

# ANNALEN DER PHYSIK.

## VIERTE FOLGE. BAND 51.

### 1. Zur Quantentheorie der Spektrallinien; von A. Sommerfeld.

(Fortsetzung von p. 94).

#### III. Theorie der Röntgenspektren.

##### § 1. Allgemeines über die $K$ - und $L$ -Serie.

Wir stützen uns auf folgende bekannte Tatsachen:

1. Die stärkste Linie der  $K$ -Serie, die  $K_\alpha$ -Linie, beobachtet von  $Z = 11$  bis  $Z = 60$  durch Moseley<sup>1)</sup>, Siegbahn u. a. ( $Z =$  Ordnungszahl der Elemente im natürlichen System, gewöhnlich mit  $N$  bezeichnet, welchen Buchstaben wir jedoch für die Rydbergfrequenz reservieren wollen), wird nach Moseley dargestellt durch die Formel

$$(1) \quad \nu = N(Z-1)^2 \left( \frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right).$$

Der Faktor

$$\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} = \frac{3}{4}$$

ergibt sich nach Rydberg<sup>2)</sup> mit einer Genauigkeit größer als 1 Prom.

Die Moseleysche Formel (1) ist sehr geeignet für die in diesem Paragraphen beabsichtigte allgemeine Übersicht; im folgenden werden sich indessen verschiedene Zweifel (betreffend die „Kernladung“  $Z - 1$ ) und Verbesserungen (Hinzufügung der Relativitätskorrektion) ergeben.

2. Die  $K_\alpha$ -Linie ist nach weicheren Strahlen hin von einer schwächeren Linie begleitet, die wir  $K_\alpha'$  nennen werden. Der Abstand von  $K_\alpha$  und  $K_\alpha'$  ist durch Malmer<sup>3)</sup> zwischen  $Z = 35$  und  $Z = 60$  gemessen. Die Messungen sind kontrolliert von Siegbahn und Stenström<sup>4)</sup> sowie von Siegbahn und Friman.<sup>5)</sup>

1) H. Moseley, Phil. Mag. 26. p. 1024; 27. p. 703.

2) J. R. Rydberg, Phil. Mag. August 1914. p. 148.

3) I. Malmer, Diss. Lund 1915.

4) M. Siegbahn und W. Stenström, Physik. Zeitschr. 17. p. 48 und p. 318. 1916. Die letztgenannte Arbeit konnte hier nicht mehr berücksichtigt werden.

5) M. Siegbahn u. E. Friman, Ann. d. Phys. 49. p. 611. 1916.

Wir sprechen also von dem  $K$ -Dublett und nennen seine Schwingungsdifferenz  $\Delta\nu$ .

3. Eine zweite Linie der  $K$ -Serie, die  $K_\beta$ -Linie, ist noch härter wie  $K_\alpha$  und in demselben Bereich wie  $K_\alpha$  gemessen. Eine dritte Linie  $K_\gamma$ , härter als  $K_\beta$ , ist weniger vollständig bekannt (Bragg, E. Wagner, Siegbahn usw.).

4. Die bei gleichem  $Z$  weichere  $L$ -Serie ist, bei hohen Ordnungszahlen  $Z$ , die bestbekannte Serie. Ihre stärkste Linie heißt  $L_\alpha$ , gemessen von Moseley u. a.

5. Von Moseley sind noch eine Reihe weiterer Linien der  $L$ -Serie teils gemessen, teils nur beobachtet. Die gemessenen Linien bezeichnet er mit  $L_\beta$ ,  $L_\varphi$ ,  $L_\gamma$ . Sie sind alle härter wie  $L_\alpha$ . Systematische Messungen von Siegbahn an den Schwermetallen haben mindestens 13 verschiedene  $L$ -Linien ergeben.

6. Zwischen den Schwingungszahlen von  $K_\alpha$ ,  $K_\beta$  und  $L_\alpha$  besteht nach Kossel<sup>1)</sup> die Beziehung

$$(2) \quad K_\beta - K_\alpha = L_\alpha.$$

Bohr weist darauf hin, daß diese Beziehung eine Anwendung des Ritzschen Kombinationsprinzips auf die Röntgenfrequenzen bedeutet. Über die Genauigkeit dieser und ähnlicher Beziehungen werden wir im letzten Paragraphen handeln.

7. Aus (2) folgern wir mit Rücksicht auf (1) als Darstellung der Frequenzen von  $K_\beta$  und  $L_\alpha$ , vorbehaltlich späterer genauerer Diskussionen:

$$(3) \quad \begin{cases} K_\beta \dots \nu = N \left( \frac{(Z-1)^2}{1^2} - M \right), \\ L_\alpha \dots \nu = N \left( \frac{(Z-1)^2}{2^2} - M \right). \end{cases}$$

Die Bezeichnung  $M$  ist mit Rücksicht auf eine dritte, inzwischen von Siegbahn<sup>2)</sup> entdeckte Serie, die „ $M$ -Serie“, gewählt.

8. Ebenso wie bei den sichtbaren Spektren ist es bei den Röntgenspektren einfacher und sachgemäßer, die einzelnen *Serienterme* voranzustellen und die Schwingungszahlen als sekundäre Folgerungen daraus abzuleiten. Dies entspricht dem Kombinationsprinzip und liegt ganz im Sinne der auf das Kombinationsprinzip aufgebauten Bohrschen Theorie. Merkwürdigerweise hat Rydberg, aus dessen Forschungen

1) W. Kossel, Verh. d. Deutsch. Physik. Ges. 1914.

2) M. Siegbahn, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 1916.



Die Darstellung (4) gilt nur im groben, da sie die im Röntgengebiete besonders starken Relativitätseinflüsse noch nicht enthält; das Schema (5) setzt nicht die Gültigkeit der Gl. (2) voraus, nach der  $M = N$  sein würde, um der späteren Berechnung nicht vorzugreifen.

Als den für uns wesentlichsten Inhalt der Darstellung (4) heben wir hervor, daß sich der  $K$ - und  $L$ -Term genau wasserstoffähnlich verhält, indem die betreffenden Nenner  $a = 1$  und  $b = 2$  ganze Zahlen sind. Wir werden dies in § 5 und § 6 sehr scharf bestätigen können. Über die Wasserstoffähnlichkeit des  $M$ -,  $N$ -, ... Terms ist nichts bekannt. Die Größen der effektiven Kernladungen, also die Werte der Zahlen  $k, l, m, \dots$  kommen für die Frage der Wasserstoffähnlichkeit nicht in Betracht.

### § 2. Die Dubletts der $K$ - und $L$ -Serie.

Aus der Wasserstoffähnlichkeit des  $K$ - und  $L$ -Terms schließen wir, daß der  $K$ -Term einfach, der  $L$ -Term doppelt ist. Wir haben also eigentlich zwei  $L$ -Terme,  $L$  und  $L'$ .  $L$  entspricht der Kreisbahn  $n = 2$ ,  $n' = 0$ ,  $L'$  der einzigen hier möglichen Ellipsenbahn  $n = 1$ ,  $n' = 1$ . Die Größe der beiden Terme ist nach II, Gl. (21), von höheren Gliedern zunächst abgesehen und  $E/e = Z - l$  gesetzt:

$$(6) \quad \left\{ \begin{array}{l} L = N \frac{(Z-l)^2}{2^2} \left( 1 + \frac{\alpha^2}{4} \frac{(Z-l)^2}{2^2} \right), \\ L' = N \frac{(Z-l)^2}{2^2} \left( 1 + \frac{5\alpha^2}{4} \frac{(Z-l)^2}{2^2} \right). \end{array} \right.$$

Die um die Relativitätskorrektur vervollständigte Darstellung des  $K$ -Terms ist nach derselben Gleichung

$$(7) \quad K = N \frac{(Z-k)^2}{1^2} \left( 1 + \frac{\alpha^2}{4} \frac{(Z-k)^2}{1^2} \right).$$

Aus der doppelten Natur des  $L$ -Terms schließen wir nach der Darstellung (5) für  $K_a$ , daß diese Linie selbst doppelt sein muß. Dies ist nach Nr. 2 in § 1 in der Tat der Fall. Da der  $L$ -Term in  $K_a$  negatives Vorzeichen hat, muß das Dublett umgekehrt liegen, wie z. B. beim Wasserstoff, d. h. die stärkere Linie ( $K_a$ ) ist die härtere, der Begleiter  $K'_a$  liegt auf der weichen Seite, was der Erfahrung entspricht. In derselben Weise können wir aus der Darstellung (5) schließen, daß  $L_a$  ein Dublett sein muß, vermöge seines positiven ersten Terms.

Der Charakter des zweiten Terms scheidet dabei, als unbekannt, zunächst aus. Dieses  $L$ -Dublett muß dieselbe Schwingungsdifferenz und umgekehrte Lage wie das  $K$ -Dublett zeigen: die stärkere Linie ( $L_\alpha$ ) ist die weichere; die schwächere zweite Linie des Dubletts ist auf der härteren Seite zu suchen. Sie ist mit der Moseleyschen Linie  $L_\beta$  identisch.

Wir ergänzen also die Darstellung (5) durch die Formeln für den weicheren Begleiter von  $K_\alpha$  und den härteren Begleiter von  $L_\alpha$

$$(5a) \quad \begin{cases} K_{\alpha'} \dots \nu = K - L', \\ L_\beta \dots \nu = L' - N. \end{cases}$$

Aus (5) und (5a) folgt, daß in Schwingungszahlen gilt (vorbehaltlich späterer Verfeinerung):

$$(8) \quad \Delta \nu = L_\beta - L_\alpha = K_\alpha - K_{\alpha'} = L' - L.$$

Diese Gleichheit der  $K$ - und  $L$ -Dubletts ist unabhängig von meiner Theorie von Kossel empirisch gefunden worden und hat mich, bei Gelegenheit eines Kolloquiumvortrages von Hrn. Kossel, dazu geführt, meine Theorie auf die Röntgenfrequenzen anzuwenden. Gl. (8) besagt, daß wir die Schwingungsdifferenz  $\Delta \nu$  des  $K$ -Dubletts ebensogut oder vielmehr besser aus dem  $L$ -Dublett entnehmen können. Die Messung des  $L$ -Dubletts ist deshalb die bessere, weil die Wellenlängendifferenz bei den weicheren  $L$ -Linien größer ist als bei gleicher Schwingungsdifferenz diejenige der härteren  $K$ -Linien.

Unsere Theorie erlaubt nun aber, nicht nur Existenz und Gleichheit der  $K$ - und  $L$ -Dubletts, sondern auch ihre Größe vorherzusagen. Nach Gl. (6) oder, was dasselbe ist, nach II § 7, Gl. (29), der ersten und einfachsten Anwendung unserer Theorie, soll nämlich sein

$$\Delta \nu = L' - L = \frac{N \alpha^2}{2^4} (Z - l)^4,$$

während andererseits nach II, Gl. (32), war

$$\Delta \nu_H = \frac{N \alpha^2}{2^4}.$$

Also folgt

$$(9) \quad \Delta \nu = (Z - l)^4 \Delta \nu_H.$$

Es soll also

$$\frac{\Delta \nu}{(Z - l)^4}$$

konstant und gleich  $\Delta v_H$  sein. Diese Beziehung bewährt sich mit außerordentlicher Schärfe durch das ganze System hindurch von  $Z = 24$  (Cr) bis  $Z = 92$  (U), d. h. in dem ganzen Bereich, in dem Messungen vorliegen.

Das Nähere zeigt Fig. 1. Die aus den  $K$ -Dubletts gewonnenen Punkte sind durch Kreuze, die aus den  $L$ -Dubletts durch kleine Kreise bezeichnet. Die letzteren liegen viel regelmäßiger wie die ersteren, was wir nach Art ihrer Messung zu erwarten haben.

Bei den  $L$ -Dubletts habe ich die Messungen von Siegbahn benutzt, wo solche nicht vorhanden, diejenigen von Moseley; bei den  $K$ -Dubletts ebenso die Siegbahnschen Werte, wo solche nicht vorhanden, die Malmerschen.

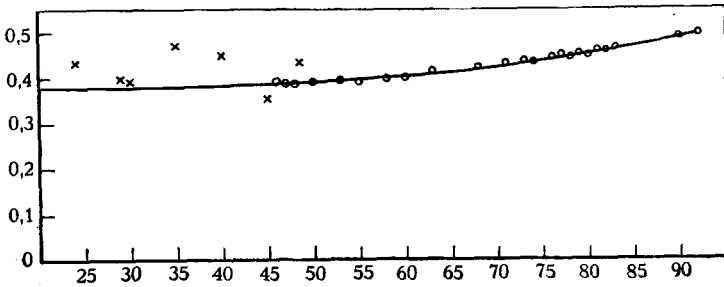


Fig. 1.

Für die Kernladungscharakteristik  $l$  habe ich nicht den Moseleyschen Wert  $l = 1$ , sondern, entsprechend späteren Ergebnissen,  $l = 3,5$  gewählt. Es liegt auf der Hand, daß es neben der großen Zahl  $Z$  auf den Wert von  $l$  nicht sehr ankommt. Daher rührt es, daß sich in meiner ursprünglichen Veröffentlichung, wo ich mit  $l = 1$  rechnete, eine von der jetzigen nicht sehr wesentlich abweichende Figur ergab. Die in der Fig. 1 aufgetragenen Werte des  $L$ -Dubletts sind (vgl. § 3) nicht zwischen  $\alpha$  und  $\beta$ , sondern zwischen  $\alpha'$  und  $\beta$  gemessen.

Durch die Beobachtungswerte kann man ohne Zwang eine Kurve hindurch legen, welche sich durchweg in der Nähe des Wasserstoffwertes  $\Delta v_H = 0,36$  hält. Unsere Regel ist also exakt bestätigt.

Obwohl Fig. 1 in der hier zunächst erforderlichen Genauigkeit alles Nötige über den Zusammenhang der  $K$ - und

*L*-Dubletts unter sich und mit dem Wasserstoffdublett enthält, wollen wir sie noch durch eine Auswahl von Zahlenwerten ergänzen, die sämtlich von Siegbahn und seinen Mitarbeitern herrühren.

Tabelle 1.

