentelle Begründung der in Rede stehenden Behauptung ist demnach nicht derartig, daß man zu dieser Vertrauen haben könnte. Das gleiche gilt für die Theorie selbst. Am bedenklichsten von deren Voraussetzungen ist die Annahme, daß die in einem Atom enthaltenen Elektronen einzeln, ohne ein geordnetes Zusammenwirken die über sie hinwegziehende Röntgenstrahlung zerstreuen, daß es also gleichgültig ist, ob die Elektronen ganz unregelmäßig im Gasvolumen verteilt, oder ob sie in den Atomen in einer festen Anordnung und Zahl in Abständen miteinander gekoppelt sind, die nicht groß im Verhältnis zur Wellenlänge der Röntgenstrahlen sind. Außer der Interferenz der von verschiedenen Atomzentren kommenden Röntgenwellen muß von einer strengen Theorie die wechselseitige Einwirkung benachbarter Elektronen im einzelnen Atom berücksichtigt werden. Denn wenn von den gleichartigen Elektronen eines Atoms eines aus der einfallenden Welle Energie an sich zieht und zerstreuend weiterstrahlt, dann gilt dies auch für die benachbarten Elektronen und es kann die Beschleunigung des einzelnen Elektrons nicht mehr allein aus der einfallenden Feldstärke berechnet werden; sondern es müssen bei den im Verhältnis zur Wellenlänge nicht großen Elektronenabständen auch die Feldstärken in Rechnung gesetzt werden, welche von den benachbarten Elektronen infolge ihrer Beschleunigung am Orte eines jeden einzelnen Elektrons hervorgebracht werden. Bei dieser Sachlage können wir der Thomsonschen Theorie der Zerstreuung der Röntgenstrahlung keine Beweiskraft zuerkennen, und noch weniger kann die mit ihrer Hilfe aus beschränkten und

ungenauen Messungen gezogene Folgerung auch nur im geringsten bindend sein.

In der Abhandlung, in welcher Thomson die Elektronenzahl eines Atoms aus der Zerstreuung der Röntgenstrahlen zu ermitteln sucht, gibt er noch zwei weitere Methoden an, welche das gleiche Resultat ergeben sollen. Wie es scheint, hat man allgemein diese zwei anderen Methoden nicht als beweiskräftig anerkannt. Immerhin sei hier kurz auf die Kernpunkte ihrer Schwächen hingewiesen. Thomson glaubt, aus den Messungen der Dispersion im sichtbaren und ultravioletten Spektrum auf die Zahl sämtlicher Elektronen in einem Atom schließen zu können. Nach dem Grundgedanken einer jeden Dispersions-theorie lassen indes solche Messungen, wenn überhaupt, nur diejenigen Elektronen eines Atoms theoretisch zählen, deren Eigenfrequenzen im benachbarten Ultraviolett liegen; außer diesen Elektronen mag das Atom noch viele andere Elektronen enthalten, die eine sehr viel größere Frequenz haben und darum keinen Beitrag zur Dispersion im sichtbaren Spektrum liefern.

Sodann glaubt Thomson, auf Grund einer Theorie die Elektronen in einem Atom an der Hand der Zerstreuung der Kathodenstrahlen zählen zu können. Indes sind auch die Voraussetzungen dieser Theorie soweit von der Wirklichkeit entfernt, daß man die aus ihr gezogene Folgerung nicht als bindend erachten kann. Es wird nämlich wieder die Koppelung der Elektronen in einem Atom und zudem die bis jetzt vollkommen ungeklärte, aber kaum nebensächliche Bedeutung der positiven Atomladungen für die Zerstreuung von außen kom-mender Kathodenstrahlen vernachlässigt.

6. *Geschwindigkeit der Elektronen im H-Atom.* — In einer Anzahl von Abhandlungen über Eigenschaften eines Modells für das H-Atom wird angenommen, daß ein einzelnes Elektron mit einer Geschwindigkeit von mehr als  $1 \cdot 10^8$  cm  $\cdot$  sec $^{-1}$  ein positives Zentrum dauernd ohne Ausstrahlung umkreist. Eine solche Annahme ist nun freilich hinsichtlich des Ausschlusses einer Strahlung trotz dauernder Beschleunigung eines einzelnen Elektrons unvereinbar mit der Maxwellschen Theorie. Indem ich auf eine ebenso interessante wie wichtige Kritik verweise, welcher diese Seite der Abhandlungen über ein modernes Wasser-

stoffatom-Modell von C. W. Oseen<sup>1)</sup> unterworfen worden ist, möchte ich von einem Eingehen auf jene Annahme absehen, vielmehr mich auf den Versuch beschränken, aus Tatsachen Folgerungen über die Geschwindigkeit der Serienelektronen und des Valenzelektrons des Wasserstoffs zu gewinnen.

