





Biblioteka Politechniki Krakowskiej



10000301652







# ENCYKLOPÄDIE DER MATHEMATISCHEN WISSENSCHAFTEN MIT EINSCHLUSS IHRER ANWENDUNGEN.

HERAUSGEGEBEN

IM AUFTRAGE DER AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN ZU  
BERLIN, GÖTTINGEN, HEIDELBERG, LEIPZIG, MÜNCHEN UND WIEN  
SOWIE UNTER MITWIRKUNG ZAHLEICHER FACHGENOSSEN.

IN SECHS BÄNDEN.

- BAND I: ARITHMETIK UND ALGEBRA, IN 2 TEILEN . . . . . } RED. VON W. FR. MEYER IN KÖNIGSBERG  
 — II: ANALYSIS, IN 3 TEILEN . . . . . } H. BURKHARDT † (1896–1914), W. WIRTINGER  
 (1905–1912) IN WIEN, R. FRICKE IN BRAUN-  
 SCHWEIG UND E. HILB IN WÜRZBURG.  
 — III: GEOMETRIE, IN 3 TEILEN . . . . . } W. FR. MEYER IN KÖNIGSBERG UND  
 H. MOHRMANN IN BASEL.  
 — IV: MECHANIK, IN 4 TEILBÄNDEN. } F. KLEIN † (1896–1925) UND C. H. MÜLLER  
 IN HANNOVER.  
 — V: PHYSIK, IN 3 TEILEN . . . . . } A. SOMMERFELD IN MÜNCHEN.  
 — VI, 1: GEODÄSIE UND GEOPHYSIK } PH. FURTWÄNGLER IN WIEN UND  
 E. WIECHERT (1899–1905) IN GÖTTINGEN  
 — VI, 2: ASTRONOMIE, IN 2 TEILBÄNDEN } K. SCHWARZSCHILD † (1904–1916) UND  
 S. OPPENHEIM IN WIEN.

BAND V 3. HEFT 5.

© RUNGE IN GÖTTINGEN, V 26: DIE SERIEGESETZE IN DEN SPEKTREN DER ELEMENTE . . . S. 783  
 A. KRATZER IN MÜNSTER I. W., V 27: DIE GESETZMÄSSIGKEITEN IN DEN BANDENSPEKTREN . S. 821

AUSGEGEBEN AM 15. DEZEMBER 1925.



132873

VERLAG UND DRUCK VON B. G. TEUBNER IN LEIPZIG 1925.

Sisher erschienen: Bd. I (vollständig); Bd. II<sub>1</sub> (vollständig); Bd. II<sub>2</sub> (vollständig); Bd. II<sub>3</sub>  
 (vollständig); Bd. II<sub>3</sub><sub>II</sub>, Heft 6–8; Bd. III<sub>1</sub> (vollständig); Bd. III<sub>1</sub><sub>II</sub>, Heft 5–9; Bd. III<sub>2</sub>  
 (vollständig); Bd. III<sub>2</sub><sub>II</sub>, Heft 7–8; Bd. III<sub>3</sub>, Heft 1–6; Bd. IV<sub>1</sub> (vollständig); Bd. IV<sub>1</sub><sub>II</sub>,  
 Heft 1–3; Bd. IV<sub>2</sub> (vollständig); Bd. IV<sub>2</sub><sub>II</sub> (vollständig); Bd. V<sub>1</sub> (vollständig); Bd. V<sub>2</sub> (voll-  
 ständig); Bd. V<sub>3</sub>, Heft 1–5; Bd. VI<sub>1A</sub> (vollständig); Bd. VI<sub>1B</sub> (vollständig); Bd. VI<sub>2A</sub> (vollständig);  
 Bd. VI<sub>2B</sub>, Heft 1.



Aufgabe der Encyclopädie ist es, in knapper, zu rascher Orientierung geeigneter Form, aber mit möglicher Vollständigkeit eine Gesamtdarstellung der mathematischen Wissenschaften nach ihrem gegenwärtigen Inhalt an gesicherten Resultaten zu geben und zugleich durch sorgfältige Literaturangaben die geschichtliche Entwicklung der mathematischen Methoden seit dem Beginn des 19. Jahrhunderts nachzuweisen. Sie beschränkt sich dabei nicht auf die sogenannte reine Mathematik, sondern berücksichtigt auch ausgiebig die Anwendungen auf Mechanik und Physik, Astronomie und Geodäsie, die verschiedenen Zweige der Technik und andere Gebiete, und zwar in dem Sinne, daß sie einerseits den Mathematiker orientiert, welche Fragen die Anwendungen an ihn stellen, andererseits den Astronomen, Physiker, Techniker darüber orientiert, welche Antwort die Mathematik auf diese Fragen gibt. In 6 Bänden werden die einzelnen Gebiete in einer Reihe sachlich angeordneter Artikel behandelt; jeder Band soll ein anfürliches alphabetisches Register enthalten. Auf die Ausführung von Beweisen der mitgeteilten Sätze muß natürlich verzichtet werden. — Die Ansprüche an die Vorkenntnisse der Leser sollen so gehalten werden, daß das Werk auch demjenigen nützlich sein kann, der nur über ein bestimmtes Gebiet Orientierung sucht. — Eine von den beteiligten gelehrten Gesellschaften niedergesetzte Kommission z. Z. bestehend aus den Herren

W. v. Dyck-München, O. Hölder-Leipzig, A. Krazer-Karlsruhe, M. Planck-Berlin  
H. v. Seeliger-München, W. Wirtinger-Wien,

sieht der Redaktion, die aus den Herren

R. Fricke-Braunschweig, Ph. Furtwängler-Wien, E. Hilb-Würzburg, W. Fr. Meyer-Königsberg, H. Mohmann-Basel  
C. H. Müller-Hannover, S. Oppenheim-Wien, A. Sommerfeld-München

besteht, zur Seite. — Als Mitarbeiter an der Encyclopädie beteiligen sich ferner die Herren

I. Band:

W. Ahrens-Rostock  
P. Bachmann (†)  
J. Bauschinger-Leipzig  
G. Bohlmann-Berlin  
L. v. Bortkewitsch-Berlin  
H. Burkhardt (†)  
E. Czuber-Balzburg  
W. v. Dyck-München  
O. Hilbert-Göttingen  
O. Hölder-Leipzig  
G. Landsberg (†)  
R. Mehmke-Stuttgart  
W. Fr. Meyer-Königsberg i. P.  
E. Netto (†)  
V. Pareto-Lausanne  
A. Pringsheim-München  
C. Runge-Göttingen [a. M.]  
A. Schoenflies-Frankfurt  
H. Schubert (†)  
D. Selivanoff-Prag  
E. Study-Bonn  
K. Th. Vahlen-Greifswald  
H. Weber (†)  
A. Wiman-Uppsala

II. Band:

L. Bieberbach-Berlin  
M. Bocher (†)  
H. A. Bohr-Kopenhagen  
E. Borel-Paris  
G. Brunel (†)  
H. Burkhardt (†)  
H. Cramér-Stockholm  
G. Faber-München  
M. F. Héhat-Poitiers  
R. Fricke-Braunschweig  
H. Hahn-Wien  
J. Harkness-Montreal  
E. Hellinger-Frankfurt a. M.  
K. Hensel-Marburg  
E. Hilb-Würzburg  
H. W. E. Jung-Halle  
A. Kneser-Breslau  
A. Krazer-Karlsruhe  
L. Lichtenstein-Leipzig  
L. Maurer-Tübingen  
W. Fr. Meyer-Königsberg i. P.  
P. Montel-Paris  
M. E. Nörlund-Kopenhagen  
W. F. Osgood-Cambridge,  
P. Painlevé-Paris [Mass.]  
S. Pincherle-Bologna  
A. Pringsheim-München  
M. Riesz-Stockholm  
A. Rosenthal-Heidelberg

C. Runge-Göttingen  
A. Sommerfeld-München  
O. Szász-Frankfurt a. M.  
O. Teopiltz-Kiel  
E. Vessiot-Paris  
A. Voss-München  
A. Wangerin-Halle  
E. v. Weber-Würzburg  
Fr. A. Willers-Charlottenburg  
W. Wirtinger-Wien  
E. Zermelo-Freiburg  
L. Zoratti-Caen