<i>K</i> -Dubletts.				
<i>Z</i> = 24 Cr	$\lambda_\alpha = 2,284$	$\lambda_{\alpha'} = 2,288$	$\Delta\nu = 0,77 \cdot 10^5$	$\Delta\nu_H = 0,43$
= 29 Cu	1,539	1,543	$1,68 \cdot 10^5$	0,40
= 30 Zn	1,433	1,437	$1,94 \cdot 10^5$	0,39
= 35 Br	1,035	1,040	$4,64 \cdot 10^5$	0,47
= 40 Zr	0,788	0,793	$8,00 \cdot 10^5$	0,45
= 45 Rh	0,615	0,619	$1,05 \cdot 10^6$	0,35
= 47 Ag	0,562	0,567	$1,57 \cdot 10^6$	0,44
<i>L</i> -Dubletts.				
<i>Z</i> = 47 Ag	$\lambda_\beta = 3,929$	$\lambda_{\beta'} = 4,156$	$\Delta\nu = 1,39 \cdot 10^6$	$\Delta\nu_H = 0,389$
= 50 Sn	3,381	3,604	$1,83 \cdot 10^6$	0,391
= 55 Cs	2,684	2,899	$2,76 \cdot 10^6$	0,393
= 60 Nd	2,167	2,379	$4,08 \cdot 10^6$	0,400
= 63 Eu	1,918	2,131	$5,21 \cdot 10^6$	0,415
= 68 Er	1,586	1,794	$7,31 \cdot 10^6$	0,421
= 71 Ad	1,421	1,629	$8,98 \cdot 10^6$	0,432
= 73 Ta	1,324	1,529	$1,014 \cdot 10^7$	0,435
= 76 Os	1,194	1,398	$1,222 \cdot 10^7$	0,443
= 78 Pt	1,120	1,323	$1,370 \cdot 10^7$	0,445
= 80 Hg	1,049	1,251	$1,465 \cdot 10^7$	0,451
= 82 Pb	0,983	1,186	$1,742 \cdot 10^7$	0,459
= 83 Bi	0,950	1,153	$1,853 \cdot 10^7$	0,464
= 90 Th	0,766	0,969	$2,735 \cdot 10^7$	0,489
= 92 U	0,720	0,922	$3,053 \cdot 10^7$	0,498

Angesichts der Variation der gemessenen Schwingungsdifferenzen  $\Delta\nu$  in den *K*-Dubletts von  $8 \cdot 10^4$  bis  $2 \cdot 10^6$ , in den *L*-Dubletts von  $1 \cdot 10^6$  bis  $3 \cdot 10^7$  ist die Konstanz der Zahlen in der letzten Vertikalreihe, die durch Division mit  $(Z - 3,5)^4$  gewonnen und im Sinne der Gl. (9) mit  $\Delta\nu_H$  bezeichnet sind, schlagend. Die Differenzen der aus den *K*-Dubletts abgeleiteten Werte sind durchaus verständlich, da hier die gemessenen Wellenlängendifferenzen nur eine Genauigkeit von 20 Proz. haben (eine Einheit der letzten Dezimale). Andererseits zeigen die aus den *L*-Dubletts abgeleiteten Werte einen deutlichen Gang, der nach unserer Theorie zu erwarten ist.

Die Gleichungen (6) für die Terme *L* und *L'* sind nämlich nur erste Näherungen. Die höheren Glieder der Entwicklung sind, zumal bei hohem *Z*, nicht zu vernachlässigen.

Diese folgen aus II, Gl. (22), für  $L$  bzw.  $L'$ , wenn wir  $n'/n = 0$  bzw.  $n'/n = 1$ , außerdem  $n + n' = 2$ ,  $E/e = Z - l$  setzen:

$$(10) \quad \begin{cases} L = N \frac{(Z-l)^3}{2^2} \left( 1 + \frac{\alpha^2}{4} \frac{(Z-l)^2}{2^2} + \frac{\alpha^4}{8} \frac{(Z-l)^4}{2^4} + \frac{5\alpha^6}{64} \frac{(Z-l)^6}{2^6} \right), \\ L' = N \frac{(Z-l)^3}{2^2} \left( 1 + \frac{5\alpha^2}{4} \frac{(Z-l)^2}{2^2} + \frac{21\alpha^4}{8} \frac{(Z-l)^4}{2^4} + \frac{429\alpha^6}{64} \frac{(Z-l)^6}{2^6} \right), \\ \Delta\nu = L' - L = \frac{N\alpha^2(Z-l)^4}{2^4} \left( 1 + \frac{5\alpha^2}{2} \frac{(Z-l)^2}{2^2} + \frac{53\alpha^4}{8} \frac{(Z-l)^4}{2^4} \right). \end{cases}$$

$$(10a) \quad \frac{\Delta\nu}{(Z-l)^4} = \Delta\nu_H \left( 1 + \frac{5\alpha^2}{2} \frac{(Z-l)^2}{2^2} + \frac{53\alpha^4}{8} \frac{(Z-l)^4}{2^4} \right).$$

Bei  $Z-l=90$  beträgt das Korrektionsglied in der Klammer, durch das sich (10a) von (9) unterscheidet,  $0,25 + 0,07 = 0,32$ , so daß hier also auch noch die zweite Korrektion in Betracht kommt; dagegen bei  $Z-l=60$  nur  $0,06 + 0,01 = 0,07$ . In § 4 werden wir die Theorie der  $L$ -Dubletts viel genauer studieren. Dort wird sich zeigen, daß die eben genannten Korrektionsglieder den Gang in unserer Tabelle vollständig erklären und daß die gemessenen Werte der  $L$ -Dubletts genau zu dem richtigen Wert von  $\Delta\nu_H$  führen. Gegenwärtig kam es uns nur darauf an, möglichst direkt zu zeigen, daß die von unserer Theorie geforderten Beziehungen zwischen den Röntgenspektren der verschiedenen Elemente und den Wasserstofflinien sich augenfällig bestätigen. Besonders bemerkenswert ist dabei die verschiedene Größenordnung der zu vergleichenden Zahlen, z. B. des  $\Delta\nu$  von Uran und des  $\Delta\nu_H$  von Wasserstoff, die um einen Faktor  $8 \cdot 10^7$  differieren.

Offenbar spielt dieser Vergrößerungsfaktor  $(Z-l)^4$  bezüglich der Beobachtbarkeit der  $K$ - und  $L$ -Dubletts ganz dieselbe Rolle wie der für das Funkenspektrum charakteristische Faktor  $2^4 = 16$  bei den Paschenschen Beobachtungen der He-Tripletts. So wie diese Tripletts gegenüber den entsprechenden Erscheinungen beim Wasserstoff versechzehnfacht und dadurch der genauen Messung zugänglich werden, erscheint im Gebiete der Röntgenstrahlung das minutiöse Wasserstoffdublett durch den Faktor  $(Z-l)^4$  makroskopisch vervielfacht; es ist daher in diesem Gebiete, trotz seiner einstweilen noch wenig ausgebildeten Meßtechnik, viel genauer möglich, die zweifache Natur der Quantenbahnen des Terms  $1/2^2$  festzustellen als bei der direkten Beobachtung der Wasserstoffdubletts.



§ 3. Genauere Struktur der  $L$ -Serie nach den Messungen von Siegbahn.

Wie in § 1 unter 5 bemerkt, hat die Messung mit Sicherheit 13 Linien zutage gefördert, welche als  $L$ -Serie zusammengefaßt werden und sich bei den aufeinanderfolgenden Elementen des natürlichen Systems regelmäßig wiederholen. Die Bezeichnung dieser Linien bei Siegbahn und die von uns anzuwendenden Bezeichnungen sind aus der folgenden Tabelle zu entnehmen:

Siegbahn	$l$	$\alpha_2$	$\alpha_1$	$\eta$	$\beta_4$	$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_3$	$\beta_5$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\gamma_3$	$\gamma_4$
Wir	$\varepsilon$	$\alpha'$	$\alpha$	$\eta$	$v$	$\beta$	$\gamma$	$\varphi$	$\zeta$	$\delta$	$\vartheta$	$\chi$	$\psi$

Unsere Bezeichnungen  $\alpha \beta \gamma \delta \varphi$  stimmen mit Moseley überein; die Bezeichnungen  $\zeta$  und  $\vartheta$  schließen sich an die Reihe  $\alpha \beta \gamma \delta$  an; die Bezeichnung  $\eta$  ist von Siegbahn übernommen; die Siegbahnsche Linie  $l$  mußte dann folgerichtig  $\varepsilon$  genannt werden; die Bezeichnung  $\alpha'$  weist darauf hin, daß  $\alpha'$  als Satellit von  $\alpha$  aufzufassen ist. Die Bezeichnungen  $v \chi \psi$  deuten an, daß diese Linien in eine Reihe mit  $\varphi$  gehören ( $v$  ist der dem  $\varphi$  im Alphabet vorangehende griechische Buchstabe „Ypsilon“). Bei Siegbahn geben die Indizes in jeder der drei Gruppen  $\alpha_i$ ,  $\beta_i$ ,  $\gamma_i$  die Reihenfolge der Intensitäten an, wobei der Index 1 die stärkste Intensität bedeutet. Unter Umständen tritt bei Siegbahn noch eine Linie  $\alpha_3$  zwischen  $\alpha_1$  und  $\eta$ , und eine Linie  $\beta_6$  zwischen  $\eta$  und  $\beta_4$  auf.

Wir legen uns zunächst die Frage vor: *Woran werden diese verschiedenen Linien als legitime Mitglieder derselben  $L$ -Serie erkannt?* Dazu ist offenbar erforderlich, daß sie sämtlich in der Form

$$(11) \quad v = L - X$$

dargestellt werden können, mit gemeinsamem  $L$ -Term, aber wechselndem  $X$ -Term. Nach dem vorigen Paragraphen wäre z. B.  $X = N$  für die Linie  $L_\alpha$ ; wir wollen ferner setzen  $X = O$  für  $L_\gamma$ ,  $X = P$  für  $L_\zeta$  und  $X = M$  für unsere Linie  $L_\varepsilon$ , d. h. die Siegbahnsche Linie  $l$ , wobei die alphabetische Reihenfolge  $M, N, O, P$  der Reihenfolge der Härte der zugehörigen Linien entspricht. Nun ist aber der  $L$ -Term doppelt, wie wir sahen. Zu jeder Linie (11) wird es daher eine zweite geben

$$(12) \quad \nu = L' - X,$$

welche mit jener ein Dublett von der gleichen Schwingungsdifferenz  $\Delta\nu = L' - L$  (Gl. (9)) bildet. *Wir behaupten, daß in dieser Weise zugeordnet ist*

Tabelle 2.

zu der Linie	als zweite Dublett-Komp.	Formel der ersten Komponente	Formel der zweiten Komponente
$\alpha$ bzw. $\alpha'$	$\beta$	$\nu = L - N$	$\nu = L' - N$
$\gamma$	$\delta$	$\nu = L - O$	$\nu = L' - O$
$\varepsilon$	$\eta$	$\nu = L - M$	$\nu = L' - M$
$\zeta$	$\vartheta$	$\nu = L - P$	$\nu = L' - P$

Die Zusammengehörigkeit der Linien  $\alpha\beta$  und  $\gamma\delta$  wurde bereits von E. Wagner im Zusammenhang mit der Untersuchung der  $L$ -Absorptionsbanden (vgl. § 8) betont. Neu ist hier die Hinzufügung der Dubletts  $\varepsilon\eta$  und  $\zeta\vartheta$  sowie die für unsere Theorie charakteristische Ersetzung des Dubletts  $\alpha\beta$  durch das Dublett  $\alpha'\beta$ .

Der Beweis unserer Behauptung ergibt sich aus der folgenden Tabelle der Werte von Siegbahn und Friman. Aus den von diesen Autoren angegebenen  $\lambda$ -Werten wurde  $\nu = 1/\lambda$  und sodann  $\nu/N$  berechnet, welche Größe sich als unbenannte Zahl von bequemer Größenordnung vor  $\nu$  selbst empfiehlt. Die Tabelle enthält die Differenzen  $\Delta\nu/N$  für die darüber geschriebenen Linien:

Tabelle 3.

	$\beta - \alpha'$	$\beta - \alpha$	$\delta - \gamma$	$\eta - \varepsilon$	$\vartheta - \zeta$	$\chi - \zeta$	$\varphi - \nu$	$\psi - \chi$
92 U	278,4	265,5	276,5		270,3	270,3	65,2	
90 Th	249,4	237,6	250,1		245,6	245,6		
88 Ra								
84 Po		168,9						
83 Bi	169,0	162,8	169,9	168,7	160,5	166,3	39,8	42,4
82 Pb	158,8	151,6	155,4	159,3			37,4	33,9
81 Tl	151,4	145,2	149,1	152,9	147,1	152,2*	33,5	43,0 ?
80 Hg	140,4	133,9	142,4					
79 Au	133,6	126,9	132,8	135,9	134,4	139,0	33,6	29,4
78 Pt	124,9	119,7	123,6	125,9	126,7	130,9	32,0	31,6
77 Ir	119,7	114,7	117,2		119,7	125,6	25,9	40,6 ?
76 Os	111,4	106,7	111,7				24,3	
74 W	97,7	93,5	98,0				21,2	
73 Ta	92,5	88,5	91,0				20,3	
71 Cp	81,9	78,4*	78,4				17,2	
70 Ad	76,2	72,6	74,8	79,5	101 ?	103 ?	16,4	
68 Er	66,7	63,5	64,7				10,6	

(Fortsetzung.)

	$\beta - \alpha'$	$\beta - \alpha$	$\delta - \gamma$	$\eta - \varepsilon$	$\Theta - \zeta$	$\chi - \zeta$	$\varphi - \nu$	$\psi - \chi$
67 Ho	62,2	59,2	62,8				12,6	
66 Dy	57,6	55,4	58,1				12,0	
65 Tb	53,9	51,5	53,5		67 ?	69 ?	11,5	14,2
64 Gd	50,6	48,1*	48,2				11,0	
63 Eu	47,5	45,5*	44,8				8,8	
62 Sa	43,3	41,4	44,6					
60 Nd	37,3	35,9	38,5				7,7	8,0
59 Pr	34,8	33,2	35,6					
58 Ce	32,2	30,8	32,1				7,0	
57 La	29,5	28,4	29,6				6,0	
56 Ba	27,6	26,5	27,3				5,4	
55 Cs	25,2	24,3	25,3				5,1	
53 J	21,8	21,0	21,4				4,1	
52 Te	20,2	19,4*	19,7				3,7	
51 Sb	18,2	17,4	18,2				3,2	
50 Sn	16,7	16,0	16,6				3,1	6,5 ?
49 In	15,2	14,7	15,1					
45 Cd	13,9	13,4	14,3				2,5	
47 Ag	12,7	12,5	12,8				2,3	
46 Pd	11,7	11,1	11,5				2,3	

Die Tabelle zeigt folgendes:

1. Die Differenzen  $\beta - \alpha'$  und  $\delta - \gamma$  stimmen durchweg innerhalb der Fehlergrenze der Messungen überein. (Da die Fehlergrenze der Messungen von Siegbahn auf 2–3 Prom. geschätzt wird, so folgt daraus für die Differenzen eine Fehlergrenze größer als 1 Proz.)