Im Abschnitt 4 wurde aus dem Unterschied der Intensitäten der lang- und kurzwelligen Komponenten von H-Serienlinien im Effekt des elektrischen Feldes bereits gefolgert, daß die Geschwindigkeit der Serienelektronen des  $H^+$ -Atomions auf einer zyklischen Bahn im Atominnern, wenn sie überhaupt in einer solchen inneratomischen Bewegung begriffen sind, kleiner als  $3 \cdot 10^5 \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$  sein muß.

An anderer Stelle<sup>2)</sup> habe ich gezeigt, daß aus der Tatsache der von W. Wien<sup>3)</sup> entdeckten Zerlegung der H-Serienlinien durch die Kraft  $[e v \mathfrak{H}]$  und aus der Tatsache der Schärfe der Komponenten der Serienlinien im Zeemaneffekt folgt, daß die inneratomische Geschwindigkeit der Serienelektronen kleiner als  $2 \cdot 10^5 \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$  ist.

Eine dritte Überlegung zur Ermittlung einer oberen Grenze für eine etwaige inneratomische Geschwindigkeit der Serienelektronen besteht in Folgendem. Das Auftreten des Dopplereffektes bei Kanalstrahlen beweist, daß das Dopplersche Prinzip für die Schwingungszentren von Serienlinien gültig ist; das gleiche lehrt der Nachweis der thermokinetischen Verbreiterung von Serienlinien. Wenn nun das Dopplersche Prinzip für eine geradlinige Bahn jener Schwingungszentren gilt, so ist kein Grund einzusehen, warum es nicht auch für krummlinige Bahnen gelten soll. Würden darum die Serienelektronen im  $H^+$ -Atomion in dessen Innern auf geschlossenen Bahnen mit einer gewissen Geschwindigkeit kreisen, so müßten die von ihnen emittierten Linien in der gleichen Weise, wie ich dies für den Fall einer thermischen Drehbewegung der Linienträger diskutiert<sup>4)</sup> habe, verbreitert werden. Nun läßt sich die Verbreiterung der H-Serien- und H-Bandenlinien bei

1) C. W. Oseen, Phys. Zeitschr. 16. p. 395. 1916.

2) J. Stark, Phys. Zeitschr. 15. p. 265. 1914.

3) W. Wien, Berl. Akad. Ber. 48. p. 70. 1914.

4) J. Stark, Bericht über die Verbreiterung von Spektrallinien. Jahrb. d. Rad. u. El. 12. p. 349. 1915.



niedrigem Gasdruck und kleiner Ionendichte restlos aus der thermischen Schubbewegung (Translation) der Linienträger erklären. Hieraus folgt, daß eine etwaige inneratomische Geschwindigkeit der H-Serienelekttronen klein im Verhältnis zur mittleren thermischen Geschwindigkeit ( $2 \cdot 10^5 \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$ ), also etwa kleiner als  $2 \cdot 10^4 \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$  sein muß.

Mit dieser Folgerung über eine obere Grenze für die Geschwindigkeit der H-Serienelekttronen soll natürlich nicht behauptet werden, daß überhaupt keine Elektronen mit einer größeren Geschwindigkeit im Atominnern vorkommen. Dies ist wohl möglich; freilich kennen wir bis jetzt keine Tatsachen, welche uns auf das Vorkommen solcher Elektronen im H-Atom schließen ließen. Was das Valenzelektron am neutralen H-Atom betrifft, so können wir auf eine obere Grenze für seine Geschwindigkeit nicht aus der Schärfe der H-Bandenlinien schließen, weil wir nicht wissen, für welche von diesen das Valenzelektron als unmittelbares Emissionszentrum anzusprechen ist. Indes können wir aus einer andern Erscheinung folgern, daß wohl allgemein die Valenzelektronen der chemischen Atome nicht in einer zyklischen Bewegung auf Grund der Konstitution des Atoms begriffen sind. Wer die Gültigkeit der Maxwell'schen Theorie auch für das Atom anerkennt, muß eine solche Bewegung ja von vornherein ablehnen, weil sie der Ausstrahlung wegen nicht dauernd bestehen könnte. Ganz hiervon abgesehen, wissen wir indes, daß das Valenzelektron des Hg- und J-Atoms, welches im Gaszustand dieser Elemente zweifellos das Zentrum ihrer Fluoreszenz ist, seine lichtschwingende Geschwindigkeit durch die zwischenmolekularen Zusammenstöße einbüßt. Wie nämlich feststeht, wird die Intensität ihrer Fluoreszenz<sup>1)</sup> durch Beimischung von anderen Gasen herabgesetzt. Und die Tatsache der Absorption von Licht durch Valenzelektronen im sichtbaren und ultravioletten Spektrum unter Wärmeentwicklung läßt sich kaum anders deuten, als daß die Valenzelektronen die Geschwindigkeit, welche sie durch Resonanz auf Lichtwellen gewinnen, durch die zwischenmolekularen Zusammenstöße wieder verlieren. Was in dieser Hinsicht für die lichtschwingende Geschwindigkeit der Valenzelek-