III. Band:

G. Berkhan (†)  
L. Berzold-Prag  
L. Berzolari-Pavia  
Chr. Betsch-Darmstadt  
G. Castelnuovo-Rom  
M. Dehn-Frankfurt a. M.  
F. Dingeldey-Darmstadt  
F. Enriques-Rom  
G. Fano-Turin  
P. Heegaard-Christiania  
G. Kohn (†)  
H. Liebmann-Heidelberg  
R. v. Lillenthal-Münster i. W.  
G. Loria-Genua  
A. Lotze-Stuttgart  
H. v. Mangoldt (†)  
W. Fr. Meyer-Königsberg i. P.  
E. Müller-Wien  
E. Papperitz-Freiburg i. S.  
K. Rohn (†)  
H. Rothe (†)  
E. Salkowski-Hannover  
G. Scheffers-Charlottenburg  
A. Schoenflies-Frankfurt  
C. Segre (†) [a. M.]  
J. Sommer-Danzig  
P. Stäckel (†)  
O. Staude-Rostock  
E. Steinitz-Kiel  
H. Tietze-München  
A. Voss-München  
R. Wetzelboeck-Amsterdam  
M. Zacharias-Berlin  
H. G. Zeuthen (†)  
K. Zindler-Innsbruck

IV. Band:

M. Abraham (†)  
P. Franz-Berlin  
C. u. T. Ehrenfest-Leiden  
S. Finsterwalder-München  
O. Fischer (†)

L. Föppl-München  
Ph. Forchheimer-Graz  
Ph. Furtwängler-Wien  
M. Grübler-Dresden  
M. Grüning-Hannover  
E. Hellinger-Frankfurt a. M.  
L. Henneberg-Darmstadt  
K. Heun-Karlsruhe  
G. Jung-Mailand  
Th. v. Kármán-Aachen  
F. Klein (†)  
A. Kriloff-Petersburg  
H. Lamb-Manchester  
A. E. H. Love-Oxford  
R. v. Mises-Berlin  
C. H. Müller-Hannover  
L. Prandtl-Göttingen  
G. Prange-Hannover  
H. Reifner-Charlottenburg  
A. Schoenflies-Frankfurt  
P. Stäckel (†) [a. M.]  
O. Tedone-Genua  
H. E. Timerding-Braunschweig  
A. Timpe-Berlin  
A. Voss-München  
G. T. Walker-Simla (Indien)  
K. Wieghardt (†)  
G. Zemplén (†)

V. Band:

M. Abraham (†)  
L. Boltzmann (†)  
M. Born-Göttingen  
G. H. Bryan-Bangor (Wales)  
P. Debye-Zürich  
H. Diebelhorst-Braunschweig  
P. S. Epstein-Pasadena  
R. Gans-La Plata  
K. F. Herzfeld-München  
F. W. Hinrichsen (†)  
E. W. Hobson-Cambridge  
H. Kamerlingh-Onnes-Leiden  
H. Keesom-Leiden  
Kratzer-Münster i. W.  
M. v. Laue-Berlin  
Th. Liebisch (†)  
H. A. Lorentz-Haarlem  
L. Mamlock-Berlin  
H. Minkowski (†)  
O. Mügge-Göttingen  
J. Nabl-Wien  
W. Pauli-Hamburg  
F. Pockels (†)  
L. Prandtl-Göttingen  
R. Reiff (†)  
C. Runge-Göttingen

A. Schoenflies-Frankfurt  
M. Schröter-München [a. M.]  
R. Seeliger-Greifswald  
A. Smekal-Wien  
A. Sommerfeld-München  
E. Study-Bonn  
A. Wangerin-Halle  
W. Wien-München  
J. Zenneck-München

VI. I. Band:

R. Bourgeois-Paris  
V. Conrad-Wien  
G. H. Darwin (†)  
F. Exner-Wien  
S. Finsterwalder-München  
Ph. Furtwängler-Wien  
F. R. Helmert (†)  
S. Hough-Kapstadt  
H. Meidau-Bremen  
W. Moebius-Leipzig  
P. Pizzetti-Pisa  
C. Reinhardt (†)  
A. Schmidt-Potadam  
E. v. Schweidler-Innsbruck  
W. Trabert (†)

VI. 2. Band:

E. Anding-Gotha  
J. Bauschinger-Leipzig  
A. Bemporad-Catania  
E. W. Brown-New-Haven  
C. Ed. Caspari-Paris  
F. Cohn-Berlin  
R. Emden-München  
F. K. Ginzol-Berlin  
P. Guthnik-Neu-Babelsberg  
F. Hayn-Leipzig  
J. v. Hepperger-Wien  
G. Herglotz-Göttingen  
K. Hoffmeister-Sonneberg  
J. Holtschek-Wien  
H. Kienle-Göttingen  
H. Kobold-Kiel  
F. Kottler-Wien  
K. Laves-Chicago  
G. v. Niessl-Wien  
S. Oppenheim-Wien  
H. Samter-Berlin  
K. Schwarzschild (†)  
K. Sundman-Helsingfors  
E. T. Whittaker-Edinburgh  
A. Wilkens-Breslau  
C. W. Wirtz-Kiel  
H. v. Zeipel-Uppsala

## Sprechsaal für die Encyclopädie der Mathematischen Wissenschaften.

Unter der Abteilung Sprechsaal für die Encyclopädie der Mathematischen Wissenschaften nimmt die Redaktion des Jahresberichts der Deutschen Mathematiker-Vereinigung ihr aus dem Leserkreis zugehende Verbesserungsvorschläge und Ergänzungen (auch in literarischer Hinsicht) zu den erscheinenden Hefen der Encyclopädie auf. Die bezügliche Einsendungen sind an den Herausgeber des Jahresberichts Herrn Prof. Dr. L. Bieberbach, Berlin-Schmargendorf, Marienbader Straße 9, zu richten, der sich mit den betr. Bandedakteuren wegen der Veröffentlichung der Notizen in Verbindung setzen wird.

Die akademische Kommission zur Herausgabe der Encyclopädie der Mathematischen Wissenschaften.



11-348761

~~III 10677~~



# V 26. DIE SERIENGESETZE IN DEN SPEKTREN DER ELEMENTE.

VON

**C. RUNGE**

IN GÖTTINGEN.

## Inhaltsübersicht.

1. Historisches.
2. Das Wasserstoffspektrum.
3. Die Spektren der Alkalien.
4. Die Spektren von Kupfer, Silber, Gold.
5. Die Spektren der zweiten Kolonne des periodischen Systems.
6. Die Spektren der dritten Kolonne des periodischen Systems.
7. Die Spektren von Helium, Neon und Argon.
8. Die Regeln der zusammengesetzten Dubletts und Triplets.
9. Die Multipletts.
10. Das Spektrum des Mangans.
11. Der gegenwärtige Stand der Untersuchungen.

## Literatur.

Über die Literatur orientieren:

*H. Kayser*, Handbuch der Spektroskopie, Bd. 2, p. 495 ff.

*A. Sommerfeld*, Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl. 1924, Kap. 7 u. 8.

Die Wellenlängen und Schwingungszahlen sind zusammengestellt von

*W. M. Hicks*, Treatise on the analysis of spectra, Cambridge 1922.

*H. Kayser*, Handbuch der Spektroskopie, Bd. V, VI u. VII.

*A. Fowler*, Report on Series in line spectra, London 1922.

*F. Paschen* und *R. Götze*, Seriengesetze der Linienspektren, Berlin 1922.

Siehe auch dort die Literaturangaben.