2. Die Differenzen  $\beta - \alpha$  weichen von  $\delta - \gamma$  fast durchweg stärker ab als die Differenzen  $\beta - \alpha'$ . Die wenigen Fälle, wo dies nicht zutrifft, sind durch \* hervorgehoben.

3. Die Differenzen  $\eta - \varepsilon$  stimmen mit  $\beta - \alpha'$  und  $\gamma - \delta$  vorzüglich überein. Die Übereinstimmung ist um so bemerkenswerter, als die Linie  $\eta$  sehr schwach und die Linie  $\varepsilon$  erheblich weicher ist als alle übrigen Linien desselben Elementes, so daß an ihrer Zugehörigkeit zur L-Serie gezweifelt werden könnte. Durch die Übereinstimmung der Differenz  $\eta - \varepsilon$  mit  $\gamma - \delta$  usw. sind die  $\varepsilon$ - und  $\eta$ -Linien als Glieder der L-Serie außer Frage gestellt.

4. Auch die Differenz  $\Theta - \zeta$  stimmt gut mit den Differenzen  $\beta - \alpha'$ ,  $\gamma - \delta$ ,  $\eta - \varepsilon$  überein, und zwar besser als die Differenz  $\chi - \zeta$ . Wo dagegen letztere Differenz den übrigen näher liegt als erstere, ist sie durch \* hervorgehoben. Nur bei den beiden Elementen 70 Ad und 65 Tb versagt die Über-

einstimmung. Sie sind mit ? versehen, da bei ihnen die  $\zeta$ -Linien nicht durch den stetigen Anschluß an Nachbarelemente kontrollierbar sind.

5. Wenn man statt ( $\alpha' \beta$ ) das Dublett aus den stärksten Linien ( $\alpha \beta$ ) betrachtet, zeigt sich ein Defekt von derselben Art und demselben Ursprung wie in II, § 9, nämlich herrührend von der Beschaffenheit des  $N$ -Terms. Andererseits kann man daraus, daß die Dubletts  $\delta - \gamma$ ,  $\eta - \varepsilon$ ,  $\vartheta - \zeta$  entsprechende Defekte augenscheinlich nicht zeigen, schließen, daß die  $M$ -,  $O$ -,  $P$ -Terme einfach sind oder, was wahrscheinlicher ist, eine so enge Feinstruktur hervorrufen, daß sie bei der bisherigen Meßgenauigkeit sich nicht bemerkbar gemacht hat.

6. Bezüglich der Intensitäten ist hinzuzufügen, daß stets die erste weichere Komponente des Dubletts die stärkere ist, ebenso wie beim Wasserstoffdublett, entsprechend dem positiven Vorzeichen des  $L$ -Terms. Siegbahn schätzt nämlich die Intensitäten wie folgt:

Tabelle 4.

$\alpha' = 3,$ $\beta = 8$	$\alpha = 10$	$\gamma = 6$ $\delta = 3$	$\varepsilon = 3$ $\eta = 0$	$\zeta = 2$ $\vartheta = 1$
-------------------------------	---------------	------------------------------	---------------------------------	--------------------------------

Eine scheinbare Ausnahme macht das Dublett  $\alpha' \beta$ , wo  $\alpha'$  schwächer als  $\beta$  ist. Hier aber ist die Zusammengehörigkeit der Linien  $\alpha'$  und  $\alpha$  im Auge zu behalten, die zusammengenommen erheblich intensiver als  $\beta$  sind.

Von den ursprünglich aufgeführten 13 Komponenten der  $L$ -Serie sind also bereits 9 durch charakteristische Dublett-differenzen als organisch zusammengehörig erkannt worden. Es bleiben nur noch 4 Linien übrig. Von ihnen wird im nächsten Paragraphen gezeigt werden, daß sie ebenfalls charakteristische Dubletts, aber anderer Größe bilden. Wir schreiben dieselben, indem wir die folgenden Ergebnisse vorwegnehmen, nach Dubletts angeordnet, zusammen mit den Siegbahnschen Schätzungen ihrer Intensitäten her:

Tabelle 5.

$v = 3$ $\varphi = 3$	$\chi = 1$ $\psi < 1$
--------------------------	--------------------------

Zunächst möge eine Regel Platz finden, welche zur Auffindung zusammengehöriger Dubletts bequem ist. Sie lautet:

Zusammengehörige Linien verraten sich durch eine im System der Elemente konstante Differenz der Wellenlängen.

Diese Regel weicht in zwiefacher Hinsicht von dem Standpunkt der vorhergehenden Erörterungen und von dem allgemeinen Standpunkt der Spektroskopie ab: sie betrifft nicht Schwingungsdifferenzen, sondern Wellenlängendifferenzen; sodann vergleicht sie nicht Abstände von Linien desselben Elementes, sondern Abstände von Linien verschiedener Elemente. Sie ist besonders bequem, weil die Messungen direkt die Wellenlängen ergeben und bei ihrer Handhabung die Umrechnung auf Schwingungszahlen unnötig wird; sie ist aber, wie wir weiterhin sehen werden, nicht ganz genau.

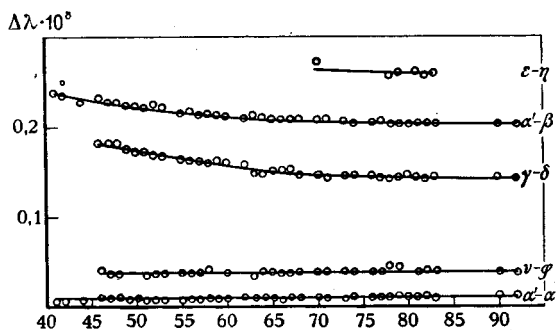


Fig. 2.

Die Gültigkeit der Regel wird beleuchtet durch die vorstehende Fig. 2. Hier sind nach der Ordinatenachse die Wellenlängendifferenzen  $\Delta\lambda \cdot 10^8$  des rechts bezeichneten Linienpaares, nach der Abszissenachse die Atomzahlen aufgetragen. Die Figur stellt die Zahlenwerte einer schon bei Friman<sup>1)</sup> mitgeteilten Tabelle dar und gibt einen guten Begriff nicht nur von der Genauigkeit unserer Regel, sondern auch von der Exaktheit der benutzten Beobachtungen. Diese erweist sich als ausreichend, um selbst noch bei den kleinen Wellenlängendifferenzen, auf die es hier ankommt, einen Gang von 1 Proz. klar erkennen zu lassen.

Außer den in diesem Paragraphen besprochenen Dublettgrößen ( $\alpha'$ ,  $\beta$ ), ( $\gamma$ ,  $\delta$ ), ( $\epsilon$ ,  $\eta$ ) ist auch der Satellitenabstand ( $\alpha'$   $\alpha$ ) und das Dublett ( $\nu$ ,  $\phi$ ) dargestellt, welche Größen im nächsten

1) E. Friman, Diss. Lund, 1916.

Paragraphen besprochen werden. Natürlich geht bei der jetzigen Darstellung die Konstanz der Dublettgrößen ( $\alpha' \beta$ ), ( $\gamma \delta$ ), ( $\varepsilon \eta$ ) innerhalb desselben Elementes verloren, da wir ja

$$(13) \quad \text{statt } \Delta v = \frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2} \quad \text{nunmehr } \Delta \lambda = \lambda_1 \lambda_2 \Delta v$$

aufgetragen haben. Es erscheint daher z. B.  $\Delta \lambda$  für das härtere Paar ( $\gamma \delta$ ) kleiner als für das weichere Paar ( $\alpha' \beta$ ). Dafür zeigt sich die auf den ersten Blick überraschende Konstanz der einzelnen Wellenlängendifferenz innerhalb des Systems der verschiedenen Elemente, eine Konstanz, die im allgemeinen (außer bei ( $v, \varphi$ )) mit einem langsamen Anwachsen nach kleineren Ordnungszahlen hin verbunden ist.

Die Erklärung dieser Konstanz gibt unsere Theorie der Feinstruktur. Nach dieser ist für ein Dublett und allgemeiner für irgend eine Schwingungsdifferenz innerhalb einer  $n$ -fachen Multiplizität

$$\Delta v = \frac{N \alpha^2}{2^4} \left( \frac{E}{e} \right)^4 \quad \text{bzw.} \quad \Delta v = \frac{N \alpha^2}{n^4} r \left( \frac{E}{e} \right)^4,$$

wo  $r$  eine rationale Zahl, z. B.  $\frac{1}{2}$  oder  $\frac{3}{2}$  beim Triplett usw. bedeutet. Andererseits gilt zur Darstellung von  $v$  selbst eine der Moseleyschen Gl. (1) analoge, z. B. für die verschiedenen  $L$ -Linien, bei verschiedener Wahl des  $c$

$$v = N \left( \frac{E}{e} \right)^2 \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{c^2} \right) = \frac{1}{\lambda}$$

oder allgemeiner bei  $n$ -facher Multiplizität eine Formel desselben Schemas mit  $n$  statt 2. Bildet man nun nach (13)  $\Delta \lambda = \lambda_1 \lambda_2 \Delta v$ , so hebt sich hier der Faktor  $(E/e)^4$  von  $\Delta v$  gegen die zwei Faktoren  $(E/e)^2$  von  $\lambda_1 \lambda_2$  heraus und das Produkt wird von  $E$  und damit von der Ordnungszahl des Elementes unabhängig. Voraussetzung dabei ist, daß die Faktoren  $E/e$  im ersten und zweiten Terme von  $v$  einander gleich gesetzt werden können, was, wie in § 1 unter 8. bemerkt, bisher meistens angenommen wurde, aber keineswegs begründet ist. Vielmehr haben wir in § 1 unter 9. z. B. für die Linie  $L_\alpha$  zunächst unbestimmt im ersten Term

$$\frac{E}{e} = Z - l,$$

im zweiten

$$\frac{E}{e} = Z - m$$

gesetzt. Bei großen Werten von  $Z$  wird nun ein Unterschied von  $l$  und  $m$  um einige Einheiten nicht viel ausmachen, unsere Voraussetzung also mit guter Näherung erfüllt sein. Bei kleineren  $Z$  dagegen kann sich ein solcher Unterschied bemerklich machen. Das ist es gerade, was unsere Fig. 2 zum Ausdruck bringt; eine fast vollkommene Unabhängigkeit des  $\Delta\lambda$  von  $Z$  für große  $Z$ , ein geringes Anwachsen für kleinere  $Z$ .

Unsere Regel der konstanten  $\Delta\lambda$  ist sehr bequem für die Auffindung zusammengehöriger Linien, aber doch nicht völlig befriedigend, weil sie die Frage der Feinstruktur vermischt mit der verwickelteren Frage der Darstellung der Linien selbst. Während nämlich die Feinstruktur nur von der Beschaffenheit eines Serienterms abhängt, erfordert die Darstellung der Wellenlängen selbst die Kenntnis beider Terme, aus deren Differenz sich die Serienformel zusammensetzt. Später wird es gerade unser Bestreben sein, mittels der Feinstruktur den einzelnen Serienterm zu isolieren. Die vorangehende Untersuchung der  $\Delta\nu$ , welche den ersten Schritt hierzu bedeutet, operierte dagegen nur mit dem einzelnen  $L$ -Term und verschaffte uns Gewißheit über dessen Beteiligung am Aufbau der ganzen Liniengruppe  $\alpha \beta, \gamma \delta, \epsilon \eta, \zeta \vartheta$ .

#### § 4. Die Satelliten und die zweite Dublettgruppe der $L$ -Serie.

Die feinere Struktur der  $L$ -Serie war zunächst vom Platin her bekannt. Bei Pt und den Nachbar-elementen ist nicht nur  $\alpha$  auf der weicheren Seite von einem Satelliten  $\alpha'$ , sondern auch  $\beta$  von einer scheinbar dazu gehörigen weicheren Linie begleitet, die wir jetzt  $\nu$  genannt haben. Die Abstände  $\alpha\alpha'$  und  $\beta\nu$  verhalten sich, in Schwingungszahlen gemessen, sehr genau wie 1:3 und erinnern daher an das charakteristische Triplet, welches zu einem wasserstoffähnlichen Term von der Form  $1/3^2$  gehört. Ich glaubte daher in meiner ersten Veröffentlichung p. 497 in der ganzen Liniengruppe  $\alpha\alpha', \beta\nu$  die Feinstruktur von  $H_\alpha$  wiederzuerkennen, wie sie in II, Fig. 2 dargestellt ist (ausschließlich der schwachen röteten Komponente). Diese Annahme lag um so näher, als ja nach Moseley der zweite Term von  $L_\alpha$  in der Tat die Form  $1/3^2$  haben sollte. Sie wurde aber alsbald durch die Siegbahnschen Messungen

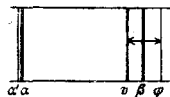


Fig. 3.

der Elemente von höherem und namentlich durch die von niedrigerem Atomgewicht ins Unrecht gesetzt. Es zeigte sich nämlich in dem Verhältnis der Schwingungsdifferenzen  $\beta v$ :  $\alpha \alpha'$  ein systematischer Gang: Der Wert 3 liegt gerade bei Pt und Ir vor, er wächst mit wachsendem Atomgewicht bis etwa 4 bei U und nimmt mit abnehmendem Atomgewicht ab und zwar, wie die Dissertation von Friman zeigt, bis zum Werte Null bei  $Z = 60$ , Nd. *Hier überschneiden sich die Linien  $\beta$  und  $v$ ; für  $Z < 60$  ist  $\beta$  weicher als  $v$  geworden.* Die Ähnlichkeit mit der Liniengruppe, aus der  $H_\alpha$  nach unserer Theorie besteht, ist also nur äußerlich und nur in der Gegend von Pt vorhanden.  *$v$  gehört nicht mit  $\beta$  zusammen, ebensowenig wie z. B.  $\beta$  und  $\gamma$  als Dublett zusammengehören, welche Linien sich bei  $Z = 82$ , Pb, überschneiden. (Für  $Z > 82$  wird  $\beta$  härter als  $\gamma$ , also die Reihenfolge  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ , wie sie in dem von Moesley ursprünglich untersuchten Bereiche gilt, gestört. Dieser Umstand möge nachträglich noch als Rechtfertigung dafür angeführt werden, daß bei der Bezeichnung der weiteren Linien  $\varepsilon, \eta, \zeta, \vartheta$  die Reihenfolge von weich zu hart nicht eingehalten wurde: eine solche Reihenfolge läßt sich wegen des mannigfachen Überschneidens der Linien, vgl. Fig. 4, überhaupt nicht einheitlich durch das ganze System der Elemente festhalten).*