<sup>1)</sup> Literatur: J. Stark u. P. Lipp, Zeitschr. f. phys. Chem. 86. p. 86. 1913.

tronen gilt, das würde auch für eine etwaige inneratomische Geschwindigkeit derselben gelten; diese müßte durch die zwischenmolekularen Zusammenstöße nach kurzer Zeit verschwinden, oder mit anderen Worten, die Geschwindigkeit der Valenzelektronen an den chemischen Atomen setzt sich durch die zwischenmolekularen Zusammenstöße in ein gewisses Gleichgewicht mit der thermischen Molekülbewegung; das ist auch der Grund, warum die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen, in denen ja die Valenzelektronen die führende Rolle spielen, eine Funktion der Temperatur ist.

7. *Elementare Gesetzmäßigkeiten der Wasserstoffserie, Zusammenhang aufeinanderfolgender Glieder.* — Ein abgegrenztes System von Massenpunkten, die durch Kräfte in bestimmter Weise miteinander gekoppelt sind, kann, wie uns das Beispiel elastischer, schwingender Körper veranschaulicht, im allgemeinen in mehreren Formen schwingen, welche sich durch die Amplituden der Systemteile geometrisch kennzeichnen lassen. Einer jeden Eigenschwingung oder Frequenz des Systems können wir eine bestimmte „Schwingform“ zuordnen. Zwischen den Frequenzen, Amplituden und Abklingzeiten der möglichen Schwingformen des einzelnen schwingfähigen Systems bestehen jedenfalls für eine bestimmte Art der Anregung und bei ungestörtem Ablauf der Schwingungen Gesetzmäßigkeiten. Insofern diese auf ein einzelnes, ungestört schwingendes System sich beziehen, können wir sie als elementar bezeichnen.

Diese allgemeinen Überlegungen und Bezeichnungen sollen nun auf den Träger der Wasserstoffserie, das  $H^+$ -Atomion, angewendet werden. Dieses ist als ein schwingfähiges System zu betrachten; den verschiedenen Frequenzen der H-Serie entsprechen verschiedene Schwingformen des  $H^+$ -Atomions. Wie nicht weiter begründet zu werden braucht, wie ja wohl allgemein anerkannt wird, ist die gesetzmäßige Anordnung der Frequenzen der H-Serie, wie sie in der Balmerischen Formel dargestellt ist, eine elementare Gesetzmäßigkeit des einzelnen Serienträgers selbst, nicht eine Zustandseigenschaft eines Aggregates zahlreicher Serienträger. Der Grund des gesetzmäßigen Frequenzzusammenhangs der möglichen Schwingformen des  $H^+$ -Atomions ist offenbar darin zu suchen, daß sie demselben schwingfähigen System angehören. Diese Überlegung liegt ja

auch den seit Auffindung der Balmerschen Formel unternehmen Versuchen zugrunde, aus dem Frequenzzusammenhang auf die Struktur des H-Serienträgers, etwa auf die Koppelung seiner Teile rückwärts zu schließen. Man kann nicht behaupten, daß ein derartiger Versuch bis jetzt gelungen sei, und es ist möglich, daß sich aus dem Frequenzzusammenhang einer Serie überhaupt kein eindeutiger Schluß auf die Struktur ihres Trägers ziehen läßt. Die theoretischen Schwierigkeiten, welche das Problem der Schwingungen gekoppelter, strahlender Elektronen bietet, läßt eine Untersuchung von C. W. Oseen<sup>1)</sup> erkennen. Nach ihr besitzt ein System aus zwei miteinander gekoppelten Dipolen unendlich viele Frequenzen, also unendlich viele Schwingformen. Wenn wir darum oben aus anderen Tatsachen folgerten, daß der H-Serienträger, das  $H^+$ -Atomion, mehrere gleichartig gebundene Elektronen enthält, so dürfen wir diese Folgerung als vereinbar mit der Tatsache betrachten, daß in der H-Serie unendlich viele Frequenzen gesetzmäßig sich aneinander reihen.