1. **Historisches.** Als *Kirchhoff* und *Bunsen* entdeckten, daß die Elemente, wenn sie in geeigneter Weise zum Leuchten gebracht werden, bestimmte Farben aussenden, durch die sie charakterisiert sind, tauchte auch sogleich die Vorstellung auf, daß diese Farben durch Schwingungen in den Atomen oder Molekülen hervorgerufen sein müßten, und daß zwischen den Schwingungszahlen der Farben eines



Elementes sich Relationen ergeben würden ähnlich denen, die zwischen dem Grundton und den Obertönen einer schwingenden Saite oder Membran, einer Platte oder Glocke bestehen. Zunächst wurde nach ganzzahligen Relationen gesucht, und dabei fand *G. Johnstone Stoney*<sup>1)</sup> die merkwürdige Tatsache, daß die Schwingungszahlen der drei im *Geißlerschen* Rohr und in den Protuberanzen der Sonne beobachteten Wasserstofflinien  $H_\alpha$ ,  $H_\beta$ ,  $H_\delta$  sich wie 20 : 27 : 32 verhalten. Es kommt bei dieser Aussage wesentlich darauf an, wie groß die ganzen Zahlen im Verhältnis zu der Genauigkeit sind, mit der die gemessenen Werte  $\frac{H_\alpha}{H_\beta}$ ,  $\frac{H_\beta}{H_\delta}$  durch die Quotienten  $\frac{20}{27}$ ,  $\frac{27}{32}$  dargestellt werden. Denn die Theorie der Kettenbrüche lehrt, daß man zu jedem beliebigen Wert zwei ganze Zahlen finden kann, deren Quotient ihn genauer darstellt als 1 dividiert durch das Quadrat des Nenners. Wenn daher z. B. das Verhältnis der Schwingungszahlen  $H_\alpha : H_\beta$  nicht wesentlich genauer bestimmt wäre als etwa  $(\frac{1}{27})^2 = \frac{1}{729}$ , so würde die Bemerkung  $H_\alpha : H_\beta = 20 : 27$  nichts Bemerkenswertes besagen. Zu der damaligen Zeit waren aber die Wellenlängen schon mit einer erheblich höheren Genauigkeit bekannt, so daß allerdings *Stoney's* Entdeckung eine sehr merkwürdige Tatsache ans Licht zog. Dazu kommt, daß die drei in Anbetracht der Genauigkeit der Darstellung kleinen Zahlen 20 : 27 : 32 *gleichzeitig* die Verhältnisse der drei Schwingungszahlen richtig wiedergeben, was die Übereinstimmung noch merkwürdiger, die Wahrscheinlichkeit eines zufälligen Zusammentreffens sehr klein macht. *Stoney* schloß daraus, daß die drei Schwingungen der zwanzigste, siebenundzwanzigste und zweiunddreißigste harmonische Oberton einer Grundschwingung seien. Diesen Schluß aufrecht zu erhalten, hätte er Bedenken tragen müssen, als *W. Huggins*<sup>2)</sup> im Jahre 1880 in einer Reihe von Sternen z. B.  $\alpha$  Lyrae die ganze regelmäßige Reihe der Wasserstofflinien, die sich bis ins Ultraviolett erstreckt, entdeckte, und *H. W. Vogel*<sup>3)</sup> sie im *Geißlerschen* Rohr als Wasserstofflinien bestätigte. Waren  $H_\alpha$ ,  $H_\beta$ ,  $H_\delta$  harmonische Oberschwingungen einer Grundschwingung, so sollte man erwarten, daß auch die andern Linien der Reihe harmonische Oberschwingungen derselben Grundschwingung sein müßten, was keineswegs der Fall war. Vielmehr zeigte die Reihe der Schwingungszahlen eine Häufung nach der Seite der höheren Werte, was gegen jede akustische Analogie verstieß.

1) *J. Stoney*, Phil. Mag. 41 (1871), p. 291.

2) *W. Huggins*, Phil. Trans. (2) 171 (1880), p. 669.

3) *H. W. Vogel*, Sitzungsber. d. Berl. Akad. 1879, p. 586; 1880, p. 192.



In diese Sache wurde erst durch die Entdeckung von *J. J. Balmer* (1885)<sup>4)</sup> mehr Licht gebracht, der die ganze Reihe der von *Huggins* und *Vogel* beobachteten Wasserstoffwellenlängen proportional dem Ausdruck

$$\frac{m^2}{m^2 - 4}$$

für  $m = 3, 4, 5 \dots$  fand. Für  $m = 3, 4, 6$  gibt die Formel  $\frac{9}{5}, \frac{4}{3}, \frac{9}{8}$  oder  $\frac{36}{20}, \frac{36}{27}, \frac{36}{32}$ , so daß die reziproken Werte die Verhältnisse 20:27:32 ergeben, wie *Stoney* schon gefunden hatte. Zugleich fanden sich in einer Reihe von Spektren anderer Elemente ähnliche Reihen von Linien.<sup>5)</sup>

Das Charakteristische dieser Reihen oder „Serien“, wie sie genannt wurden, geht aus der Formel am besten hervor, wenn man nicht die Wellenlängen sondern die Schwingungszahlen  $\nu = \frac{1}{\lambda}$  darstellt.<sup>6)</sup> Beim Wasserstoff ist

$$\nu = A - \frac{B}{m^2} \quad (B = 4A).$$

Mit wachsendem  $m$  wächst  $\nu$  und nähert sich der Grenze  $A$  in immer kleineren Schritten. Auf *Huggins'* Aufnahme von  $\alpha$  Lyrae von 1880 sind schon die den Werten bis  $m = 15$  entsprechenden Glieder zu sehen.<sup>7)</sup> Die Intensität nimmt mit wachsendem  $m$  ab und zugleich auch die Schärfe der Linien, so daß sie, wenn überhaupt noch sichtbar, schließlich ineinander fließen und dadurch als Linien un wahrnehmbar werden.

Denselben Anblick gewähren nun ähnliche „Serien“ in den Spektren anderer Elemente, und die Schwingungszahlen können in ähnlicher Weise durch eine etwas erweiterte Formel mit hoher Genauigkeit dargestellt werden z. B. durch die Form

$$\nu = A - \frac{B}{m^2} - \frac{C}{m^3} \quad \text{oder} \quad \nu = A - \frac{B}{m^2} - \frac{C}{m^4},$$

4) *J. J. Balmer*, Wied. Ann. 25 (1885), p. 80.

5) *Living* und *Dewar*, Proceedings of the Royal Society 29, 30, 32 (1879, 80, 81); Phil. Trans. 174 (1883).

6) Ist  $\lambda$  die Wellenlänge im Vakuum, so ist  $\nu = \frac{1}{\lambda}$  die Zahl der Wellenlängen auf der Länge 1 d. h. die Zahl der Schwingungen während der Zeit, in der das Licht im Vakuum die Längeneinheit durchläuft. Diese Größe  $\nu$  hat die Dimension einer reziproken Länge. Für die Längeneinheit  $cm$  ist  $\nu$  im sichtbaren Spektrum von der Größenordnung  $10^4$  und entspricht, wenn man noch einige wenige Dezimalen hinzufügt, der in der Spektroskopie erreichbaren Genauigkeit. Daher wird diese Schwingungszahl in der Spektroskopie vor der Zahl der Schwingungen *in der Sekunde* bevorzugt, die aus ihr durch Multiplikation mit der Lichtgeschwindigkeit  $3 \times 10^{10}$  cm/sec entsteht.

7) Nature 21, p. 269.



wo  $A, B, C$  geeignete gewählte Konstante bedeuten.<sup>8)</sup> Dabei zeigte sich, daß die Konstante  $B$  für alle damals bekannten Serien nahezu den gleichen Wert hatte und damit auf eine Naturkonstante hinwies, die eine allen diesen Elementen gemeinsame Eigenschaft andeutet. Für große Werte von  $m$  wird  $\frac{C}{m^3}$  klein gegen  $\frac{B}{m^2}$ . Hier unterscheiden sich die Serien also nur durch die Werte von  $A$ , d. h. der Grenze, der sich die Schwingungszahlen mit wachsendem  $m$  nähern, und werden also, in der Skala der Schwingungszahlen gezeichnet, alle einander kongruent.

Bei mehreren Elementen zeigten sich Serien von Linienpaaren oder Linientriplets mit konstanten Schwingungsdifferenzen, so daß die Schwingungszahlen der verschiedenen Serien dadurch erhalten wurden, daß man nur der Konstanten  $A$  verschiedene Werte gab, während der von  $A$  abzuziehende Teil der Formel, der eine Funktion der Laufzahl  $m$  ist, für die verschiedenen Serien der gleiche war.

Dieser Umstand führte *Rydberg* dazu, die von  $A$  abzuziehende Funktion von  $m$  als eine selbständige physikalische Größe aufzufassen, worin er noch durch die Bemerkung bestärkt wurde, daß in den Spektren der Alkalien der Wert dieser Funktion für das niedrigste  $m$  bei der einen dort auftretenden Serie von Linienpaaren gleicher Schwingungsdifferenz mit dem Werte von  $A$  für eine andere im Spektrum auftretende Serie übereinstimmt. Diese Auffassung ist viel später durch die von *Niels Bohr* aufgestellte Theorie der Spektrallinien glänzend bestätigt worden, wonach das konstante Glied  $A$  und der von der Laufzahl  $m$  abhängige Teil, wenn man sie mit dem *Planckschen* Wirkungsquantum  $h = 6,545 \cdot 10^{-27}$  gr cm<sup>2</sup>sec<sup>-1</sup> multipliziert, die Energievorräte zweier Konfigurationen des von seinen Elektronen umkreisten Atoms darstellen.<sup>9)</sup> Beim Übergang von der Konfiguration höherer Energie zu der Konfiguration niederer Energie wird die Energiedifferenz ausgestrahlt mit der Schwingungszahl, die sich aus ihr durch Division mit  $h$  ergibt.