*Wohl aber gehört  $\alpha'$  zweifellos als Satellit zu  $\alpha$ .* Hierfür gibt es zwei Gründe. Einmal die Konstanz der Wellenlängendifferenz  $\Delta\lambda$  zwischen  $\alpha$  und  $\alpha'$ , die wir bereits in der untersten Kurve von Fig. 2 dargestellt haben, sodann der Dublettzusammenhang zwischen  $\alpha'$  und  $\beta$ , in welchem die schwache Linie  $\alpha'$  deutlich die Stelle der starken Linie  $\alpha$  vertritt.  $\alpha'$  spielt also gegenüber  $\alpha$  und  $\beta$  genau dieselbe Rolle, wie der Satellit in dem Rydbergschen Schema der vollständigen Dubletts in der I. N.-S. der Alkalien, vgl. II, Fig. 6. *Wir haben also nicht die Gruppe  $\alpha, \alpha', \beta, v$  als Beispiel der Feinstruktur von  $H_\alpha$ , sondern wir haben die Gruppe  $\alpha, \alpha', \beta$  als vollständiges Dublett aufzufassen.* Diese Feststellung ist wichtig für die Natur des zweiten Terms in der Serienformel für  $L_\alpha$  und  $L_\beta$ . Seine Wasserstoffähnlichkeit wird hierdurch in Frage gestellt. Dadurch, daß er sich in der Feinstruktur nur durch den einen Satelliten  $\alpha'$  äußert, tritt er in Paralle zu den mehr oder minder wasserstoffunähnlichen Termen der Alkalien. Unsere Theorie der Wasserstoff-Feinstruktur bleibt dabei für die Auffassung des Satelliten  $\alpha'$  immer



noch wertvoll, in demselben Umfange wie (vgl. II, § 9) für die allgemeine Auffassung der vollständigen Dubletts und Triplets. Sie macht nämlich verständlich, daß bei diesen die Satelliten von dem zweiten negativen Term herrühren, daß sie auf der weicheren Seite der Hauptlinien liegen und daß die charakteristischen Dublett- resp. Triplett-differenzen nicht zwischen den Hauptlinien, sondern zwischen den Hauptlinien und den Satelliten zu messen sind, lauter Merkmale, die vollständig im Falle unserer Liniengruppe  $\alpha\alpha'\beta$  zutreffen.

Es entsteht nun aber die Frage, wie die Linie  $v$ , nachdem sie aus dem vermuteten Zusammenhang mit  $\beta$  gelöst ist, in Wirklichkeit zu klassifizieren sei. In dieser Hinsicht ist zunächst die Bemerkung von Friman lehrreich, daß die Wellenlängendifferenz zwischen  $\varphi$  und  $v$  im Sinne unserer Regel vom vorigen Paragraphen sehr genau konstant ist, konstanter sogar als die Wellenlängendifferenzen zwischen  $\alpha'$  und  $\beta$ ,  $\gamma$  und  $\delta$  usw., die einen Gang zeigten. Dies geht aus Fig. 2 hervor, wo die zweitunterste Kurve sich auf  $v - \varphi$  bezieht. Neben den  $\Delta\lambda$  betrachten wir nun aber die eigentlich charakteristischen  $\Delta\nu$ , die bereits im vorigen Paragraphen in der Tabelle 3 mitaufgeführt sind. Sie sind natürlich nicht, wie die  $\Delta\lambda$ , in der Reihe der Elemente konstant, sondern nehmen mit abnehmendem  $Z$  systematisch ab und zwar etwa in demselben Maße wie die  $\Delta\nu$  der  $L$ -Dubletts  $\delta - \gamma$ ,  $\beta - \alpha'$  usw.

Nachdem wir wegen ihrer konstanten  $\Delta\lambda$  die Linien  $v\varphi$  als zusammengehöriges Dublett erkannt haben, bleiben von allen Linien der  $L$ -Serie nur noch die beiden Linien  $\chi\psi$  übrig. Ihre  $\Delta\lambda$  würden, in Fig. 2 eingetragen, ganz dasselbe Bild geben, wie die  $\Delta\lambda$  der Linien  $\varphi$  und  $v$ , nämlich eine horizontale Gerade. *Es ist nun aber weiter äußerst bemerkenswert und befriedigend, daß diese Linien dieselbe Dublettdifferenz  $\Delta\nu$  ergeben, wie die Linien  $v\varphi$ .* Dies zeigen die letzten beiden Spalten der Tabelle 3. Beachtet man, daß die Linien  $\chi\psi$  sehr schwach sind und daß  $\psi$  nicht mehr systematisch, sondern nur stellenweise meßbar war, so daß der Anhalt der Stetigkeit für das richtige Erkennen der Linien verloren ging, so wird man die Übereinstimmung für völlig überzeugend halten. Nur bei Sn ist die Differenz zwischen  $\chi\psi$  und  $v\varphi$  erheblich; dieser Wert liegt aber in der Tabelle ganz isoliert und ist daher mit ? versehen. Ebenfalls mit ? sind versehen die Werte für Tl und Ir und zwar des-

halb, weil hier schon die  $\psi$ -Werte selbst deutlich aus der Reihe der anschließenden Elemente heraustreten, wie unmittelbar aus der graphischen Tafel der Frimanschen Dissertation zu ersehen ist. Es ist deshalb kein Wunder, daß auch die Werte der Differenzen  $\psi - \chi$  in dem gleichen Sinne, nämlich nach oben hin, aus der Reihe der übrigen herausfallen. Zu dem Werte von Nd ist noch zu bemerken, daß die von uns benutzten Werte von  $\lambda_\psi = 1,775$  und  $\lambda_\chi = 1,803$  von Friman als  $\lambda_\chi$  resp.  $\lambda_\psi$  angesprochen werden. Letzteres ist sehr unwahrscheinlich, da die Wellenlängendifferenzen zwischen  $\chi$  und  $\vartheta$ , wo diese Linien überhaupt getrennt aufgeführt sind, sonst durchweg 0,004–0,006 beträgt; die Differenz 0,028 bei Nd würde völlig vereinzelt dastehen.

Es ist also festgestellt, daß zwischen den Linien der L-Serie außer der charakteristischen Schwingungsdifferenz  $\Delta v_L$ , welche bei vier Paaren vorkommt, noch eine zweite Schwingungsdifferenz auftritt, welche zwischen zwei Paaren beobachtet wird und welche wir  $\Delta v_A$  nennen wollen. Hiernach werden wir das Serienschema für die vier übrig gebliebenen Linien  $v, \varphi, \chi, \psi$  der L-Serie, in Anlehnung an die Tabelle 2 für die Linien  $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \varepsilon, \eta, \zeta, \vartheta$  vom Anfange des § 3 folgendermaßen schreiben können.

Tabelle 6.

$v$	$\nu = A - M$	$\varphi$	$\nu = A' - M$
$\chi$	$\nu = A - N$	$\psi$	$\nu = A' - N$

Wir nehmen also den ersten Term als doppelt an,  $A$  und  $A'$ , wobei dann unser

$$\Delta v_A = A' - A$$

wird, ebenso wie früher unser

$$\Delta v_L = L' - L$$

war. Die zweiten Terme bezeichnen wir, unter Einführung neuer Symbole, mit  $M$  und  $N$ .

Wir kommen also zu dem Schluß, daß in der als L-Serie zusammengefaßten Gruppe von 13 Linien zwei verschiedene Serien ineinander geschoben sind, die eigentliche starke L-Serie von 9 Linien und die schwache A-Serie von 4 Linien, beide bestehend aus Dubletts von konstanter, aber untereinander verschiedener Schwingungsdifferenz. Die gegenseitige Zuordnung der beiden Teilserien geht aus der folgenden sche-

matischen Darstellung hervor, die für verschiedene Gebiete des Systems der Elemente verschieden ausfällt und auch die verschiedenen gegenseitigen Überschneidungen der Linien erkennen läßt:

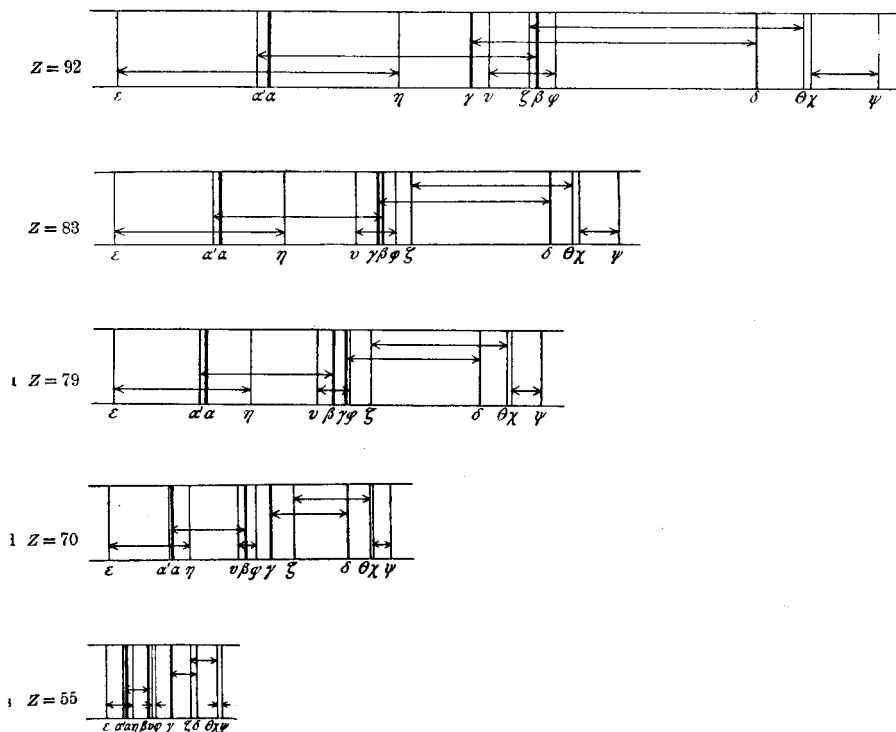


Fig. 4.

Das erste Schema gibt die Lage der Linien für Uran wieder; für Thorium fällt  $\beta$  mit  $\zeta$  und  $v$  mit  $\gamma$  zusammen. Das zweite Schema gilt für  $90 > Z > 82$ ; für Pb,  $Z = 82$  fällt  $\gamma$  und  $\beta$  zusammen. Das dritte Schema reicht bis  $Z = 78$ ; für Pt,  $Z = 78$  schiebt sich  $\varphi$  über  $\gamma$ . Das vierte Schema ist bis  $Z = 60$ , Nd, gültig, wo  $v$  mit  $\beta$  koinzidiert, das letzte für  $Z < 60$ .

Trotzdem wir hiernach die  $L$ -Serie in zwei Teilsereien aufgelöst haben, müssen wir doch auf einen gewissen Zusammenhang zwischen der eigentlichen  $L$ -Serie und der  $A$ -Serie hinweisen, welcher auch die Beibehaltung der gemeinsamen Bezeichnung

„*L*-Serie“ rechtfertigen möge. Die  $\mathcal{G}$ -Linie der *L*-Serie und die  $\chi$ -Linie der *A*-Serie bilden nämlich ein sehr enges Dublett, welches im ganzen System der Elemente die annähernd konstante Wellenlängendifferenz  $\Delta\lambda = 0,004$  aufweist. Nach unserer Regel vom Ende des vorigen Paragraphen müssen wir also auf eine Zusammengehörigkeit dieser beiden Linien und damit auf eine Verknüpfung der *L*- und *A*-Serie schließen, deren Bedeutung vorläufig unverständlich bleibt. Die beiden Dubletts  $\zeta\mathcal{G}$  und  $\chi\psi$ , welche diese Verknüpfung bewerkstelligen, könnten daher zusammen auch als Quartett aufgefaßt werden, wobei aber diese Auffassung nicht aus den Serienformeln der *L*-Terme in Tab. 2 und der *A*-Terme in Tab. 6 folgt.

#### § 5. Isolierung des *L*-Terms durch die Dubletts der *L*-Serie.

Für die Aufstellung von Spektralformeln, welche das Beobachtungsmaterial in übersichtlicher und für weitere Schlüsse geeigneter Form zusammenfassen, stützen wir uns, statt auf die  $\nu$  selbst, auf die  $\Delta\nu$ . Zwar sind die  $\nu$  prozentisch genauer bekannt, wie die  $\Delta\nu$ . Indessen setzen sich die  $\nu$  aus zwei Termen zusammen und enthalten daher, auch bei Wasserstoffähnlichkeit, mindestens vier Konstante, nämlich für jeden Term eine Kernladungskonstante ( $k, l, m \dots$  in Gl. (4) § 1) und einen Nenner ( $a, b, c \dots$  ebenda). Die gleichzeitige Berechnung von vier solchen Konstanten aus den Wellenlängen einer Serie wäre sehr ungenau und das bisher stets angewandte Verfahren, die Kernladungen in beiden Termen gleichzusetzen (vgl. § 1 unter 8) ist nicht gerechtfertigt. Dagegen sind die  $\Delta\nu$  nur durch einen Term bestimmt, der die fragliche Multiplizität hervorbringt, und hängen daher nur von zwei Konstanten ab, die sich auf graphischem Wege einfach sondern lassen. *Die Voranstellung der  $\Delta\nu$  gestattet also, den einzelnen Serienterm zu isolieren*; sie ist auch *unabhängig von dem Kombinationsprinzip*, nach dem sich zwei Terme zu einer Schwingungszahl zusammensetzen oder, was dasselbe ist, von der Bohrschen Frequenzbedingung (II) in Teil I, § 3.

Bei der rechnerischen Verwertung der  $\Delta\nu$  werden wir unsere Formeln für die wasserstoffähnlichen Multiplizitäten anwenden, wir werden also voraussetzen, daß der betr. Term selbst wasserstoffähnlich ist. Diese Voraussetzung, die im

allgemeinen nicht zuzutreffen braucht, kontrolliert sich von selbst durch das Schlußresultat: wenn der zu berechnende Termnenner ( $a, b, c \dots$  in Gl. (4), § 1) ganzzahlig ausfällt, war unsere Voraussetzung berechtigt.