Eine andere elementare Gesetzmäßigkeit der H-Serie, die, wie es scheint, bis jetzt noch nicht als solche erkannt ist, betrifft den energetischen Zusammenhang ihrer aufeinanderfolgenden Schwingformen. Es sind in dieser Hinsicht folgende Tatsachen auszuwerten. Wie V. Vegard<sup>2)</sup> gezeigt hat, ist das Verhältnis der Intensitäten von  $H_\alpha$  und  $H_\beta$ , wenn diese Linien durch den Stoß von Kanalstrahlen an ruhenden Trägern zur Emission gebracht werden, unabhängig von der Geschwindigkeit der stoßenden Kanalstrahlen (beschleunigender Kathodenfall größer als 1000 Volt); ferner ist dieses Intensitätsverhältnis dasselbe wie in dem Falle, daß die Linien  $H_\alpha$  und  $H_\beta$  in der negativen Glimmschicht durch den Stoß von Kathodenstrahlen zur Emission gebracht werden. Und wie zudem J. Holtersmark<sup>3)</sup> nachgewiesen hat, ist auch in diesem Falle das Intensitätsverhältnis  $H_\beta/H_\gamma$  und  $H_\alpha/H_\beta$  unabhängig von der Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen (beschleunigender Kathodenfall größer als 15 Volt). Bei der Beurteilung dieser Feststellungen haben wir zwei wichtige tatsächliche Umstände zu beachten. Erstens

1) C. W. Oseen, Ann. d. Phys. 48. p. 1. 1915.

2) V. Vegard, Ann. d. Phys. 39. p. 111. 1912.

3) J. Holtersmark, Phys. Zeitschr. 15. p. 605. 1914.

haben nämlich Vegard und Holtersmark ihre Beobachtungen bei so niedrigem Gasdruck angestellt, daß die Zeit zwischen der Stoßerregung des Linienträgers und seinem nächsten Zusammenstoß mit einem Gasmolekül groß war im Vergleich zu der Leuchtdauer der Serienlinien am einzelnen Träger; es wurde also der Ablauf der Schwingungen des einzelnen Trägers in weitaus den meisten Fällen nicht durch Zusammenstöße gestört. Zweitens war sowohl im Falle der Anregung mit Kathodenstrahlen, wie im Falle der Kanalstrahlen die Art der Anregung der Schwingungen im Serienträger dieselbe, nämlich zunächst Stoß eines Strahlenteilchens auf ein  $H_2$ -Molekül und dann Schaffung des Serienträgers, nämlich Abtrennung eines  $H^+$ -Atomions aus der Bindung an negative Valenzelektronen. Aus der Tatsache, daß das Intensitätsverhältnis von  $H_\alpha$  und  $H_\beta$  unabhängig von der Art und der Geschwindigkeit der stoßenden Strahlenteilchen ist, läßt sich rückwärts schließen, daß die so zum Schwingen erregten Serienträger zum größten Teil nahezu in derselben Art erregt werden, also in derselben Schwingform mit gleicher Amplitude in den Emissionsvorgang eintreten.

Auf Grund dieser Tatsachen können wir darum folgern, daß das Verhältnis der Intensitäten der aufeinanderfolgenden H-Serienglieder, wie es an den ruhenden H-Serienlinien in den Kanal- und Kathodenstrahlen bei niedrigem Druck beobachtet wird, nicht einen Zustand des Aggregats, sondern den elementaren Vorgang der Lichtemission an dem einzelnen Linienträger selbst beschreibt.<sup>1)</sup> Und da jenes Intensitätsverhältnis unter den angegebenen Versuchsbedingungen an sehr vielen, in allen Phasen schwingenden Linienträgern in einer Zeit beob-

1) Anders liegt der Fall bei der bewegten Intensität der H-Kanalstrahlen, bei der Emission der H-Serie in der positiven Säule von großer Stromdichte und bei der Emission durch Kanal- und Kathodenstrahlen bei höherem Druck. In diesen Fällen wird der Ablauf der elementaren Lichtemission durch Zusammenstöße des Serienträgers mit anderen Gasmolekülen gestört. Die Intensitätsverteilung der H-Serie beschreibt darum in ihnen nicht mehr einen elementaren Vorgang, sondern wird abhängig von den Zustandsvariablen des emittierenden Molekülaggregats (Gasdruck, Stromdichte, Geschwindigkeitsverteilung, Temperatur). So habe ich bereits an anderer Stelle (Ann. d. Phys. 49. p. 731. 1916) einen Grund angegeben, warum das Verhältnis der bewegten Intensitäten von  $H_\alpha$  und  $H_\beta$  größer als dasjenige der ruhenden ist.

achtet wird, die lang ist im Verhältnis zur elementaren Leuchtdauer der Linien, so ist das beobachtete Verhältnis der Intensitäten gleich dem Verhältnis der Energiemengen zu setzen, welche in dem elementaren Vorgang der Lichtemission an dem einzelnen Linienträger von Seite der in der Serie aufeinanderfolgenden Schwingformen ausgestrahlt werden.