Für den Ausdruck der Energie kommt es auf eine additive Kon-

8) C. Runge, On the harmonic series of lines in the spectra of the elements, Report of the Brit. Assoc. 1888, p. 576.

9) Hier ist angenommen, daß  $\nu$  nicht die in der Spektroskopie übliche reziproke Wellenlänge  $\frac{1}{\lambda}$  sondern die Zahl der in der Zeiteinheit vollzogenen Schwingungen darstellt, die sich aus  $\frac{1}{\lambda}$  durch Multiplikation mit der Lichtgeschwindigkeit  $c$  ergibt. Soll  $\nu$  die in der Spektroskopie übliche Bedeutung beibehalten, so hat man mit  $hc$  zu multiplizieren, um die Energie zu erhalten.



stante nicht an, die sich in der Differenz der Energien weghebt. Es ist üblich, die Konstante so zu bestimmen, daß der Konfiguration, bei der ein Elektron ganz aus dem Verbande herausgeführt ist, die Energie Null zukommt, so daß die andern Konfigurationen eine negative Energie erhalten. In der Serienformel liefert daher der Wert, den sie für einen unendlich großen Wert der Laufzahl annimmt, mit *entgegengesetztem Zeichen* genommen die Energie der Endkonfiguration, während der übrige schon mit dem negativen Zeichen versehene Teil der Formel die Energie der Anfangskonfiguration darstellt. Dieser Teil ist im Spektrum durch den Abstand der betreffenden Linie von dem asymptotischen Ende der Serie dargestellt. Es leuchtet ein, daß diese Energiebeträge zusammen mit dem Energiebetrag der Endkonfiguration von wesentlichem Interesse sind, d. h. daß es weniger auf die Schwingungszahl der einzelnen Serienlinie als auf ihren Abstand von dem Serienende und auf das Serienende selbst ankommt. Die Abhängigkeit dieses Abstandes von der Laufzahl hat beim Wasserstoff die Form

$$(1) \quad -\frac{R}{m^2} \quad (R = 109678 \cdot 3 \text{ cm}^{-1}).$$

Bei den andern Serien ist die Form etwas anders. Für ein neutrales Atom bildet  $-\frac{R}{m^2}$  bei sehr großen Werten von  $m$  zwar immer noch eine brauchbare Annäherung, für die kleineren Werte von  $m$  aber werden die Abweichungen beträchtlich. Man muß weitere Parameter einführen, wenn man den Beobachtungen Rechnung tragen will. *Rydberg*<sup>10)</sup> glaubte ursprünglich mit einem Parameter auszukommen, so daß es möglich sein würde, eine Funktion von  $m + \alpha$

$$-f(m + \alpha)$$

zu finden, die für alle Serien den Abstand der Linie der Laufzahl  $m$  vom Serienende darstellt. So kam er als zweite Annäherung auf

$$(2) \quad -\frac{R}{(m + \alpha)^2},$$

während *Kayser* und *Runge* an eine Reihenentwicklung nach fallenden Potenzen von  $m$  dachten und die Form  $-\left(\frac{B}{m^2} + \frac{C}{m^3}\right)$  oder  $-\left(\frac{B}{m^2} + \frac{C}{m^4}\right)$  bildeten. Mit *einem* weiteren Parameter reicht man indessen nicht aus. Man braucht mindestens zwei, um mit der Genauigkeit spektroskopischer Messungen Schritt zu halten. Die erfolg-

10) *J. R. Rydberg*, Recherches sur la constitution des spectres d'émission des éléments chimiques, Kgl. Svenska Vet.-Akad. Handl. 32, Nr. 11 (1890); Ostwalds Klassiker Nr. 196, deutsch von A. v. Öttingen.

reichste Form ist die von W. Ritz<sup>11)</sup>. Er macht in der *Rydbergschen* Form  $\alpha$  mit  $m$  veränderlich, derart daß es mit wachsendem  $m$  sich einem konstanten Wert nähert, und ersetzt es durch eine nach fallenden Potenzen von  $m^2$  fortschreitende Reihe. Es würde keinen wesentlichen Unterschied machen, die Reihe nach fallenden Potenzen von  $m$  selbst fortschreiten zu lassen. In nächster Annäherung schreibt er

$$(3a) \quad - \frac{R}{\left(m + \alpha + \frac{\beta}{m^2}\right)^2}$$

oder auch

$$(3b) \quad - \frac{R}{\left(m + \alpha + \frac{\beta'}{(m + \alpha)^2}\right)^2}$$

oder endlich, indem er die Schwingungszahl  $\nu$  selbst in die Formel einführt, für die ja in erster Annäherung  $A - \nu = \frac{R}{(m + \alpha)^2}$  ist:

$$(3c) \quad - \frac{R}{\left(m + \alpha + \frac{\beta''}{A - \nu}\right)^2}$$

Diese Formeln enthalten nur zwei Parameter, da  $R$  eine allen Formeln gemeinsame Konstante<sup>12)</sup> und daher nicht zu zählen ist. Da  $m$  nur in der Verbindung  $m + \alpha$  vorkommt, so kann man den ganzzahligen Wert von  $m$  für eine beliebige Serienlinie willkürlich annehmen und danach  $\alpha$  bestimmen, oder man kann eine Festsetzung dieser Art machen, daß  $\alpha$  zwischen  $-\frac{1}{2}$  und  $+\frac{1}{2}$  oder zwischen 0 und 1 liegen soll. Theoretische Überlegungen haben gewisse physikalische Anhaltspunkte gegeben, wie  $m$  zu rechnen ist. Der Wert der *Ritzschen* Formel besteht darin, daß sie im Allgemeinen alle andern Formeln mit nicht mehr als zwei Parametern in der Genauigkeit, mit der sie sich den Beobachtungen anschließt, übertrifft. Schon wenn man  $\beta = 0$  setzt, kann man aus zwei bekannten aufeinander folgenden Linien einer Serie weitere Linien mit einiger Genauigkeit extra-

11) W. Ritz, Ann. d. Phys. 12 (1903), p. 264; Gesammelte Werke p. 85.

12) Es wird hier von der kleinen Modifikation abgesehen, die nach der Theorie von Bohr  $R$  dadurch erfahren muß, daß die Masse des Atoms gegen die Masse des Elektrons nicht unendlich groß ist. Es kreisen im einfachsten Falle des Wasserstoffs Atomrest und Elektron um den gemeinsamen Schwerpunkt. Ist  $m$  die Masse des Elektrons und  $M$  die Masse des Atoms ohne dieses Elektron und  $R_\infty$  der Wert, den man für  $R$  einsetzen müßte, wenn  $m$  gegen  $M$  vernachlässigt werden kann, so ist zu setzen:

$$R = R_\infty \frac{M + m}{M}$$

(vgl. A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., 2. Kap., § 5).



polieren. Kennt man aber drei aufeinander folgende Linien, so ist auch  $\beta$  bestimmt, und die Genauigkeit der Extrapolation wird groß genug, um die übrigen Linien mit großer Sicherheit aus dichten Gruppen anderer Linien herauszulesen.

Einen solchen Ausdruck mit einem laufenden ganzzahligen Index  $m$ , der in geeignetem Maßstab und mit entgegengesetztem Zeichen genommen die Energien einer Reihe von Konfigurationen darstellt entsprechend den mit wachsender Laufzahl weiter und weiter vom Atom abliegenden nach der Quantentheorie möglichen Bahnen eines Elektrons, und der spektroskopisch im Maßstab der Schwingungszahlen den Abstand der Serienlinie vom Serienende angibt, nennt man für jeden ganzzahligen Wert von  $m$  einen „Term“. *Rydberg* hat von vornherein mit wunderbarer Intuition erraten, daß auch die Schwingungszahl des Serienendes einen „Term“ ergibt, so daß die Schwingungszahl jeder Serienlinie gleich der Differenz zweier Terme ist. Während die Laufzahl des Terms des Endzustandes festgehalten wird, nimmt die Laufzahl des andern Terms die Reihe ganzzahliger Werte an. Aber es kann auch die Laufzahl des ersten Terms die Reihe der ganzen Zahlen durchlaufen und damit die Energien einer Reihe von Anfangszuständen darstellen, die in einen Endzustand übergehen, deren Term in der ersten Serie einem Anfangszustand entsprach. Die Differenz der Schwingungszahlen der beiden Serienenden ergibt dann die Schwingungszahl einer Serienlinie.