Bei der Untersuchung und Isolierung des  $L$ -Terms auf Grund der  $L$ -Dubletts oder der mit ihnen gleichen  $K$ -Dubletts legen wir also Gl. (10), § 2 zugrunde. Indem wir daselbst  $2^2$  durch den noch unbestimmt gelassenen Termnenner  $b^2$  ersetzen, schreiben wir diese Gleichung so:

$$(14) \quad \frac{\Delta \nu}{N} = \frac{\alpha^2 (Z-l)^4}{b^4} \left( 1 + \frac{5}{2} \alpha^2 \frac{(Z-l)^2}{b^2} + \frac{53}{8} \alpha^4 \frac{(Z-l)^4}{b^4} \right).$$

Zu den höheren Relativitätskorrekturen, den Gliedern mit  $\alpha^2$  und  $\alpha^4$  in der Klammer, ist zu bemerken, daß sie nur für hohe Ordnungszahlen  $Z$  ins Gewicht fallen. Sieht man von ihnen zunächst ab, so erhielte man direkt

$$(14a) \quad \frac{1}{\alpha} \sqrt{\frac{\Delta \nu}{N}} = \frac{(Z-l)^2}{b^2},$$

d. h. man hätte den  $L$ -Term unmittelbar gefunden in der Form

$$(14b) \quad L = \sqrt{\frac{N \Delta \nu}{\alpha^2}}.$$

Im allgemeinen ist aber diese Näherung nicht ausreichend. Bei Berücksichtigung der höheren Korrektionsglieder ist es allerdings mißlich, daß die Zahlenkoeffizienten  $5/2$  und  $53/8$  derselben bereits unter Benutzung des Wertes  $b = 2$  erhalten sind. Da aber die fraglichen Glieder Korrektionsglieder sind und der Wert  $b = 2$  durch die Rechnung selbst mit großer Schärfe bestätigt werden wird, ist diese teilweise Vorwegnahme des Resultates erlaubt. Aus (14) folgt dann

$$(15) \quad \frac{1}{\alpha} \sqrt{\frac{\Delta \nu}{N}} = \frac{(Z-l)^2}{b^2} \left( 1 + \frac{5}{4} \alpha^2 \frac{(Z-l)^2}{b^2} + \frac{81}{32} \alpha^4 \frac{(Z-l)^4}{b^4} \right),$$

und weiter, durch Elimination von  $\alpha^2$  aus (14) und (15),

$$\frac{1}{\alpha} \sqrt{\frac{\Delta \nu}{N}} - \frac{5}{4} \frac{\Delta \nu}{N} = \frac{(Z-l)^2}{b^2} \left( 1 - \frac{19}{32} \alpha^4 \frac{(Z-l)^4}{b^4} \right).$$

Indem man das rechts verbleibende Korrektionsglied aus Gl. (14a) entnimmt, erhält man

$$(16) \quad \frac{(Z-l)^2}{b^2} = \left( \frac{1}{\alpha} \sqrt{\frac{\Delta\nu}{N}} - \frac{5}{4} \frac{\Delta\nu}{N} \right) \left( 1 + \frac{19}{32} \alpha^2 \frac{\Delta\nu}{N} \right).$$

Damit ist auch der Serienterm  $L$  gefunden; er ergibt sich nach (10) und (14) einschließlich der erforderlichen Relativitätskorrekturen zu

$$(17) \quad \frac{L}{N} = \frac{(Z-l)^2}{b^2} + \frac{1}{4} \frac{\Delta\nu}{N}.$$

Tabelle 7.

$Z$	$\frac{\Delta\nu}{N}$	$\frac{1}{\alpha} \sqrt{\frac{\Delta\nu}{N}}$	$\left( \frac{Z-l}{b} \right)^2$	$\frac{Z-l}{b}$	$\frac{L}{N}$
92 U	277,5	2289	1959	44,3	2014
90 Th	249,8	2171	1874	43,3	1924
83 Bi	169,2	1787	1584	39,8	1619
82 Pb	157,8	1726	1537	39,2	1570
81 Tl	151,1	1690	1508	38,8	1540
80 Hg	141,4	1635	1464	38,3	1494
79 Au	134,1	1591	1429	37,8	1458
78 Pt	124,8	1535	1384	37,2	1410
77 Ir	118,4	1496	1353	36,8	1379
76 Os	111,6	1451	1317	36,3	1341
74 W	97,8	1358	1240	35,2	1261
73 Ta	91,7	1316	1204	34,7	1224
71 Cp	80,2	1230	1133	33,7	1151
70 Ad	75,5	1194	1103	33,2	1120
68 Er	65,7	1114	1034	32,2	1048
67 Ho	62,5	1086	1010	31,8	1024
66 Dy	57,9	1045	975	31,2	987
65 Tb	53,7	1006	941	30,7	953
64 Gd	49,4	965	904	30,1	915
63 Eu	46,2	934	878	29,7	889
62 Sa	44,0	911	857	29,3	867
60 Nd	37,9	845	799	28,3	807
59 Pr	35,2	815	772	27,8	780
58 Ce	32,2	779	740	27,2	747
57 La	29,6	748	712	26,7	718
56 Ba	27,5	720	687	26,2	693
55 Cs	25,3	691	660	25,7	666
53 J	21,6	638	611	24,7	616
52 Te	20,0	614	589	24,3	594
51 Sb	18,2	586	563	23,7	568
50 Sn	16,7	561	540	23,2	544
49 In	15,2	536	517	22,7	521
48 Cd	14,1	516	498	22,3	502
47 Ag	12,8	491	475	21,8	478
46 Pd	11,6	468	453	21,3	456

Die Rechnung ist in Tab. 7 zusammengestellt. Die erste Reihe enthält die Werte von  $\Delta\nu/N$ , wie sie sich als arithmetisches

Mittel aus den Werten  $\beta - \alpha'$ ,  $\delta - \gamma$ ,  $\eta - \varepsilon$  in Tab. 3 ergeben (resp. als arithmetisches Mittel aus  $\beta - \alpha'$  und  $\delta - \gamma$ , wo  $\eta - \varepsilon$  nicht verfügbar ist). Die zweite Reihe stellt die Werte von

$$\frac{1}{\alpha} \sqrt{\frac{\Delta \nu}{N}}$$

zusammen, und zwar für  $\alpha^2 = 5,90 \cdot 10^{-5}$ , welchen Wert wir in II, § 12 als den mutmaßlich genauesten Wert unserer Feinstrukturkonstanten ermittelten. Aus der ersten und zweiten Reihe sind nach (16) in der dritten Reihe die Werte von  $(Z-l)^2/b^2$  berechnet; in der fünften Reihe ist der durch  $N$  dividierte  $L$ -Term nach (17) eingetragen.

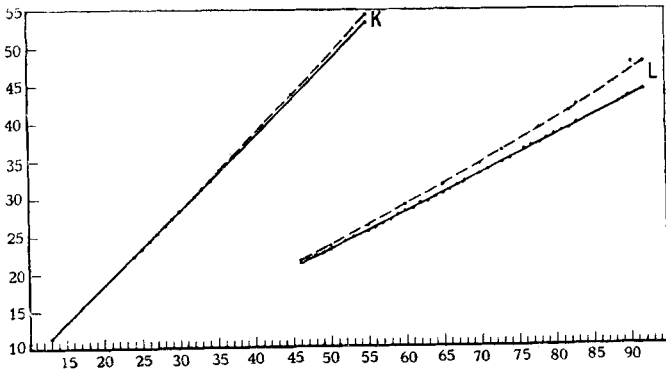


Fig. 5.

Die Werte von  $(Z-l)/b$  werden durch Fig. 5 veranschaulicht. Sie liegen mit größter Schärfe auf einer Geraden. Die Gerade ist so gezeichnet, daß etwa ebensoviel Punkte hart über, wie hart unter der Geraden liegen. In dem ganzen Intervall von  $Z = 46$  bis  $Z = 92$  ist nicht die Spur einer systematischen Krümmung zu bemerken. Hierin unterscheidet sich unsere Darstellung des Serienterms erheblich von der von Moseley eingeführten und von Siegbahn u. a. befolgten Darstellung der Wurzel aus der Schwingungszahl, welche, wie besonders von Friman betont, bei den meisten Linien nur in roher Näherung gerade verläuft. Auch unsere Darstellung würde krumm verlaufen, wenn wir die Relativitätskorrekturen nicht berücksichtigen würden. Nach Gleichung (14a) wäre in dieser Näherung  $(Z-l)/b$  direkt gleich den in unserer zweiten

Reihe von Tab. 7 stehenden Zahlen. Diese ungenügende Näherung ist in Fig. 5 ebenfalls verzeichnet, vgl. die obere Kurve, die deutlich eine nach unten konvexe Krümmung zeigt. Die Notwendigkeit auch der höheren Relativitätskorrekturen wird durch die verhältnismäßig starke Abweichung dieser Kurve von der zuerst gezeichneten Geraden deutlich gemacht.

Wichtiger als der geradlinige Verlauf ist indessen für uns die quantitative Lage der Geraden. Aus einer Figur größeren Maßstabes ergaben sich für den Endpunkt  $Z = 92$  und Anfangspunkt  $Z = 46$  als zugehörige Ordinaten der Geraden 44,25 und 21,25; daher

$$44,25 = \frac{92-l}{b}, \quad 21,25 = \frac{46-l}{b},$$

also

$$b = \frac{92 - 46}{44,25 - 21,25} = \frac{46}{23,00} = 2,000,$$

$$l = 92 - 2 \cdot 44,25 = 46 - 2 \cdot 21,25 = 3,5.$$

*Durch den Wert  $b = 2$  ist die Wasserstoffähnlichkeit des L-Terms zwangsläufig bewiesen. Alle vorangehenden Rechnungen und Schlüsse, die auf die Wasserstoffähnlichkeit des L-Terms aufgebaut waren, erhalten damit ein solides Fundament. Daß der Wert  $l = 3,5$  nicht ganzzahlig herauskommt, ist nach § 1, Nr. 8, überraschend. Wie dieses am Modell zu erklären ist, bleibt offen.*

Wir wollen uns über die Genauigkeit der gefundenen Werte  $b$  und  $l$  orientieren, und zwar zunächst in Abhängigkeit von dem gewählten Werte  $\alpha^2 = 5,30 \cdot 10^{-5}$ . Nach II, § 12, Gl. (53), beträgt die äußerste Unsicherheit bei der Wahl von  $\alpha$ :

$$\frac{\delta \alpha}{\alpha} = \frac{1}{2} \frac{\delta \alpha^2}{\alpha^2} = \pm 0,004.$$

Welchen Einfluß hat diese Unsicherheit auf die Berechnung von  $b$  und  $l$ ? Aus Gl. (16) folgt, wenn wir die kleine Korrektur mit  $\alpha^2$  vernachlässigen und  $\alpha$  bei festgehaltenen Beobachtungswerten  $\Delta \nu$  variieren:

$$\frac{2}{b} \frac{Z-l}{b} \left( \delta l + \frac{Z-l}{b} \delta b \right) = \frac{\delta \alpha}{\alpha^2} \sqrt{\frac{\Delta \nu}{N}}.$$



Wir rechnen z. B. mit  $Z = 92$  und  $Z = 46$  und entnehmen die zugehörigen Werte von

$$\frac{Z - l}{b}$$

und von

$$\frac{1}{\alpha} \sqrt{\frac{\Delta\nu}{N}}$$

aus Tab. 7. Dann ergibt sich

$$Z = 92 \dots \delta l + 44,3 \delta b = \frac{\delta \alpha}{\alpha} \cdot 51,7,$$

$$Z = 46 \dots \delta l + 21,3 \delta b = \frac{\delta \alpha}{\alpha} \cdot 22,0,$$

und hieraus

$$(18) \quad \delta b = \frac{\delta \alpha}{\alpha} \cdot 1,3 = \pm 0,005, \quad \delta l = - \frac{\delta \alpha}{\alpha} \cdot 5,4 = \mp 0,02.$$

*Der Wert von  $b$  ist also gegen eine Änderung von  $a$  nur sehr wenig empfindlich; selbst bei den recht weit gegriffenen Ungenauigkeitsgrenzen von  $a$  behält  $b$  merklich seinen ganzzahligen Wert 2 bei. Die Wasserstoffähnlichkeit des  $L$ -Terms ist also aufs beste gesichert. Empfindlicher ist die Konstante  $l$ . Indessen reicht die äußerste mögliche Unsicherheit  $\mp 0,02$  nicht hin, um den gefundenen Wert  $l = 3,5$  ganzzahlig zu machen. Die Nicht-Ganzzahligkeit der Kernladungscharakteristik  $l$  muß daher ebenfalls von hieraus als sicher angesehen werden.*

Andererseits kann man fragen, welchen Einfluß die in  $\Delta\nu$  vorhandenen Beobachtungsfehler auf  $b$  und  $l$  haben. Unsystematische Beobachtungsfehler werden offenbar durch die Konstruktion unserer Geraden von selbst eliminiert. Systematische Fehler, z. B. in der Gitterkonstante des Meßkristalles, würden dagegen die Gerade verschieben. Umgekehrt kann man vielleicht die Genauigkeit, mit der der Wert  $b = 2$  herauskommt, als Kriterium für das Fehlen systematischer Fehler ansehen.

Es wurde auch vergleichsweise versucht, den  $L$ -Term aus den  $K$ -Dubletts zu berechnen, d. h. aus den  $\Delta\nu$  der Linien  $K_\alpha$  und  $K'_\alpha$ . Da diese  $\Delta\nu$  nur verhältnismäßig ungenau bekannt sind, wird auch dem so gewonnenen  $L$ -Term nur eine geringe Genauigkeit zukommen. Es ergab sich, wenn man

$b = 2$  als gesichert auf diese Rechnung übertrug, für die Kernladungscharakteristik etwa  $l = 3,0$ . Natürlich müssen wir den früheren Wert  $l = 3,5$  als den genaueren bevorzugen.

§ 6. Isolierung des  $K$ -Terms mittels des  $L$ -Terms.