Zwischen den Intensitäten der H-Serienlinien, welche die angegebenen Versuchsbedingungen liefern, und somit zwischen den ausgestrahlten Energiemengen der Schwingformen des einzelnen Linienträgers besteht nun der bekannte gesetzmäßige Zusammenhang, daß die ausgestrahlte Energiemenge (Intensität) am größten für das erste Serienglied ist und mit steigender Gliednummer rasch abnimmt. Die Schwingungsenergie, welche von dem  $H^+$ -Atomion von Seite eines stoßenden Teilchens bei der Entstehung aus einem  $H_2$ -Molekül übernommen und danach als Licht ausgestrahlt wird, verteilt sich also nicht gleichmäßig auf die möglichen Schwingformen des Elektronensystems im  $H^+$ -Atomion, sondern geht in um so kleineren Beträgen in die Frequenzen der einzelnen Serienglieder über, je höher deren Nummer ist; es wandert wohl in die unendlich vielen Frequenzen, deren das  $H^+$ -Atomion gemäß der Balmerschen Formel fähig ist, im Verlauf der stoßerregten Schwingungen des einzelnen Trägers Schwingungs- und Strahlungsenergie, indes in die unendlich hohen Nummern unendlich wenig; so kommt es, daß die gesamte Energie, die von den unendlich vielen Serienfrequenzen des einzelnen Trägers ausgestrahlt wird, doch einen endlichen Wert hat.<sup>1)</sup>

1) Der Umstand, daß im elementaren Vorgang der Lichtemission von Seite eines einzelnen Serienträgers nach einem einzigen erregenden Stoß, die aus dem Stoß übernommene Energie auf eine unbegrenzte Reihe von Frequenzen sich verteilt, ist unvereinbar mit der Hypothese der quantenhaften Lichtemission. So bringt bereits ein Stoß eines Kathodenstrahls von 20 Volt Geschwindigkeit die H-Serie, von der bis jetzt 31 Glieder beobachtet wurden, zur Emission. Nach der Planckschen Hypothese würde die Emission in einem einzigen Glied durchschnittlich bereits die Energie von 3 Volt Geschwindigkeit verzehren.

Ähnlich ist die Tatsache unvereinbar mit der Bohrschen Serienhypothese, daß am Natriumdampf 58 Glieder der Hauptserie in Absorption bei mäßiger Temperatur sich beobachten lassen, ohne daß eine merkliche Emission der Serie auftritt (R. W. Wood u. R. Fortrat, *Astrophys. Journ.* 43. p. 73. 1916).

Es sei hier im Vorbeigehen auf eine Aufgabe der messenden Physik hingewiesen. Wir wissen zwar sicher, daß unter den angegebenen Versuchsbedingungen die Intensität längs der H-Serie rasch mit steigender Gliednummer abnimmt; indes fehlen bis jetzt quantitative Messungen des Verhältnisses der ruhenden Intensitäten von  $H_\alpha$ ,  $H_\beta$ ,  $H_\gamma$ , ... in den Kanal- und Kathodenstrahlen. Es ist zu erwarten, daß die Intensität dieser Serienlinien eine Funktion ihrer Gliednummer  $m$ , etwa proportional  $e^{-m\kappa}$  ist, wo  $\kappa$  eine Konstante ist. Es wird auch interessant sein, die Konstante dieser Funktion für die H-Serie mit derjenigen anderer Serien, etwa der Haupt- und Nebenserien des Heliums zu vergleichen.

Die Intensitätsformel der H-Serie, also die Energieformel, nach welcher sich die Schwingungsenergie für die betrachtete Art der Anregung auf die Frequenzen des Serienträgers verteilt, wird vielleicht ebenso, wie die Frequenzformel, Anregung geben, aus ihr auf die Atomstruktur oder den Ursprung der H-Serie zurückzuschließen. Diese Art von elementarer Gesetzmäßigkeit in der H-Serie, der Energiezusammenhang ihrer Glieder, führt das Nachdenken ungezwungen vor eine neue wichtige Frage: Haben alle möglichen Schwingformen des einzelnen Serienträgers unmittelbar nach dem erregenden Stoß gleichzeitig ihre größte Amplitude, hat also die von ihnen emittierte Strahlung unmittelbar nach dem erregenden Stoß ihre größte Intensität, oder erreichen sie hintereinander zu verschiedenen Zeiten ihre größte Amplitude und Strahlungsintensität, indem etwa die Schwingungsenergie unter gleichzeitiger Ausstrahlung von den Seriengliedern niedriger Nummer nach Gliedern immer höherer Nummer wandert.