**2. Das Wasserstoffspektrum.** Das einfachste Serienspektrum ist das des Wasserstoffs. Hier haben wir es nur mit *einer* Reihe von Termen Gl. (1) zu tun. Als Energien von Endkonfigurationen bei der Emission kommen, soweit man bisher hat beobachten können, die Werte für  $m = 1, 2, 3, 4$  vor. Dem entsprechen die Serienformeln

$$\nu = \frac{R}{1^2} - \frac{R}{m^2} \quad (m = 2, 3, 4)$$

$$\nu = \frac{R}{2^2} - \frac{R}{m^2} \quad (m = 3 \text{ bis } 37)$$

$$\nu = \frac{R}{3^2} - \frac{R}{m^2} \quad (m = 4 \text{ bis } 9?)$$

$$\nu = \frac{R}{4^2} - \frac{R}{m^2} \quad (m = 5, 6).$$

Die erste Serie, von der bis jetzt nur drei Linien beobachtet sind, verläuft im äußersten Ultraviolett. Die Dritte, von der fünf Linien sicher gestellt sind, liegt im Ultrarot, die vierte<sup>13)</sup> hat noch kleinere

13) *Brakett*, *Astroph. J.* 56 (1922), p. 154.

Schwingungszahlen. Die zweite, die sogenannte Balmer-Serie, die lange Zeit die einzige bekannte Wasserstoffserie war, hat, wie oben erwähnt, den Ausgangspunkt für die Serienuntersuchungen gebildet. Die große Reihe ihrer Linien ist zuerst in den Spektren der Sterne und bei Sonnenfinsternissen in dem Spektrum der äußersten Sonnenhülle beobachtet worden. Erst in neuerer Zeit ist es *Wood*<sup>14)</sup> gelungen, sich von dem Spektrum des Wasserstoffmoleküls zu befreien, das im Laboratorium sich den Serienlinien überlagert und nach dem Ende der Serie hin ihre Beobachtung erschwert.

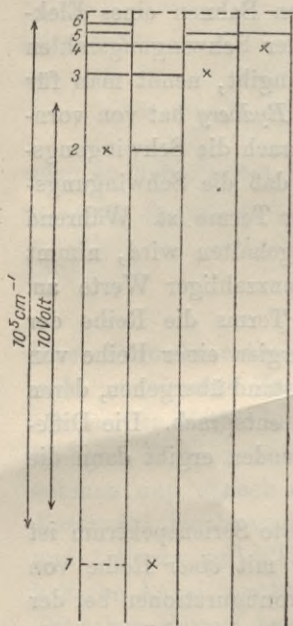


Fig. 1.

In der Fig. 1 sind die Serien, wie sie beobachtet werden, gezeichnet, aber nicht in einem Spektrum vereinigt, sondern getrennt voneinander in vertikalen Streifen. Links steht die Balmer-Serie, daneben die ultraviolette und rechts davon die beiden ultraroten Serien. Das Kreuz bezeichnet in jedem Streifen den Nullpunkt, von dem aus man nach oben die Schwingungszahlen in dem nebenliegenden Maßstab für die Einheit  $\text{cm}^{-1}$  abzulesen hat. Die vier Nullpunkte sind so angenommen, daß die vier Enden der Serien in derselben horizontalen gestrichelten Linie zusammenfallen. Würde man die einzelnen Streifen so verschieben, daß die Kreuze in einer Horizontalen liegen, so würde man das gesamte Bild der beobachteten Spektrallinien erhalten. Von der gestrichelten Linie aus nach unten gemessen erhalten wir dagegen in demselben

Maßstab die Werte der Terme. Es ist üblich, diese Terme außer in  $\text{cm}^{-1}$  auch in einer andern Einheit anzugeben. Ist  $\nu$  ihr Wert in reziproken Längeneinheiten gemessen, so ist  $\nu c$  ( $c$  die Lichtgeschwindigkeit) die Zahl der Schwingungen in der Zeiteinheit und  $h\nu c$  die entsprechende Energie. Man gibt nun an Stelle der Energie die Spannung  $V$  an, die einem Elektron  $e$  die kinetische Energie verleiht, die mit der zu messenden übereinstimmt, so daß also  $eV = h\nu c$ . In elektromagnetischen  $\text{cm g sec}$ -Einheiten würde  $V = 10^8$  mal der Voltzahl zu setzen sein. Es entspricht somit ein Volt der Schwingungszahl

$$\nu = \frac{10^8 e}{hc} \text{ cm}^{-1} = 8000 \text{ cm}^{-1} \text{ rund.}$$

Der zweite Maßstab erlaubt, die Energie der Terme in Volt abzulesen.

14) *Wood*, Phil. Mag. 72 (1921), p. 729.



In der Kolonne der Balmerreihe ist der Term mit der Laufzahl  $m = 1$  durch eine gestrichelte Linie mit eingetragen; gestrichelt, weil ihm keine Spektrallinie entspricht, wie den übrigen Linien der Kolonne. Dieser Term stellt die Energie der stabilsten Konfiguration des Wasserstoffatoms dar oder, wie man auch sagt, die Energie des unangeregten Wasserstoffatoms.

Die Spektren sind vertikal angeordnet, um durch die Lage der Linien an den Energiebetrag der betreffenden Konfiguration zu erinnern, der der potentiellen Energie eines auf diese Höhe gehobenen schweren Körpers verglichen wird. So wie bei dem Fall eines Körpers von einem höheren auf ein tieferes Niveau die Differenz der potentiellen Energien frei wird und sich z. B. in die Energie eines Knalles umsetzen könnte, wenn der Körper auf den Boden aufschlägt, so entsteht hier die Strahlungsenergie bei dem Übergang von dem höher gezeichneten Term auf den tieferen.

Es ist anzunehmen, daß außer diesen vier Serien des Wasserstoffs noch weitere vorkommen, bei denen die Endterme die Werte  $\frac{R}{5^2}$ ,  $\frac{R}{6^2}$  usw. haben. Ihnen würden in der Figur weiter rechts sich anschließende Streifen entsprechen, deren Nullpunkte für die Skala der Schwingungszahlen jedes Mal um eine Stelle weiter hinaufrücken. Diese Serien liegen weiter und weiter im Ultrarot. Eine Andeutung der ersten Linie der nächstfolgenden Serie  $\nu = \frac{R}{5^2} - \frac{R}{6^2}$  findet A. H. Pfund<sup>15)</sup> bei  $\lambda = 7,40 \mu$ .

Während beim Wasserstoff nur eine Reihe von Termen vorkommt<sup>16)</sup>, so ist es bei den anderen Elementen anders. Die Terme, die beim Wasserstoff in den verschiedenen vertikalen Streifen der Figur auf gleicher Höhe liegen, rücken bei andern Elementen auseinander, zum Teil so, daß sie sich in demselben Streifen in zwei oder mehr Termen spalten, zum Teil nur so, daß sie in den verschiedenen Streifen nicht mehr in derselben Horizontalen liegen. Chemisch verwandte Elemente zeigen dabei ganz analoge Seriensysteme, die von Element zu Element mit wachsender Atomnummer systematische Änderungen erfahren. Als Beispiel mögen die Spektren der Alkalien ausführlicher besprochen werden, deren Gesetzmäßigkeiten zuerst entdeckt wurden. Im Anschluß daran lassen sich dann die übrigen Serien-Spektren wesentlich kürzer beschreiben.

15) J. of the Optical Soc. of Am. 9 (1924), p. 196.

16) In dieser Aussage ist von der „Feinstruktur“ der Wasserstofflinien abgesehen, d. h. von der Tatsache, daß die Linien streng genommen aus mehreren nahe bei einander liegenden Komponenten bestehen.



**3. Die Spektren der Alkalien.** In den Spektren der Alkalien treten die meisten Spektrallinien paarweise auf. In den Formeln zeigt sich das in der Art, daß entweder der konstante Term zwei verschiedene, nahe beieinander liegende Werte hat; dann sind die beiden Serien, in der Skala der Schwingungszahlen gezeichnet, kongruent, und alle Paare haben den gleichen Abstand; oder der mit der Laufzahl veränderliche Term hat zwei Formen, die sich durch die Werte der Parameter  $\alpha$ ,  $\beta$  in den Gl. (3) unterscheiden; dann werden die Paare mit wachsender Ordnungszahl enger, bis sie nicht mehr als zwei Linien erkannt werden können und die beiden Serien denselben Auslauf haben; oder endlich es sind sowohl der konstante Term wie der laufende Term doppelt, wovon weiter unten die Rede sein wird.