Nach dem Schema (5) in § 1 stellt sich die stärkste Linie  $K_\alpha$  der  $K$ -Serie so dar:

$$\nu = K - L .$$

Wir können also, nachdem wir den  $L$ -Term berechnet haben, auch den  $K$ -Term isolieren, nach der Formel

$$(19) \quad K = \nu + L .$$

Nach Gl. (4) in § 1 wäre ohne Rücksicht auf die Relativitätskorrektur zu setzen

$$\frac{K}{N} = \frac{(Z - k)^2}{a^2} ;$$

genauer ist nach § 2, wenn wir dort in Gl. (10) für  $L$  (Kreisbahn) ersetzen  $l$  durch  $k$  und  $2^2$  durch  $a^2$ :

$$(20) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{K}{N} = \\ \frac{(Z - k)^2}{a^2} \left( 1 + \frac{\alpha^2}{4} \frac{(Z - k)^2}{a^2} + \frac{\alpha^4}{8} \frac{(Z - k)^4}{a^4} + \frac{5\alpha^6}{64} \frac{(Z - k)^6}{a^6} \right) . \end{array} \right.$$

Bildet man hiernach

$$\frac{K}{N} - \frac{\alpha^2}{4} \left( \frac{K}{N} \right)^2 ,$$

so heben sich in der Differenz die Korrektionsglieder mit  $a^2$ ,  $a^4$ ,  $a^6$  gerade heraus, und man erhält genau

$$(21) \quad \frac{(Z - k)^2}{a^2} = \frac{K}{N} \left( 1 - \frac{\alpha^2}{4} \frac{K}{N} \right) .$$

Die Ausführung der Rechnung zeigt Tab. 8. Die erste Reihe enthält diejenigen Elemente  $Z = 55$  Cs bis  $Z = 24$  Cr, für welche Messungen der  $K_\alpha$ -Linie von Siegbahn vorliegen. Zur Ergänzung haben wir in der letzten Zeile hinzugefügt (als bisher bekannte weichste  $K_\alpha$ -Linie)  $Z = 13$  Al, von Moseley. Die zweite Reihe gibt die durch  $N$  dividierten gemessenen Schwingungszahlen der  $K_\alpha$ -Linie. Die dritte Reihe enthält den  $L$ -Term, und zwar für das betreffende  $Z$  berechnet nach (17);

Tabelle 8.

$Z$	$\frac{\nu}{N}$	$\frac{L}{N}$	$\frac{K}{N}$	$\left(\frac{Z-k}{a}\right)^2$	$\frac{Z-k}{a}$
55 Cs	2290,9	668,9	2959,8	2843,8	53,3
45 Rh	1482,6	433,1	1915,7	1867,1	43,2
41 Nb	1217,3	353,2	1570,5	1537,8	39,2
38 Sr	1046,8	298,8	1345,6	1321,6	36,4
37 Rb	988,9	281,6	1270,5	1249,1	35,3
35 Br	880,9	248,9	1129,8	1112,9	33,4
34 Se	825,9	233,3	1059,2	1044,3	32,3
33 As	779,3	218,2	997,5	984,3	31,4
32 Ge	725,4	203,6	929,0	917,6	30,3
30 Zn	636,3	176,0	812,3	803,5	28,4
29 Cu	592,4	162,9	755,3	747,7	27,4
28 Ni	551,6	150,4	702,0	695,5	26,4
27 Ko	511,9	138,4	650,3	644,7	25,4
26 Fe	472,9	126,8	599,7	594,9	24,4
25 Mn	435,6	115,8	551,4	547,4	23,4
24 Cr	399,2	105,3	504,5	501,1	22,4
13 Al	109,0	22,6	131,6	131,4	11,5

diese  $L$ -Werte sind also Extrapolationen der in Tab. 7 für höhere  $Z$  angegebenen  $L$ -Terme (nur für  $Z = 55$ , Cs hätten wir  $L$  direkt aus Tab. 7 entnehmen können). Die Extrapolation ist ganz unbedenklich, da die Genauigkeit unserer  $L$ -Geraden in Fig. 5, und daher auch die unseres  $L$ -Terms, außerordentlich groß ist. Die vierte Reihe stellt als Summe der beiden vorhergehenden Reihen nach (19) den  $K$ -Term dar. In der fünften Reihe ist nach Gl. (21) die Größe  $(Z-k)^2/a^2$  berechnet, in der sechsten  $(Z-k)/a$ .

Für die graphische Darstellung der letzteren Werte verweisen wir auf die frühere Fig. 5. Auch die Werte von  $(Z-k)/a$  liegen mit größter Schärfe auf einer Geraden.

Zum Vergleich ist in der anschließenden gestrichelten Kurve der Wert von  $\sqrt{K/N}$  aufgetragen. In der Abweichung dieser Kurve von der Geraden, die sich natürlich besonders bei höheren Werten von  $Z$  geltend macht, erkennen wir die Wichtigkeit der Relativitätskorrekturen in den Gleichungen (20) und (21). Noch viel weniger geradlinig würde natürlich die von Moseley eingeführte Darstellung von  $\sqrt{\nu}$  als Funktion von  $Z$  bei höheren Werten von  $Z$  verlaufen.

Die regelmäßige Zunahme der Zahlen in der letzten Reihe der Tab. 8 um je eine Einheit für jeden Zuwachs von  $Z$  um

eine Einheit, zeigt unmittelbar, daß  $a$  sehr genau gleich 1 ist. Als Wert von  $k$  ergibt sich im Durchschnitt der Differenzen von  $Z$  und  $(Z - k)/a$  (erste und letzte Reihe der Tab. 8)

$$k = 1,64.$$

Die Wasserstoffähnlichkeit des  $K$ -Terms, die wir in § 1 nach den allgemeinen Ergebnissen von Moseley voraussetzten, ist hiernach unabhängig und zwangsläufig bestätigt. Der Wert  $a = 1$  verbürgt insbesondere die Einfachheit des  $K$ -Terms.

Über die Genauigkeit der Werte von  $a$  und  $k$  orientiert eine Rechnung analog derjenigen vom Ende des vorigen Paragraphen. Nehmen wir die Schwingungszahl  $\nu$  der  $K_\alpha$ -Linie als genau richtig oder wenigstens nicht als systematisch unrichtig an (unsystematische Fehler würden sich bei unserer graphischen Darstellung ohnehin herausmitteln), so wird nach (19)

$$\delta K = \delta L.$$

Nach (21) und (17) ist aber, bei Vernachlässigung der Korrektionsglieder,

$$\begin{aligned} \frac{\delta K}{N} &= -\frac{2}{a} \frac{Z-k}{a} \left( \delta k + \frac{Z-k}{a} \delta a \right), \\ \frac{\delta L}{N} &= -\frac{2}{b} \frac{Z-l}{b} \left( \delta l + \frac{Z-l}{b} \delta b \right), \end{aligned}$$

also mit  $a = 1$ ,  $b = 2$

$$\delta k + \frac{Z-k}{a} \delta a = \frac{1}{4} \frac{Z-l}{Z-k} \left( \delta l + \frac{Z-l}{b} \delta b \right);$$

hieraus folgt mit der in (18) angegebenen äußersten Unsicherheit von  $\delta l$  und  $\delta b$

$$\text{für } Z = 55 \dots \delta k + 53,3 \delta a = \pm 0,027,$$

$$\text{für } Z = 24 \dots \delta k + 22,4 \delta a = \pm 0,007,$$

$$(22) \quad \delta a = \pm 0,0006, \quad \delta k = \mp 0,007.$$

Der Wert  $a = 1$  ist also außerordentlich sicher und wird durch einen Fehler in der Feinstrukturkonstanten nur wenig beeinflußt. Etwas empfindlicher ist der Wert  $k = 1,6$ . Der von Moseley angenommene Wert  $k = 1$  ist auszuschließen, es sei denn, daß die Beobachtungen durch systematische Fehler (z. B. in der Gitterkonstanten) entstellt sind.

§ 7. Berechnung der  $M$ -,  $N$ -,  $O$ -,  $P$ -Terme.

Nachdem wir den ersten Term der  $K$ - und  $L$ -Serie isoliert haben, können wir aus den Schwingungszahlen von  $K_\beta$ ,  $K_\gamma$  einerseits, von  $L_\alpha$ ,  $L_\beta$ , ... andererseits auch die zweiten Terme der  $K$ - und  $L$ -Serie berechnen. Wir bezeichnen dieselben in der Reihenfolge der abnehmenden Größe bzw. mit  $M$ ,  $N$ , ..., müssen dabei aber, je nach dem Ursprung aus der  $K$ - oder  $L$ -Serie,  $M_K$  von  $M_L$  usw. unterscheiden.  $M_K$  wäre der zweite Term von  $K_\beta$ , ebenso  $N_K$  der zweite Term von  $K_\gamma$ , dagegen  $M_L$  der zweite Term der weichsten  $L$ -Linie, d. i. der Siegbahn'schen Linie  $l$ , unserer  $L_\epsilon$ ; der zweite Term von  $L_\alpha$  wäre dementsprechend mit  $N_L$  usw. zu bezeichnen. *Es ist die Frage, ob diese verschiedenen Terme ebenso wie der  $K$ - und  $L$ -Term wasserstoffähnlich ausfallen und ob zwischen ihnen Beziehungen bestehen, wie sie nach dem Kombinationsprinzip erwartet werden können* und (vgl. § 1) tatsächlich vermutet worden sind. Wir werden zeigen, daß beide Fragen zu *verneinen* sind.

Wir beginnen mit dem zweiten Term  $M_K$  von  $K_\beta$ . Definitionsgemäß ist

$$M_K = K - \nu_\beta.$$

Denken wir uns diese Gleichung mit dem Rydbergschen  $N$  dividiert, so können wir das erste Glied rechts aus Tab. 8, das zweite Glied direkt aus den Messungen entnehmen. Dabei bevorzugen wir wieder die Messungen von Siegbahn und seinen Mitarbeitern vor denen von Moseley u. a. Bei der weiteren Verwertung von  $M$  werden wir uns darauf beschränken, im Sinne von § 1, Gl. (4), zu setzen:

$$(23) \quad \frac{M_K}{N} = \frac{(Z - m)^2}{c^2},$$

*ohne Hinzufügung von Relativitätskorrekturen.* In der Tat sind letztere nur bei wasserstoffähnlichen Termen theoretisch vorauszuberechnen; ihre Übertragung auf wasserstoffunähnliche Terme wäre wertlos.

Wir ziehen aus (23) die Wurzel und stellen diese in Fig. 6 zur Abszisse  $Z$  dar. Der Verlauf der Punkte ist geradlinig, aber *nicht wasserstoffähnlich*. Es ergibt sich nämlich

$$c = 2,78.$$

Wegen der Geradlinigkeit kann man mit <sup>\*</sup>ziemlicher Sicherheit zu größeren Werten von  $Z$  extrapolieren. Dies ist in Fig. 6 durch die punktierte Verlängerung angedeutet.

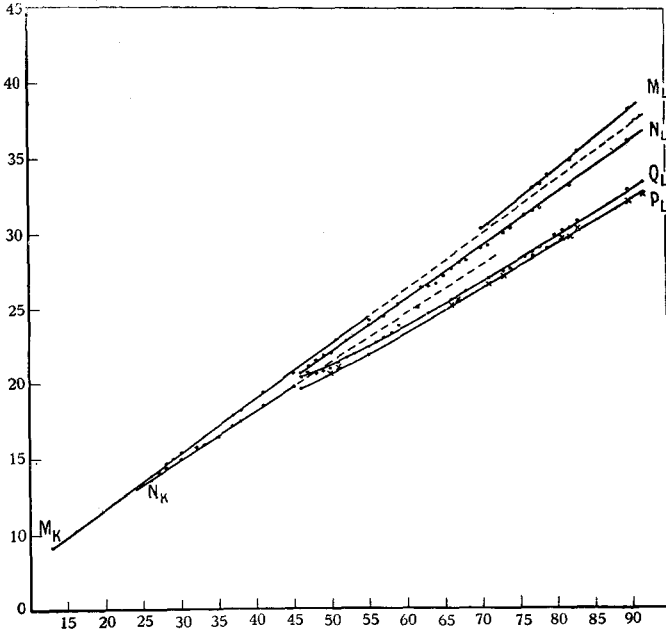


Fig. 6.

Ebenso läßt sich aus  $K_\gamma$  ein  $N$ -Term ermitteln, mittels der Gleichungen

$$N_K = K - n_\gamma, \quad \frac{N_K}{N} = \frac{(Z - n)^2}{d^2}.$$

Die Verbindungslinie der Punkte  $(Z - n)/d$  in Fig. 6 ist ebenfalls geradlinig und extrapolationsfähig; der Wert von  $d$  beträgt  $d = 3,09$  und dürfte ebenfalls *nicht als ganzzahlig* anzusprechen sein.

In gleicher Weise wird aus dem früheren  $L$ -Term und den Schwingungszahlen von  $L_\epsilon$  (bzw.  $l$ ),  $L_a$ ,  $L_\gamma$  und  $L_z$  der zweite Term dieser Linien berechnet, welcher nach obiger Verabredung zu bezeichnen ist mit

$$M_L, \quad N_L, \quad O_L, \quad P_L.$$

Z. B. ist

$$\begin{aligned} M_L &= L - v_\varepsilon, & N_L &= L - v_\alpha, \dots \\ \frac{M_L}{N} &= \frac{(Z - m)^2}{c^2}, & \frac{N_L}{N} &= \frac{(Z - n)^2}{d^2}, \dots \end{aligned}$$

Fig. 6 zeigt auch die graphische Darstellung der Wurzeln aus diesen vier Termen für solche Werte von  $Z$ , für die Siegbahn'sche Messungen vorliegen. Der  $M$ - und  $N$ -Term verläuft in unserer Darstellung geradlinig, der  $O$ - und  $P$ -Term ist am unteren Ende des Beobachtungsintervalles gekrümmt. *Keiner dieser Terme ist wasserstoffähnlich.* Höchstens könnte man den  $M$ -Term wegen seines halbzahligen Charakters in gewissem Sinne als *heliumähnlich* bezeichnen. Man entnimmt nämlich aus der Figur

$$c = 2,50, \quad d = 2,84, \quad e = 3,25, \quad f = 3,33.$$

Die Berechnung von  $e$  und  $f$  mußte dabei wegen des gekrümmten Verlaufes aus dem oberen merklich geradlinigen Teil der Kurve bzw. aus der an diesen Teil gelegten Tangente gewonnen werden und ist deshalb erheblich ungenauer wie die der übrigen Werte.