Wenigstens eine wahrscheinliche Antwort auf diese Frage gestattet eine dritte Art von elementarer Gesetzmäßigkeit, welche ich kürzlich in der H-Serie und in den He- und Li-Serien aufgefunden habe. Die Beobachtungen<sup>1)</sup> wurden an den ruhenden Serienlinien angestellt; die durch den Stoß von Kanalstrahlen an ruhenden Trägern zur Emission gebracht werden; der Gasdruck auf dem Weg der Kanalstrahlen war so niedrig, daß der elementare Vorgang der Lichtemission durch zwischen-

1) J. Stark, Ann. d. Phys. 49. p. 753. 1916.

molekulare Zusammenstöße nicht merklich gestört wurde. Es wurden für die aufeinanderfolgenden Serienglieder die Zeiten (Leuchtdauer) verglichen, die zwischen dem lichterregenden Stoß und bis dahin vergehen, wann die Strahlung der Linienträger nach einmaliger Stoßerregung unter den angegebenen Versuchsbedingungen eben noch merklich ist. Es ergab sich das Resultat, daß die Leuchtdauer der aufeinanderfolgenden Serienglieder mit steigender Gliednummer rasch zunimmt.

Durch dieses experimentelle Resultat wird zunächst die Hypothese als unzulässig ausgeschlossen, daß die H-Serie in der Weise zur Emission kommt, daß ein strahlendes Elektron im Serienträger zuerst in höheren und dann in niedrigeren Frequenzen Licht emittiert, indem es etwa aus großen Abständen von höherer zu niedrigerer Frequenz fallend, einem positiven Zentrum sich mehr und mehr nähert.

Bei der weiteren theoretischen Auswertung jener Beobachtungen hat man zu berücksichtigen, daß sie an sich zwei Möglichkeiten zur Deutung zulassen. Es kann nämlich so sein, daß für eine jede Serienfrequenz gleich unmittelbar nach dem erregenden Stoß die maximale Strahlungsintensität sich einstellt und von da nach demselben Gesetz für alle Glieder abklingt, dies indes nur um so langsamer, je höher die Gliednummer ist. Es ist aber auch möglich, daß die verschiedenen Serienfrequenzen zu verschiedenen Zeiten nach dem erregenden Stoß ihre maximale Amplitude im einzelnen emittierenden Träger erreichen, nämlich um so später, je höher ihre Nummer ist, worauf sie um so rascher ihre Amplitude wieder verlieren mögen, je höher ihre Nummer ist. Aus folgenden Gründen halte ich die zweite Möglichkeit für die wahrscheinlichere. Erstens widerspricht die Annahme, daß die höhere Frequenz schwächer als die niedrigere durch Strahlung gedämpft werde, der allgemeinen Strahlungslehre; zur Beseitigung dieses Widerspruchs wären besondere Annahmen notwendig. Zweitens ist es unwahrscheinlich, daß die zahlreichen (unendlich vielen) Frequenzen einer Serie alle gleichzeitig mit größter Amplitude durch denselben Stoß erregt werden sollen. Drittens wäre es unverständlich, daß das Amplitudenverhältnis (Energie-, Intensitätsverhältnis der Serienglieder) unabhängig von der Geschwindigkeit und der Art der stoßenden Teilchen wäre, wenn eine

jede Frequenz ihre Amplitude unmittelbar von dem stoßenden Teilchen erhalte.

Unter diesen Umständen halte ich die zweite Möglichkeit für die wahrscheinlichere, daß nämlich die in der Serie aufeinanderfolgenden Schwingformen des  $H^+$ -Atomions ihre größte Amplitude nicht unmittelbar nach dem erregenden Stoß gleichzeitig besitzen, sondern in einem geordnet verlaufenden Vorgang zeitlich hintereinander sich langsam mit Energie bis zu einem Höchstwert füllen und sie dann wieder abgeben. Dieser Vorgang ist offenbar nur dann möglich, wenn eine jede Schwingform ihre Energie nicht restlos ausstrahlt, sondern einen mehr oder minder großen Betrag an die folgenden Serienglieder weitergibt. Die gleichzeitige Ausstrahlung von schwingender Energie, während diese entlang der Serie von niedrigen nach höheren Nummern wandert, läßt leicht verstehen, warum in die Frequenzen höherer Nummer immer weniger Energie gelangt.

Es liegt auf der Hand, daß ein solcher Vorgang der Energiewanderung entlang der H-Serie auf Grund der Annahme eines einzigen Elektrons im Serienträger kaum verständlich ist, vielmehr zur Folgerung führt, daß die Serie ihren Ursprung in einer Koppelung mehrerer Elektronen miteinander und mit positiver Ladung hat. Die Erscheinung einer Energiewanderung in einer Reihe von Eigenfrequenzen in der Richtung von Niedrig nach Hoch kennen wir allerdings nicht bei den Schwingungen elastischer Körper. Indes kommt bei diesen auch nicht die Erscheinung vor, daß eine Serie von Eigenfrequenzen gegen einen endlichen Grenzwert konvergiert. Die Gesetzmäßigkeit der H-Serie hinsichtlich des Zusammenhanges ihrer Frequenzen dürfte ebenso wie die Gesetzmäßigkeiten hinsichtlich des Energie- und Leuchtdauerzusammenhanges ihrer Glieder in der Eigenart der elektromagnetischen Koppelung der Elektronen des  $H^+$ -Atomions begründet sein, und eine zutreffende Theorie über den Ursprung der H-Serie wird wahrlich gleichzeitig und untrennbar die drei beschriebenen Gesetzmäßigkeiten liefern.