In allen diesen Spektren tritt ein Linienpaar hervor, das an Intensität alle andern überstrahlt. Es ist das erste Glied der sogenannten Hauptserie. Im Natriumspektrum z. B. ist es das wohlbekannte Paar der gelben Linien, von *Fraunhofer* im Sonnenspektrum mit dem Buchstaben *D* bezeichnet. Der Term der Endkonfiguration der Hauptserie ist der Term niedrigster Energie also höchsten Betrages, tiefsten Niveaus. Der Laufterm ist doppelt. Wir wollen ihn mit  $mp_1$  und  $mp_2$  bezeichnen, wo  $p$  an das Wort „Prinzipalserie“ erinnern soll.  $mp_1$  soll dem tieferen Niveau, also dem größeren Termwert entsprechen.<sup>17)</sup> Der Unterschied zwischen  $mp_1$  und  $mp_2$  verschwindet mit wachsendem  $m$ ; denn für große Werte von  $m$  unterscheiden sich beide Werte weniger und weniger von  $\frac{R}{m^2}$ . Das bedeutet, die Linienpaare rücken mit wachsender Ordnungszahl zusammen und erscheinen für große Werte von  $m$  als einfache Linien. Der konstante Term, der die Energie der Endkonfiguration darstellt, ist durch den Wert einer Formel gegeben, die wir mit  $ms$  bezeichnen wollen, wenn darin für  $m$  sein niedrigster Wert  $m_1$  eingesetzt wird. Die Schwingungszahlen  $\nu$  der Hauptserie werden somit aus der Energie  $-mph$  der Anfangskonfiguration vermindert um die Energie  $-m_1sh$  der Endkonfiguration durch Division mit  $h$  berechnet:

$$\nu = m_1s - mp_1 \quad \text{und} \quad \nu = m_1s - mp_2$$

Der Hauptserie entspricht eine zweite Serie von Linienpaaren, deren Endkonfigurationen den niedrigsten unter den Termen  $mp_1$  und  $mp_2$  entsprechen und deren laufender Term  $ms$  ist. Wir nennen sie die *s*-Serie. Der Wert, mit dem die Laufzahl  $m$  bei der Darstellung einer

<sup>17)</sup> Bisher ist das Umgekehrte üblich gewesen. Aber neuere Gründe (vgl. p. 803 u. 804) lassen die obige Bezeichnung richtiger erscheinen. Übrigens ist die neue Bezeichnung im Einklang mit der alten Bezeichnung  $D_1$ ,  $D_2$  für die Natriumlinien.



Serie anfängt, ist, wenn es sich nur um die Berechnung der Schwingungszahlen handelt, wie wir oben schon sahen, gleichgültig, weil man immer von  $m$  eine ganze Zahl abtrennen und dem oben in der *Ritzschen* Formel mit  $\alpha$  bezeichneten Parameter hinzusetzen kann. Bei den Wasserstofftermen lag es nahe, den Parameter Null zu setzen, so daß für den Term der stabilsten Konfiguration  $m = 1$  ist. Dem entsprechend hat man auch bei den Alkalien den stabilsten Term mit 1s bezeichnet, so daß die Schwingungszahlen der Hauptserie durch

$$\nu = 1s - mp_1 \quad \text{und} \quad \nu = 1s - mp_2$$

dargestellt sind.  $m$  läßt man dann nach der Analogie des Wasserstoffspektrums von  $m = 2$  anfangen, so daß die Hauptserie in den Alkalien der Wasserstoffserie

$$\nu = \frac{R}{1^2} - \frac{R}{m^2} \quad (m = 2, 3, \dots)$$

entspricht, die in Figur 1 durch den zweiten Streifen von links dargestellt wird. Die *s*-Serie ist durch

$$\nu = 2p_1 - ms \quad \text{und} \quad \nu = 2p_2 - ms \quad (m = 2, 3, \dots)$$

dargestellt.

*Bohr* ist durch seine Vorstellung von dem Aufbau der Atome zu einer andern Bestimmung der Laufzahl gelangt. Bei ihm erhalten die homologen Terme bei den verschiedenen Alkalien nicht notwendig die gleichen Laufzahlen, sondern sie kann für die größeren Atomnummern größer sein. Die physikalische Bedeutung der Laufzahl ist bei ihm die Quantenzahl, die sich aus der kinetischen Energie des äußersten Elektrons ergibt. In Polarkoordinaten geschrieben ist die doppelte kinetische Energie multipliziert mit dem Zeitdifferential

$$Mr^2 dt + Mr^2 \dot{\varphi}^2 dt.$$

Der erste Teil wird über eine Periode von  $r$ , der zweite über eine Periode von  $\varphi$  integriert. Nach der Quantentheorie müssen beide Integrale ganzzahlige Vielfache des Wirkungsquantums ergeben. Die Summe der beiden ganzen Zahlen heißt nach *Bohr* die Hauptquantenzahl. Homologe Bahnen können bei Elementen mit größeren Kernladungen weit höhere Hauptquantenzahlen liefern, wenn die Bahnen ins Innere des Atomrumpfes eindringen. Dennoch wollen wir hier, um das Homologe in den Spektren der verschiedenen Alkalien hervorzuheben, wie bisher üblich die einander homologen Terme mit derselben Laufzahl bezeichnen.

Zu diesen beiden mit  $p$  und  $s$  bezeichneten Serien treten noch weitere, die als *d*-Serie, *f*-Serie, *g*-Serie usw. bezeichnet werden. Bei der *d*-Serie ist der Endterm  $2p_1$  und  $2p_2$ , so daß die Schwingungs-

zahlen durch die Formeln

$$\nu = 2p_1 - md \quad \text{und} \quad \nu = 2p_2 - md^{18)} \quad (m = 3, 4, \dots)$$

dargestellt werden.

Die *d*-Serie besteht also wie die *s*-Serie aus einer Reihe von Linienpaaren mit der Schwingungsdifferenz  $2p_1 - 2p_2$ . Die Linienpaare haben also alle dieselbe Weite und laufen in beiden Serien an derselben Stelle aus.<sup>19)</sup> Bei der *f*-Serie ist  $3d$  der Anfangsterm, die Schwingungszahlen werden durch die Formel

$$\nu = 3d - mf \quad (m = 4, 5, \dots)$$

dargestellt. Analog sind die Formeln der weiteren Serien

$$\nu = 4f - mg \quad (m = 5, 6, \dots),$$

$$\nu = 5g - mh \quad (m = 6, 7 \dots).$$

In Fig. 2 sind die Serien im Spektrum des Caesium gezeichnet.

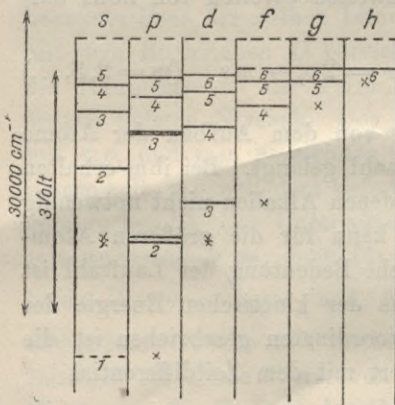


Fig. 2.

Das Kreuz bezeichnet wieder wie in Fig. 1 für jede Serie den Nullpunkt der nach oben zu messenden Schwingungszahlen, und die obere gestrichelte Linie bezeichnet das Ende der Serien. Von der gestrichelten Linie aus nach unten gemessen bezeichnen die Abstände der Linien die Werte der laufenden Terme, während der Abstand des Kreuzes den Wert des konstanten Terms ergibt. Bei der Hauptserie von Paaren haben wir daher in der Figur Doppelstriche und nur ein Kreuz, bei der *s*-Serie

umgekehrt zwei Kreuze und einfache Striche, von denen jeder aber zwei Spektrallinien repräsentiert, deren Schwingungszahlen von den verschiedenen beiden Nullpunkten aus zu messen sind. Die beiden Kreuze fallen in die Niveaus des ersten Paares der Hauptserie. Um den Abstand der beiden Kreuze sind die Komponenten der Linienpaare voneinander getrennt. Die Schwingungsdifferenz ist für alle

18) Bei den Alkaliën mit höherer Atomnummer sind auch die Terme  $md$  als doppelt erkannt, wovon weiter unten die Rede sein wird.