Die Figur zeigt ferner, daß die Verlängerung von  $M_K$  zwischen  $M_L$  und  $N_L$  und die Verlängerung von  $N_K$  zwischen  $N_L$  und  $O_L$  hindurchgeht. *Das heißt aber, daß wir keine der  $L$ -Linien nach dem Kombinationsprinzip aus den  $K$ -Linien ableiten können.* Wäre z. B., wie es Kossel vermutete (vgl. § 1, Nr. 6),

$$(24) \quad L_\alpha = K_\beta - K_\alpha,$$

so würde gelten

$$L - N_L = K - M_K - K + L,$$

also

$$N_L = M_K.$$

Das aber würde heißen: Es müßte in Fig. 6 die Verlängerung des  $M$ -Terms links mit dem  $N$ -Term rechts zusammenfallen, was nicht zutrifft. Oder man könnte erwarten, daß die weichste Linie der  $L$ -Serie, die  $l$ -Linie von Siegbahn, durch Kombination von  $K_\beta$  und  $K_\alpha$  entstände:

$$(24a) \quad L_\varepsilon = K_\beta - K_\alpha.$$

Dann aber müßte gelten

$$L - M_L = K - M_K - K + L, \quad M_L = M_K,$$

d. h. die Verlängerung des  $M$ -Terms links müßte in den  $M$ -Term rechts übergehen, was ebensowenig zutrifft. Man sieht gleichzeitig aus Fig. 6, daß auch die Kombination  $K_\gamma$  und  $K_\alpha$  keine  $L$ -Linie liefert.

Wir müssen uns also damit begnügen, die aus Fig. 6 (bzw. aus einer entsprechenden Figur größeren Maßstabes) zu entnehmenden Darstellungen der verschiedenen Terme in Tab. 9 rein empirisch zusammenzustellen. Die erste Reihe gibt die Bezeichnung des Terms, die zweite seine Größe nach Division mit  $N$  und zeigt also im Zähler die Kernladungscharakteristik, im Nenner die Abweichung von der Wasserstoffähnlichkeit. Die Nenner dürften recht sicher sein, außer bei dem  $O$ - und  $P$ -Term (wegen ihrer Nichtgeradlinigkeit in Fig. 6); die Kernladungskonstanten im Zähler sind viel ungenauer bekannt, wie schon beim  $K$ - und  $L$ -Term hervorgehoben. Insbesondere wird man die negativen Kernladungscharakteristiken, die modellmäßig kaum zu verstehen sind, in Zweifel ziehen dürfen (vgl. die Terme  $N_K$ ,  $O_L$ ,  $P_L$ ). Die Darstellung des  $K$ - und  $L$ -Terms in der Tabelle ist unvollständig, da hier die Relativitätskorrekturen verschiedener Ordnung unterdrückt wurden, die beim  $K$ - und  $L$ -Term gesichert und wesentlich sind. Die letzte Reihe der Tabelle endlich enthält Bemerkungen über den Ursprung und die Art der Isolierung des betreffenden Termes.

Tabelle 9.

$K$	$\frac{(Z - 1,6)^2}{1^2}$	Aus $K_\alpha$ und dem $K$ -Term.
$L$	$\frac{(Z - 3,5)^2}{2^2}$	Aus dem $L$ -Dublett.
$M_K$	$\frac{(Z - 1,4)^2}{2,78^2}$	Aus $K_\beta$ und dem $K$ -Term.
$N_K$	$\frac{(Z + 0,7)^2}{3,09^2}$	Aus $K_\gamma$ und dem $K$ -Term.
$M_L$	$\frac{(Z - 7,0)^2}{2,50^2}$	Aus $L_\varepsilon = l$ und dem $L$ -Term.
$N_L$	$\frac{(Z - 1,7)^2}{2,84^2}$	Aus $L_\alpha$ und dem $L$ -Term.
$O_L$	$\frac{(Z + 1,2)^2}{3,25^2}$	Aus $L_\gamma$ und dem $L$ -Term.
$P_L$	$\frac{(Z + 0,6)^2}{3,33^2}$	Aus $L_\zeta$ und dem $L$ -Term.



Fragen wir uns nun, was durch diese Formeln geleistet wird. Wir können sagen: Durch die fünf  $L$ -Terme  $L$ ,  $M_L$ ,  $N_L$ ,  $O_L$ ,  $P_L$  werden die in Tab. 2 aufgeführten acht  $L$ -Linien  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\varepsilon$ ,  $\eta$ ,  $\zeta$ ,  $\vartheta$  nach dem dort gegebenen Schema für das ganze Beobachtungsgebiet genau wiedergegeben. In der Tat sind ja die Terme  $M_L$ ,  $N_L$ ,  $O_L$ ,  $P_L$  so bestimmt, daß die Linien  $\varepsilon$ ,  $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\zeta$  richtig herauskommen; außerdem ist der  $L$ -Term so berechnet, daß er zusammen mit dem  $L'$ -Term die Dublettendifferenz richtig wiedergibt, womit auch die richtige Schwingungszahl der Linien  $\eta$ ,  $\beta$ ,  $\delta$ ,  $\vartheta$  gewährleistet ist. Andererseits ist durch die Wahl von  $K$ ,  $M_K$ ,  $N_K$  dafür gesorgt, daß die drei Linien  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  der  $K$ -Serie richtig dargestellt werden, wobei dann auch der Satellit  $K'_\alpha$  wegen der Natur des  $L$ -Terms die richtige Lage erhält. Die Genauigkeit der Wiedergabe ist vollständig in dem Maße, als die Beobachtungspunkte in unseren Figuren genau auf den betreffenden Geraden liegen. Abgesehen von den unteren gekrümmten Teilen der Linien für  $O_L$  und  $P_L$  ist also kein systematischer Fehler in unserer Darstellung enthalten, und die unsystematischen Fehler halten sich etwa innerhalb der Beobachtungsgenauigkeit. Da es sich bei den dargestellten Linien um eine sehr große Zahl von Einzelmessungen handelt, und da andererseits in der vorangehenden Tabelle nur wenige empirische Parameter — die Kernladungen und die nicht-ganzzahligen Nenner — vorkommen, so ist der Ertrag jedenfalls bemerkenswert.

Wir wollen andererseits betonen, was unsere Darstellung nicht geleistet hat: die formelmäßige Wiedergabe der beiden  $A$ -Dubletts  $\nu\varphi$ ,  $\chi\psi$  und des Satelliten  $\alpha'$  von  $L_\alpha$ . Bei dem  $A$ -Term liegt die Schwierigkeit darin, daß sein Dublett nicht wasserstoffähnlich sein kann; es müßte sonst im wesentlichen, d. h. bis auf eine etwa modifizierte Kernladung, mit dem  $L$ -Dublett übereinstimmen. Wir kennen daher bis auf weiteres keine rationale Berechnung des  $A$ -Dubletts, und keine Möglichkeit, mittels des  $A$ -Dubletts den  $A$ -Term zu isolieren. Infolgedessen können wir die Linien  $\nu\varphi$ ,  $\chi\psi$  einstweilen nicht in Terme zerlegen. Umgekehrt war bei den Linien der eigentlichen  $L$ -Serie die Wasserstoffähnlichkeit des  $L$ -Dubletts derjenige Punkt, an dem wir den Hebel zur Gewinnung der einzelnen Terme einsetzen konnten.

Ähnlich liegt die Sache bei dem Satelliten  $\alpha'$ . Auch dieser war nicht wasserstoffähnlich (vgl. den Anfang von § 4) und kann es nach dem nicht-ganzzahligen Nenner des  $N$ -Terms auch nicht sein.

Immerhin läßt sich eine Bemerkung auch über die nicht-wasserstoffähnlichen Terme im Anschluß an Fig. 2 machen. Nach dieser war die Wellenlängendifferenz  $\Delta\lambda$  für die Linienpaare  $\nu\varphi$ ,  $\chi\psi$  sowie für  $\alpha\alpha'$  konstant (unabhängig von  $Z$ ). Denken wir uns nun den  $A$ -Term, nach Analogie des  $L$ -Terms aber mit nicht-ganzzahligem Nenner und abgeänderter Kernladung, dargestellt durch

$$A = N \frac{(Z-l)^2}{b^2}$$

und den  $A'$ -Term durch

$$A' = N \frac{(Z-l)^2}{(b-\Delta b)^2},$$

so wird, bis auf höhere Potenzen von  $\Delta b$ ,

$$(25) \quad \Delta A = A' - A = 2N \frac{(Z-l)^2}{b^3} \Delta b.$$

Die Wellenlängen  $\lambda$ ,  $\lambda'$  der beiden Linien, die das  $A$ -Dublett bilden, können wir näherungsweise, wenn wir die Kernladung im zweiten und ersten Term als gleich annehmen, proportional mit  $(Z-l)^{-2}$  ansetzen. Wegen der Konstanz von  $\Delta\lambda$  wird also

$$(26) \quad \Delta\lambda = \frac{\lambda\lambda'}{\lambda\lambda'} \text{ proportional } (Z-l)^4.$$

Durch Vergleich von (25) und (26) schließt man:

$$\Delta b \text{ proportional } (Z-l)^2,$$

oder angenähert, da  $l \ll Z$  ist:

$$\Delta b \text{ proportional } Z^2.$$

Dies erinnert an eine bekannte Regel aus dem Gebiete der sichtbaren Spektren: die in Schwingungszahlen gemessenen Dublettabstände nehmen bei verwandten Elementen mit dem Quadrate des Atomgewichtes oder, wie man heutzutage lieber sagen wird, mit dem Quadrate der Atomzahl  $Z$  zu. Die Dublettabstände sichtbarer Spektren können andererseits eben-

falls durch Gl. (25) dargestellt werden, nur daß hier  $Z-l$  durchweg den gleichen Wert 1 hat. Die besagte Regel verlangt also auch hier angenähert:

$$\Delta b \text{ proportional } Z^2 .$$

§ 8. Zweifel am Kombinationsprinzip. Die Siegbahnsche  $M$ -Serie und die Wagnerschen Absorptionsgrenzen.

Im vorigen Paragraphen ergab sich wider Erwarten, daß die zweiten, nicht-wasserstoffähnlichen Terme der  $K$ - und  $L$ -Serie nichts miteinander zu tun haben oder, anders ausgedrückt, daß das Kombinationsprinzip nicht dazu dienen kann, um aus den Linien der  $K$ -Serie solche der  $L$ -Serie abzuleiten [vgl. Gl. (24) und (24a)]. Das gleiche negative Resultat ergibt sich bezüglich der von Siegbahn<sup>1)</sup> gemessenen  $M$ -Serie der Schwermetalle und ihres Verhältnisses zur  $L$ -Serie: *Es ist nicht möglich, insbesondere die beiden stärksten Linien  $M_\alpha$ ,  $M_\beta$  der  $M$ -Serie durch Kombination irgend welcher  $L$ -Linien zu erhalten.*

Dieses Ergebnis ist hier um so überzeugender, als es *ohne jede Extrapolation* zustande kommt, auf Grund von Messungen *derselben Beobachter an demselben Material*. Auch liegt die Fehlergrenze der Beobachtung weit unterhalb der Differenzen zwischen Rechnung und Messung.

Zum Beweise betrachte man Tab. 10: Die ersten vier Reihen geben die Werte von  $\nu/N$  nach den Siegbahnschen Messungen für die am Kopf stehende Siegbahnsche Linienbezeichnung *in der  $M$ -Serie* ( $\alpha$ ,  $\beta$  stark, alle übrigen Linien teils nicht, teils nur schwach vorhanden). Die letzten drei Reihen enthalten alle Differenzen von  $\nu/N$ , die sich *aus Linien der  $L$ -Serie mit gemeinsamem ersten Term* bilden lassen und die ihrer Größe nach in den Bereich der  $M$ -Serie hineinpassen könnten.

Am nächsten liegt es, die beiden starken Linien der  $L$ -Serie  $\gamma$  und  $a$  zu kombinieren. Wir wissen aber aus § 3, daß die charakteristische Dublettdifferenz  $\Delta \nu_L$  nicht zwischen

1) M. Siegbahn, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 1916. p. 278.

Tabelle 10.

	$\alpha$	$\beta$	$\gamma_1$ $\gamma_2$	$\delta_1$ $\delta_2$ ( $\epsilon$ )	$\alpha' - \epsilon$ $\gamma - \epsilon$	$\gamma - \alpha'$ $\zeta - \alpha'$	$\chi - \nu =$ $\psi - \varphi$
92 Ur	233,5	245,3	— 262,0	271,0 274,2 —	133,6 350,7	217,1 269,1	311,3
90 Th	220,2	231,2	239,1 247,9	— —	124,6 327,7	203,1 248,1	—
83 Bi	178,2	185,9	192,9 —	199,8 201,1 (204,7)	98,5 263,4	164,9 197,0	220,9
82 Pb	171,9	178,8	— —	194,2 —	92,4 251,1	158,7 185,2	212,9
81 Tl	166,4	173,5	— —	188,9 (192,6)	92,1 247,9	155,8 182,8	205,3
79 Au	156,2	162,1	170,5 172,6	177,1 178,6 —	84,8 230,3	145,5 170,3	192,5

$\alpha$  und  $\beta$ , sondern zwischen  $\alpha'$  und  $\beta$  gemessen wird, daß also nicht  $\alpha$ , sondern  $\alpha'$  mit  $\gamma$  den ersten Term,  $L$ , gemein hat, entsprechend den Formeln in § 7:

$$\gamma = L - O, \quad \alpha' = L - N.$$

In der Differenz hebt sich der  $L$ -Term heraus und wir erhalten

$$\gamma - \alpha' = N - O.$$

*Diese Kombinationslinie ist, nach Ausweis unserer Tabelle, nicht unter den Linien der Siegbahnschen M-Serie enthalten; sie ist bei allen Elementen weicher als die weichste M-Linie. (Hätten wir  $\alpha$  statt  $\alpha'$  genommen, so hätten wir eine noch weichere Linie erhalten.)*

*Noch weicher fällt die Kombinationslinie  $\alpha' - \epsilon$  aus. Ihre Darstellung ergibt sich aus  $\alpha' = L - N$ ,  $\epsilon = L - M$  zu  $\alpha' - \epsilon = M - N$ . Dagegen ist die Kombinationslinie*

$$\gamma - \epsilon = M - O$$

*durchweg härter als die härteste der Siegbahnschen M-Linien.*

Lediglich die Kombinationslinie

$$\zeta \rightarrow \alpha' = M - P$$

stimmt anscheinend gut mit einer der schwächeren Linien von Siegbahn überein. Doch könnte dieses vereinzelt Zusammenfallen auch ein Zufall sein. Die übrigen Linien der eigentlichen  $L$ -Serie mit gleichem ersten Term  $L'$  können keine neuen Kombinationen liefern, wegen der Gleichheit der  $L$ -Dublette. Z. B. ist

$$\delta - \beta = \gamma - \alpha' \text{ usw.}$$

Wir haben schließlich noch in der letzten Reihe der Tab. 10 zwei Linien kombiniert mit gleichem ersten  $A$ - bzw.  $A'$ -Term. Die (unter sich natürlich wiederum gleichen) Kombinationen  $\chi - \nu$  und  $\psi - \varphi$  erweisen sich aber als *härter wie die härtesten  $M$ -Linien*.