8. *Deformation der Atomstruktur.* — Die Lorentzsche Theorie des normalen Zemaneffekts kommt zu einer befriedigenden Übereinstimmung mit der Beobachtung, indem sie ihre Vor-



aussetzungen und Folgerungen auf ein einzelnes Elektron beschränkt, nämlich neben der quasielastischen Kraft die aus seiner Bewegung im Magnetfeld resultierende Kraft einführt. Diese Grundidee der Lorentzschen Theorie des Zemaneffektes ist in die bis jetzt vorgeschlagenen Theorien der Zerlegung von Spektrallinien durch das elektrische Feld<sup>1)</sup> übernommen worden. Denn auch sie machen den Versuch, diese Erscheinung in der Weise zu erklären, daß sie die Wirkung des elektrischen Feldes auf ein einzelnes Elektron im Atom, auf seine Gleichgewichtslage und Bewegung um diese beschränken. Man kann indes nicht behaupten, daß die auf dieser Grundidee aufgebauten Theorien die Einzelheiten der neuen Erscheinung auch nur zum Teil befriedigend darstellen.

Folgende Tatsachen legen vielmehr einen anderen Ausgangspunkt für eine Theorie der Zerlegung von Spektrallinien durch das elektrische Feld nahe. Die Serienlinien des Wasserstoffatoms werden hinsichtlich Zahl und Abstand der Komponenten symmetrisch, die entsprechenden Serienlinien des Helium- und Lithiumatoms dagegen dissymmetrisch zerlegt. Die Zerlegungen der aufeinanderfolgenden Glieder der ersten Nebenserie sind hinsichtlich der Zahl, des Abstandes und des Intensitätsverhältnisses der Komponenten voneinander verschieden. Die Glieder höherer Nummer in der ersten oder diffusen Nebenserie werden in mehrere Komponenten zerlegt, die He- und Li-Linien der zweiten und dritten Nebenserie dagegen werden durch das elektrische Feld ohne Zerlegung verschoben. Das Intensitätsverhältnis der Komponenten der He- und Li-Linien der ersten Nebenserie ist mit der Stärke des zerlegenden Feldes veränderlich.

Die Mannigfaltigkeit dieser Tatsachen und das Hervortreten des Unterschiedes zwischen den H-, He-, und Li-Linien legen den Gedanken nahe, daß die elektrische Zerlegung und Verschiebung von Serienlinien nicht die Folge der direkten Wirkung des elektrischen Feldes auf ein einzelnes Elektron im Atom ist, sondern erst die Folge der Wirkung des elektrischen Feldes auf die Atomstruktur. Denn dies liegt auf

---

1) Vgl. J. Stark, *Elektrische Spektralanalyse chemischer Atome*, S. Hirzel, Leipzig 1914.

der Hand: wird die Struktur eines Atoms oder Atomions (Linien-trägers) durch eine Kraft von außenher deformiert, werden also durch diese die elektrischen Quanten des Atoms aus ihren wechselseitigen Gleichgewichtslagen verschoben und in neuen wechselseitigen Gleichgewichtslagen festgehalten, so werden die Frequenzen, in welchen sie um diese infolge einer Störung schwingen, verschieden sein von den Frequenzen der Schwingungen um die nichtdeformierte Gleichgewichtsanordnung. Eine solche Deformation der Atomstruktur dürfen wir in der Tat von vornherein von der Einwirkung eines äußeren elektrischen Feldes erwarten. Denn die dem System des Atoms angehörenden positiven und negativen Quanten müssen unabhängig von ihren Geschwindigkeiten um ihre Gleichgewichtslagen von einem äußeren elektrischen Feld so lange gegeneinander verschoben werden, bis die infolge der Verschiebung geweckten wechselseitigen, rücktreibenden Kräfte der äußeren Kraft an jedem einzelnen das Gleichgewicht halten.