19) *Kayser* und *Runge* haben die *d*- und *s*-Serie die erste und zweite Nebenserie genannt. *Rydberg* wandte die Bezeichnungen diffus und scharf an, die sich in den Buchstaben *d* und *s* erhalten haben. Zu damaliger Zeit waren die weiteren Serien noch unbekannt, für die neuerdings die Buchstaben *f*, *g*, ... benutzt werden (vorher *b*, *x*, *y* ...).



Paare die gleiche und gleich der Schwingungsdifferenz des ersten Paares der Hauptserie. Die Ausgangsterme dieses Paares der Hauptserie bilden die Endterme der  $s$ -Serie von Paaren, und zwar entspricht in der Figur die höhere Linie dem höheren Kreuz, d. h. dem höheren Nullpunkt, also der kleineren Schwingungszahl bei jedem Paar der  $s$ -Serie. Dies spiegelt sich in einer schon von *Rydberg* bemerkten Erscheinung in dem Intensitätsverhältnis der beiden Linien der Paare wider. Während nämlich in der Hauptserie die Linie der größeren Schwingungszahl  $1s - 2p_2$  die intensivere ist, hat in der  $s$ -Serie von Paaren die kleinere Schwingungszahl  $2p_2 - ms$  die größere Intensität. D. h. die größere Intensität hängt an dem Term  $mp_2$  im Gegensatz zu  $mp_1$ . Noch schlagender tritt etwas Ähnliches bei der magnetischen Aufspaltung der Linien hervor. Im magnetischen Felde wird die Linie *größerer* Schwingungszahl bei der Hauptserie genau so zerlegt wie die Linie *kleinerer* Schwingungszahl in der  $s$ -Serie und umgekehrt.

Rechts von diesen beiden Serien von Paaren ist die  $d$ -Serie und rechts davon die  $f$ -Serie und zwei Linien der  $g$ - und eine der  $h$ -Serie eingetragen. Die  $d$ -Serie hat dieselben zwei konstanten Terme wie die  $s$ -Serie.

Im Spektrum des Caesiums wird bei der  $d$ -Serie neben der Linie kleinerer Schwingungszahl bei den intensiveren Paaren noch eine Linie beobachtet. Die Reihe dieser Linien bildet eine Serie mit dem festen Term  $2p_2$  und einem Laufterm, den wir von dem Laufterm  $md$  der andern beiden Linien dadurch unterscheiden wollen, daß wir ihn mit  $md_2$ , den der andern beiden mit  $md_3$  bezeichnen. Wir haben es also streng genommen in der Serie mit je drei Linien zu tun

$$\nu = 2p_1 - md_2, \quad \nu = 2p_2 - md_3, \quad \nu = 2p_2 - md_2$$

statt mit einem Linienpaar. Aber der Unterschied zwischen  $md_2$  und  $md_3$  ist klein und wird für größere Werte von  $m$  unmerklich. Der Maßstab der Figur ist zu klein, um den Unterschied erkennen zu lassen.

Die Linie  $2p_2 - md_3$  ist stärker als die Linie  $2p_2 - md_2$ , die von  $2p_1 - md_2$  den allen Paaren gemeinsamen Abstand  $2p_1 - 2p_2$  hat. Bei Rubidium ist auch bei dem ersten der Paare der  $d$ -Serie neben der Linie kleinerer Schwingungszahl  $2p_2 - md_3$  eine etwas stärkere Linie  $2p_2 - md_2$  beobachtet. Es ist wohl anzunehmen, daß die Dinge sich in den Spektren von *K*, *Na*, *Li* ähnlich verhalten, nur daß hier der Unterschied zwischen  $md_2$  und  $md_3$  so klein ist, daß er nicht beobachtet werden konnte. Die  $f$ -Serie hat den Endterm  $3d$  des ersten Laufterms der  $d$ -Serie, und beim Caesium erhalten wir dementsprechend zwei Endterme  $3d_2$  und  $3d_3$ . Die Schwingungszahlen



sind somit

$$\nu = 3d_2 - mf \quad \text{und} \quad \nu = 3d_3 - mf$$

und bilden also eine Serie von Linienpaaren mit dem Abstand  $3d_2 - 3d_3$ .

Die Fig. 2 läßt sich in eine gewisse Analogie zu der Fig. 1 setzen, wenn wir uns denken, daß in Fig. 2 die Doppellinien in eine zusammenrücken und in jedem der verschiedenen vertikalen Streifen jeder Term mit entsprechenden Termen der andern Streifen den gleichen Wert erhält, d. h. daß die betreffende Linie in dieselbe Horizontale rückt. Die Terme der *s*-Serie reichen am tiefsten, und in der Reihenfolge *s-p-d-f-g-h* reichen sie weniger und weniger tief.

Beim Caesium sind auch bei den Paaren der *f*-Serie Begleiter<sup>20)</sup> beobachtet, so daß auch hier zwei Termfolgen  $mf_3$  und  $mf_4$  wie in der *p*- und *d*-Serie zu unterscheiden sind, und man wird zu der Vermutung geführt, daß alle Termfolgen außer den Termen *ms* bei allen Alkalien doppelt sind.

Die Terme *ms*, *mp*, *md*, *mf*, *mg*, *mh* nähern sich in dieser Reihenfolge für denselben Wert von *m* dem Werte  $\frac{R}{m^2}$  der Wasserstoffterme.

Die Messungen ergeben z. B. für Caesium:

$$6s = 2276 \cdot 7, \quad 6p_2 = 2656, \quad 6d_3 = 3584, \quad 6f = 3077, \quad 6g = 3059, \\ 6h = 3049. \quad \frac{R}{6^2} = 3046,6.$$

Nach *Bohr* ist dies so aufzufassen, daß die den letzten dieser Terme entsprechenden Bahnen in ihrem ganzen Verlauf von der Hülle der übrigen das Atom umgebenden Elektronen erheblich entfernt bleiben und daß dadurch Atom und Hülle zusammen auf das entfernte Elektron nahezu ebenso wirken wie ein von seinem Elektron befreites Wasserstoffatom.

Bei dem Vergleich dieser Terme für die Laufzahl  $m = 6$  ist diese so gerechnet, daß die *s*-Serie mit  $m = 1$ , die *p*-Serie mit  $m = 2$  usw. anfängt. Eine tiefere physikalische Einsicht gewinnt man, wenn man mit *Bohr* die Hauptquantenzahl (s. o. p. 793) als Laufzahl einführt und die Terme mit gleicher Hauptquantenzahl z. B.  $n = 6$  vergleicht. *Bohr* schließt aus dem Aufbau der Atome, daß beim Caesium die *s*-Serie und die *p*-Serie mit  $n = 6$ , die folgenden mit  $n = 3, 4, \dots$

20) Vgl. die interferometrischen Messungen von *K. W. Meißner*, Ann. d. Phys. 65 (1920), p. 378.



anfangen. Die Terme für  $n = 6$  lauten dann

$$6s = 31407, \quad 6p_2 = 19674, \quad 6d_3 = 3584, \quad 6f = 3077, \\ 6g = 3059, \quad 6h = 3049.$$

Von der  $d$ -Serie an haben wir dieselben Terme wie oben, während die Termwerte für die  $s$ - und  $p$ -Serie weit größer sind. Von der  $d$ -Serie an verläuft die Bahn des äußersten Elektrons ganz außerhalb des übrigen Gebildes und wird dadurch mit der entsprechenden Elektronenbahn um ein Wasserstoffatom vergleichbar, während sie bei der  $s$ - und  $p$ -Serie in das Innere des übrigen Gebildes eintaucht.<sup>21)</sup>

Wie *Sommerfeld* gefunden hat, haben die den verschiedenen Termreihen entsprechenden Bahnen in bezug auf den Kern verschiedene Drehimpulse, die durch ganze Vielfache von  $\frac{h}{2\pi}$  bestimmt werden. Diese ganze Zahl, die „azimutale Quantenzahl“, wie *Sommerfeld*, die „Nebenquantenzahl“, wie *Bohr* sie nennt, charakterisiert somit die Termreihe. Die  $s$ -Terme entsprechen der Quantenzahl 1, die  $p$ -Terme 2, die  $d$ -Terme 3, die  $f$ -Terme 4, die  $g$ -Terme 5. Statt der Bezeichnungen  $s, p, d, f, g, h$  ergibt sich somit die einfachere und physikalisch bedeutungsvollere, daß man eine Termreihe durch die azimutale Quantenzahl bezeichnet und die Terme eines Paares durch ihre Laufzahl, an die man als Index die azimutale Quantenzahl  $k = 1, 2, \dots$  anhängt, sei es daß man wie hier die Laufzahl  $m$  oder die von *Bohr* eingeführte Hauptquantenzahl  $n$  anwendet. Ein zweiter Index unterscheidet dann die beiden Terme des Paares.