Wir müssen also feststellen, *daß das Kombinationsprinzip bei Röntgenspektren gerade an der Stelle, wo es am genauesten nachgeprüft werden könnte, versagt*.

Dies führt uns zurück zu den früheren Bemerkungen über die Bohrsche Frequenzbedingung in I, § 3. Im Gegensatz zu der Quantelung der Elektronenbahnen, die wir als experimentell und theoretisch gesichert ansehen, konnten wir den ganz andersartigen Quantenansatz in der Bohrschen Frequenzbedingung nicht als endgültig hinnehmen. Dieser Quantenansatz ist aber identisch mit dem Kombinationsprinzip. Sollte vielleicht auch im sichtbaren Gebiete das Kombinationsprinzip keine unbedingte Gültigkeit haben, im besonderen nicht für nicht-wasserstoffähnliche Terme? Führt man etwa nur solche Fälle als Bestätigungen des Kombinationsprinzipes an, wo die beobachteten Kombinationslinien genau mit den berechneten übereinstimmen, während man alle Fälle der Unstimmigkeit nicht mit dem Kombinationsprinzip in Verbindung bringt? Jedenfalls wird, wie H. Koenen in seinem Buch „Das Leuchten der Gase und Dämpfe“, §§ 67 ff. ausführt, von allen denkbaren Kombinationslinien nur ein kleiner Teil wirklich beobachtet.

Wir wenden uns schließlich zu einem Vergleich der von E. Wagner<sup>1)</sup> gemessenen *Absorptionsgrenzen* der Elemente

1) E. Wagner, Münchener Sitzungsberichte 1914. p. 329; 1915. p. 31; Ann. d. Phys. 46. p. 868. 1915.

in der  $K$ - und  $L$ -Serie mit den zugehörigen  $K$ - und  $L$ -Termen.

Auf die  $K$ -Absorptionsgrenzen bezieht sich Tab. 11. Die erste Reihe enthält die von Wagner gemessenen Wellenlängen  $\lambda_A$ , die zweite die mit  $N$  dividierten Schwingungszahlen unter der Rubrik  $\nu_A/N$ . Die dritte Reihe gibt den  $K$ -Term aus Tab. 8; wo derselbe nicht direkt aus den Messungen ermittelt ist, konnte er leicht und sicher nach Gl. (21) berechnet werden.

Tabelle 11.

	$\lambda_A$	$\frac{\nu_A}{N}$	$\frac{K}{N}$	$\frac{K}{N} - \frac{\nu_A}{N}$
$Z = 60$ Nd	0,282	3235	3560	325
= 58 Ce	0,298	3060	3330	270
= 56 Ba	0,331	2760	3080	320
= 53 J	0,369	2475	2750	275
= 52 Te	0,383	2380	2640	260
= 51 Sb	0,405	2250	2530	280
= 50 Sn	0,425	2145	2430	285
= 48 Cd	0,468	1948	2230	282
= 47 Ag	0,490	1861	2120	259
= 46 Pd	0,513	1777	2030	253
= 35 Br	0,926	985	1130	145
= 29 Cu	1,386	658	755	97
= 28 Ni	1,502	607	702	95
= 26 Fe	1,759	518	600	82

Die Differenz in der letzten Reihe ist zweifellos reell und zeigt einen systematischen Gang (bei etwas übertriebener Genauigkeit der Rechnung). *In der  $K$ -Serie fällt also  $K$ -Term und Absorptionsgrenze sicher nicht zusammen.*

In der  $L$ -Serie sind Absorptionsgrenzen von Wagner nur für Pt und Au gemessen. Sehr bemerkenswert ist dabei, daß es zwei  $L$ -Absorptionsgrenzen gibt und daß ihre Schwingungsdifferenz übereinstimmt mit der Schwingungsdifferenz des betreffenden  $L$ -Dubletts, wie Wagner hervorhebt. *Die Zugehörigkeit der Absorptionsgrenzen zur  $L$ -Serie und ihre Bedingtheit durch den  $L$ -Term steht also außer Zweifel; trotzdem findet auch hier keine numerische Gleichheit zwischen Absorptionsgrenze und  $L$ -Term statt.* In Tab. 12 bedeutet  $A$  die erste

(weichere) Absorptionsgrenze; die zweite (härtere)  $A'$  kann nach der Beziehung

$$\nu_{A'} - \nu_A = L' - L = \Delta \nu_L$$

daraus berechnet werden.

Tabelle 12.

	$\lambda_A$	$\frac{\nu_A}{N}$	$\frac{L}{N}$	$\frac{L}{N} - \frac{\nu_A}{N}$
$Z = 79$ Au	1,042	875	1458	583
= 78 Pt	1,072	850	1410	560

Der Unterschied zwischen Term- und Absorptionsgrenze ist hier, absolut und prozentisch, noch viel größer als bei der  $K$ -Serie.

Wie auch Hr. Kossel gefunden hat und an anderer Stelle auseinandersetzen wird, erklärt sich dieser Unterschied modellmäßig folgendermaßen:

Nur in den innersten Teilen des Atoms, in denen sich die  $K$ - und  $L$ -Bahnen abspielen, herrscht das Coulombsche Feld der effektiven Kernladung  $E$ ; nach außen hin wird dasselbe abgeschirmt durch die peripheren Elektronen des Atoms, die wir uns grob alle auf einer Kugel vom Radius  $R$  angeordnet denken wollen. Es ist bequem,  $R$  formal auszudrücken durch die Ordnung  $x$  desjenigen Bohrschen Kreises, der den gleichen Radius  $R$  besitzt (wobei, da der Zusammenhang nur ein formaler ist,  $x$  nicht ganzzahlig zu sein braucht):

$$(27) \quad R = \frac{e^2 x^2}{2 c h N E}.$$

Der  $K$ - bzw.  $L$ -Term mißt die Arbeit, die erforderlich wäre, um ein Elektron aus der  $K$ - bzw.  $L$ -Bahn ins Unendliche zu entfernen, vorausgesetzt, daß das Coulombsche Feld sich bis ins Unendliche erstrecken würde:

$$(28) \quad \frac{K}{N} = \frac{(Z - k)^2}{1^2}, \quad \frac{L}{N} = \frac{(Z - l)^2}{2^2}.$$

Die wirkliche Abtrennungsarbeit, die durch die Absorptionsgrenzen  $\nu_A$  gemessen wird, bedeutet aber die Arbeit, die

gegen das wirkliche Feld zu leisten ist, wobei das Elektron aus der  $K$ - bzw.  $L$ -Region nur bis jenseits der Kugel vom Radius  $R$  zu entfernen ist:

$$(29) \quad \begin{cases} \frac{\nu_{AK}}{N} = (Z - k)^2 \left( \frac{1}{1^2} - \frac{1}{x^2} \right), \\ \frac{\nu_{AL}}{N} = (Z - l)^2 \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{x^2} \right). \end{cases}$$

Aus (28) und (29) erklärt sich der in Tab. 11 und 12 gefundene Unterschied zwischen Term und Absorptionsgrenze, insbesondere auch der prozentisch größere Unterschied bei der  $L$ -Serie wie bei der  $K$ -Serie:

$$(30) \quad \begin{cases} \frac{K}{N} - \frac{\nu_{AK}}{N} = \frac{(Z - k)^2}{x^2} = \frac{1}{x^2} \frac{K}{N}, \\ \frac{L}{N} - \frac{\nu_{AL}}{N} = \frac{(Z - l)^2}{x^2} = \frac{4}{x^2} \frac{L}{N}. \end{cases}$$

Gleichzeitig läßt sich  $x$  und  $R$  aus diesem Unterschied berechnen. Man findet aus (30) und (27) unter Ausschluß der (nach E. Wagner weniger guten) Messungen zwischen  $Z = 50$  und  $Z = 60$ :

Tabelle 13.

$Z = 26$ Fe	28 Ni	29 Cu	35 Br	46 Pd	47 Ag
$x = 2,71$	2,72	2,78	2,79	2,87	2,88
$R \cdot 10^8 = 0,16$	0,15	0,15	0,12	0,10	0,10

$Z = 48$ Cd	78 Pt	79 Au
$x = 2,89$	3,17	3,17
$R \cdot 10^8 = 0,09$	0,07	0,07

Trägt man  $x^2$  zur Abszisse  $Z$  auf, so liegen die erhaltenen Punkte merklich auf einer Geraden:

$$x^2 = AZ + B, \quad A = 1/20, \quad B = 6,$$

und zwar die  $K$ -Punkte auf derselben Geraden wie die  $L$ -Punkte.



Hieran schließen sich einige Bemerkungen, die für die Auffassung des Atommodelles wichtig sind.

1. Da  $x$  die Ausdehnung des ungestörten Coulombschen Feldes mißt, und da  $x > 2$  gefunden wurde, liegt die  $K$ - und  $L$ -Region, für die die Bohrsche Ordnungszahl  $x$  gleich 1 oder 2 ist, noch ganz innerhalb des Coulombschen Feldes; *diese Terme sind daher wasserstoffähnlich.*

2. Der nächsthöhere wasserstoffähnliche Term, der der Bohrschen Ordnungszahl 3 entsprechen würde, würde bereits mit unserer Elektronenkugel kollidieren; *die wirklichen M-, N-, O-, P-Terme sind daher wasserstoffunähnlich.*

3. Der Radius  $R$  unserer Elektronenkugel ist von der Größenordnung  $10^{-8}$  des Atomradius. Genauer gesagt ist jener kleiner als dieser, da dieser die äußere Grenze der peripheren Elektronenwolke bzw. ihrer Wirkungen darstellt, jener dagegen ihrer mittleren Lage entspricht.

4. Daß  $R$  mit zunehmendem Atomgewicht ein wenig abnimmt, erklärt sich aus der zunehmenden Anziehung der Kernladung. *Von dem periodischen Verhalten des äußeren Atomradius ist bei unserem inneren oder „mittleren“ Radius  $R$  noch nichts zu bemerken.*

5. Zwischen den sichtbaren Spektren und den Röntgenspektren besteht der allgemeine Unterschied, *daß jene außerhalb der Elektronenwolke, diese innerhalb derselben erzeugt werden.* Dabei sind beide um so wasserstoffähnlicher, je weiter der Ort ihrer Erzeugung von der Elektronenwolke abliegt. Deshalb bleibt bei den sichtbaren Spektren das Seriengesetz *bis zu beliebig hohen Seriennummern* gültig und sein Ausdruck wird um so einfacher, je höher die Seriennummer. Dagegen gelten bei den Röntgenspektren einfache Gesetze *nur für die niedrigsten Zahlen 1 und 2 (K und L)*; für die höheren wird das Seriengesetz komplizierter in dem Maße wie die Bahn des betreffenden Termes in die Elektronenwolke hineingreift.

6. *Bei den sichtbaren Spektren ist der Serienterm* (als Seriennummer  $\infty$ ) *zugleich die Emissionsgrenze in der betreffenden Serie.* Ein Analogon zu den charakteristischen *Absorptionsgrenzen* der Röntgenstrahlen fehlt hier. *Bei den Röntgenspektren*

ist der Serienterm von der Grenze der Emission verschieden, weil die höheren Emissionslinien nicht in dem einfachen Coulomb-schen Felde der Kernladung erzeugt werden, das den  $K$ - und  $L$ -Term bestimmt. Dagegen fällt hier, soweit man bisher beurteilen kann, die Grenze der Emissionslinien in jeder Serie mit der zugehörigen Absorptionsgrenze zusammen, entsprechend der wiederholt geäußerten Meinung von Wagner und Kossel.

Aus alledem ergibt sich die grundsätzliche Bedeutung der Absorptionsmessungen für die Auffassung des Strahlungsvorganges und für den Ausbau des Bohrschen Modelles.

---

Der Haupterfolg unserer Theorie in ihrer Anwendung auf Röntgenspektren bleibt die Zurückführung des  $L$ -Dubletts auf das Wasserstoffdublett und die Möglichkeit, von hier aus den  $L$ -Term voraussetzungslos zu isolieren. Ein wichtiges und sicheres empirisches Resultat, wenn auch kein unmittelbarer Ausfluß unserer Theorie, war sodann die Entwirrung der  $L$ -Serie durch die  $L$ - und  $A$ -Dubletts. An die Isolierung des  $L$ -Terms schloß sich die des  $K$ -,  $M$ -,  $N$ -,  $O$ -,  $P$ -Termes an. Daß sich hierbei der  $K$ - und  $L$ -Term, aber nicht die folgenden  $M$ -,  $N$ -, . . .-Terme als wasserstoffähnlich ergeben, ist sehr befriedigend und weist darauf hin, daß in den mehr peripheren Teilen des Atoms, dem Ort, an dem sich die Vorgänge der  $M$ -,  $N$ -, . . .-Terme abspielen, die Verhältnisse weniger einfach liegen wie in den mehr zentralen Teilen, wo die  $K$ - und  $L$ -Bahnen verlaufen. Wenig befriedigend sind die gebrochenen und zum Teil negativen Kernladungscharakteristiken, zu denen unsere Rechnung führt; daß sich dabei insbesondere bei dem  $K$ - und  $L$ -Term die betreffenden Zahlen  $k$  und  $l$  als vollständig unabhängig von der Ordnungszahl  $Z$  ergeben (und zwar bis herab zu den kleinsten Werten von  $Z$ , für welche noch Beobachtungen vorliegen), ist wiederum bedeutungsvoll für das Modell: man wird hieraus schließen dürfen, daß der innere Aufbau der Atome für alle  $Z$  oberhalb einer gewissen Grenze im wesentlichen der gleiche ist. Bemerkenswert ist auch, daß sich bisher im Gebiete der Röntgenspektren noch keine Andeutung des „periodischen“ Systems der Elemente gezeigt

hat. Offenbar sind nur die äußeren Teile des Atoms, in denen sich die optischen und chemischen Vorgänge abspielen, periodisch geartet; die inneren Teile, in denen diejenigen Elektronenbewegungen verlaufen, die zur Emission und Absorption von Röntgenstrahlen Anlaß geben, sind dagegen völlig einheitlich und linear-fortschreitend durch die Ordnungszahl des Elementes bestimmt.

(Eingegangen 5. Juli 1916.)

---