Die vorstehende Überlegung rückt uns die Schwierigkeit und Tragweite einer Theorie der Zerlegung von Spektrallinien durch das elektrische Feld vor Augen; weniger die Bewegung eines gebundenen Elektrons im elektrischen Feld, als vielmehr die Atomstruktur, welcher das Elektron als Glied angehört, muß eine solche Theorie zum Gegenstand haben. Hätte sich uns die Atomstruktur bereits in anderen Erscheinungen enthüllt, so bestände unsere Aufgabe darin, zunächst ihre Deformation durch ein äußeres elektrisches Feld zu verfolgen und danach die Schwingungen der Serienelektronen um ihre Gleichgewichtslagen in der deformierten Struktur abzuleiten. So aber wissen wir aus anderen Erscheinungen über die Atomstruktur sehr wenig. Wir haben vielmehr gerade in der Zerlegung von Serienlinien durch das elektrische Feld wahrscheinlich die erste Erscheinung vor uns, in welcher sich die Atomstruktur durch eine Reihe von Einzelzügen elementar ausdrückt. Wir haben also die Aufgabe zu lösen, aus dieser Erscheinung Rückschlüsse auf die Atomstruktur zu ziehen oder durch Probieren solche Annahmen über diese aufzufinden, daß sich auf ihrem Grunde die Beobachtungen ungezwungen beschreiben lassen.

Die große mathematisch-theoretische Schwierigkeit dieser Aufgabe dürfte darin liegen, daß sie ein Mehrkörperproblem

ist, daß sie nämlich die Dynamik mehrerer elektromagnetisch miteinander gekoppelter Massenteilchen unter gleichzeitiger Ausstrahlung von Energie zu formulieren und für die Grenzbedingung einer bestimmten Störung ihres Gleichgewichts integrierend entlang der Zeit und der Frequenzserie zu verfolgen hat. Es ist nicht meine Absicht, hier auf die mathematische Seite einer Theorie der Zerlegung von Spektrallinien durch das elektrische Feld einzugehen. Die hier gestellte Aufgabe ist der obige Hinweis auf die Physik des Ausgangs- oder Zielpunktes einer solchen Theorie. In diesem Sinne seien noch folgende Bemerkungen angeschlossen.

Der Gedanke, daß ein äußeres elektrisches Feld die Anordnung der Elektronen in einem Atom, so im  $H^+$ -Atomion, deformiert, wurde bereits oben bei der Folgerung über die Elektronenzahl aus der elektrischen Zerlegung von Serienlinien verwertet. Unter denselben Gesichtspunkt wurde oben die Wirkung der Anlagerung des Valenzelektrons an das  $H^+$ -Atomion auf die Schwingformen von dessen Serienelektronen in Koppelung mit dem selber schwingenden Valenzelektron gestellt. Und erscheint die Anordnung der Serienelektronen des  $H^+$ -Atomions mit oder ohne Änderung der Elektronenzahl in ein größeres Atom, z. B. in das He- oder Li-Atom, eingebaut, so muß sie durch die Kraft von Seite des Atomrestes im Vergleich zum  $H^+$ -Atomion deformiert sein und an Stelle eines jeden Gliedes der H-Serie mehrere Glieder (Komponenten) oder an Stelle einer Serie mehrere Serien liefern. In diesem Sinne habe ich bereits an anderer Stelle<sup>1)</sup> die Tatsache gedeutet, daß das He- und Li-Atom, statt wie das H-Atom, nur eine Serie mit symmetrischer elektrischer Zerlegung und großer Komponentenzahl, mehrere Serien (Haupt-, erste, zweite und dritte Nebenserie) mit dissymmetrischer elektrischer Zerlegung (Verschiebung) und kleinerer Komponentenzahl besitzen.

Daraus, daß die Zahl und der Abstand der elektrischen Komponenten der aufeinanderfolgenden Glieder der ersten Nebenserie mit steigender Nummer zunehmen, dürfte sich folgern lassen, daß die Schwingformen höherer Nummer ver-

---

1) J. Stark, Elster- u. Geitel-Festschrift 1915.

wickelter, Funktionen zahlreicherer Parameter der gekoppelten Elektronen innerhalb der Atomstruktur sind.

Wie die Beobachtung lehrt, ist das Intensitätsverhältnis der elektrischen Komponenten eines Gliedes der ersten He- und Li-Nebenserie eine Funktion der zerlegenden elektrischen Feldstärke. Eine naheliegende Deutung dieser merkwürdigen Erscheinung ist folgende. Wie oben in Abschnitt 7 dargelegt wurde, führt bei der Anregung der Lichtemission in einer Serie durch den ionisierenden Stoß eines Kathoden- oder Kanalstrahls die Koppelung der Serienelektronen ihren aufeinanderfolgenden Schwingformen (Seriengliedern) je einen bestimmten Betrag ausstrahlender Energie zu. Wird nun die Atomstruktur durch ein äußeres elektrisches Feld deformiert, werden also die Koppelungsparameter Funktionen der Feldstärke, so müssen auch die dadurch neu entstehenden Schwingformen in einem Verhältnis, das von der Elektronenkoppelung und darum von der Feldstärke abhängt, ausstrahlbare Energie zuerteilt erhalten.

Aachen, Physik. Institut der Techn. Hochschule,  
10. April 1910.

(Eingegangen 17. April 1916.)

---