Die Konfigurationen, denen die Terme  $ms, mp, \dots$  entsprechen, treten nun außer in diesen Serien von Linienpaaren auch noch in anderer Weise in Kombinationen von Anfangs- und Endkonfigurationen zusammen. *Ritz* hat zuerst auf diese von ihm „Kombinationslinien“ genannten Spektrallinien aufmerksam gemacht, deren Schwingungszahl gleich der Differenz der beiden Terme ist. Aber erst durch die Theorie von *Bohr* wurde ein Prinzip erkannt, das *Bohrsche* „Korrespondenzprinzip“, nach dem unter normalen Verhältnissen nur gewisse Kombinationen vorkommen können, andere nicht. Die azimutale Quantenzahl  $k$  erlaubt uns die Regel auszusprechen, die für alle unter normalen Verhältnissen entstehenden Spektrallinien gilt. Sie gehören nur zu solchen Termdifferenzen, deren azimutale Quantenzahlen um eine Einheit von einander verschieden sind. Bei den Spektrallinien der Hauptserie z. B. ist der Übergang von  $k = 2$  zu  $k = 1$ , bei der  $s$ -Serie von  $k = 1$  zu  $k = 2$ . Bei der  $d$ -Serie von  $k = 3$  zu  $k = 2$ ,

21) *N. Bohr*, Linienspektren und Atombau, Ann. d. Phys. 71 (1923), p. 228.



der  $f$ -Serie von  $k = 4$  zu  $k = 3$  usw. Es ist anzunehmen, daß alle Kombinationen, bei denen  $k$  sich um eine Einheit vergrößert oder verkleinert, auch wirklich vorkommen und jedenfalls für die kleineren Laufzahlen mit erheblicher Intensität vertreten sind, nur liegen die Terme vielfach so nahe bei einander, daß die entsprechenden Linien ins Ultrarote fallen, wo sie nicht leicht zu beobachten sind.

In kräftigen elektrischen Feldern<sup>22)</sup> kommen auch solche Kombinationen vor, bei denen sich  $k$  nicht oder um mehr als eine Einheit ändert. So sind z. B. im Spektrum des Lithiums und des Natriums unter anderen die Kombinationen von  $2p$  als Endterm mit den weiteren  $p$ -Termen als Anfangsterm beobachtet worden<sup>23)</sup>, deren Reihe man natürlich auch eine Serie nennen kann, wie jede Reihe von Kombinationslinien, bei denen der eine Term sich nur durch verschiedene Werte der Laufzahl unterscheidet. Beim Lithium und Natrium werden ferner einige der Kombinationen  $2p - mf$  beobachtet.

Die Kombinationslinien machen es manchmal möglich, die Werte der Terme zu verbessern, die aus den Serien vielleicht nicht so genau hervorgehen. Denn wenn man die Schwingungszahl einer Kombinationslinie und den einen ihrer beiden Terme genau kennt, so kann man den andern genau berechnen. So findet z. B. *Datta*<sup>24)</sup> im Spektrum des Kaliums die Kombinationslinie  $1s - 3d$  doppelt  $\nu = 21535 \cdot 62$  und  $\nu = 21538 \cdot 36$ . Da nun der  $s$ -Term gleich  $35005 \cdot 88$  genau bekannt ist und nach allen Analogien einfach sein muß, so schließt er daraus auf zwei Werte von  $3d$

$$3d_2 = 13470 \cdot 26 \quad \text{und} \quad 3d_3 = 13467 \cdot 52$$

und danach darauf, daß die Serienlinien  $2p_2 - md$  doppelt sein müssen wie beim Rubidium und Caesium.

Überblickt man die fünf Serienspektren der Alkalien, so zeigt sich sehr deutlich die Ähnlichkeit ihrer Bildung. Von Element zu Element ändert sich mit wachsender Atomzahl das Spektrum in regel-

22) In komplizierteren Spektren (schon bei den Erdalkalien vgl. Nr. 8 und dann besonders bei Cr, Mn, Fe usw.) treten Kombinationen mit  $\Delta k = 0$  und  $\Delta k = 2$  auch ohne die Mitwirkung elektrischer Felder auf. In diesen Fällen hat man auf das Vorhandensein zweier verschiedener Formen des Atomrumpfes zu schließen, welche den beiden kombinierenden Termen entsprechen („heteromorphe Terme“). Nur bei den Alkalien, wo der Atomrumpf die einfache und eindeutige Form der Edelgasschale hat, sind heteromorphe Terme und feldfreie Kombinationen  $\Delta k = 0$ ,  $\Delta k = 2$  ausgeschlossen.

23) *Lenard*, Ann. d. Phys. 11 (1903), p. 647.

24) *Datta*, Proc. Roy. Soc. A. 99 (1921), p. 69; vgl. auch *C. Runge*, Bemerkung über die Spektren der Alkalien, Die Naturwissenschaften, Jahrg. XI, p. 433. Dazu die Bemerkung von *F. Paschen*, p. 434.



mäßiger Weise. In Fig. 3 sind die Spektren in der gleichen Art wie in Fig. 2 die Serien des Caesiums gezeichnet. Nur sind die Linien weggelassen und allein das Kreuz jeder Serie sowie das gemeinsame Ende eingezeichnet, und zwar für jedes Element in je einer Kolonne. Mit andern Worten es sind die tiefsten  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -,  $f$ -Terme von der gestrichelten Linie nach unten gemessen eingetragen. Auf der linken Seite sind die Terme  $\frac{R}{m^2}$  hinzugefügt, nur daß für  $m = 1$  der betreffende Punkt  $\frac{R}{1^2}$  unterhalb der Zeichnung liegt. Für  $m = 2, 3, 4 \dots$  schließt er sich an die Reihen der tiefsten  $p$ -,  $d$ -,  $f$ -Terme an, wodurch es plausibel erscheint, daß man die Laufzahlen dieser Terme für  $p$  mit 2, für  $d$  mit 3, für  $f$  mit 4 bezeichnet, obgleich sie nicht mit den Hauptquantenzahlen in Einklang sind, die Bohr aus dem Elektronenaufbau der Atome gewinnt. Die Linienpaare sind in der Zeichnung wegen der Kleinheit des Maßstabes nicht angedeutet.

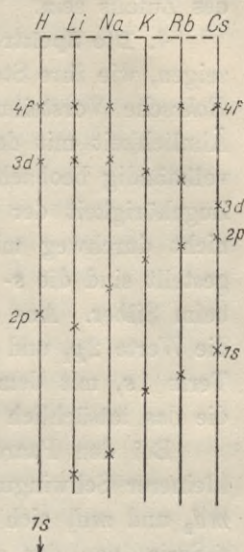


Fig. 3.

In der Trennung der beiden Komponenten eines Linienpaares zeigt sich ebenfalls eine gesetzmäßige Abhängigkeit von der Atomzahl. Die Quadratwurzel aus der Schwingungsdifferenz  $2p_1 - 2p_2$  der Paare in den  $s$ - und  $d$ -Serien und des ersten Paares der Hauptserie ist, wie die folgende Tabelle zeigt, sehr nahe linear von der Atomzahl abhängig.

$x = \text{Atomzahl}$	$2p_1 - 2p_2$	$\sqrt{2p_1 - 2p_2}$	$-0,757 + 0,4404x$	Differenz
Li 3	0,33 $\text{cm}^{-1}$	0,57 $\text{cm}^{-\frac{1}{2}}$	0,56	+ 0,01
Na 11	17,17 „	4,14 „	4,09	+ 0,05
K 19	57,70 „	7,60 „	7,61	- 0,01
Rb 37	237,6 „	15,41 „	15,54	- 0,13
Cs 55	554,0 „	23,54 „	23,47	+ 0,07

Wenn auch die gerechneten Werte nicht ganz innerhalb der Grenzen der Beobachtungsgenauigkeit bleiben, so deutet die Übereinstimmung doch an, daß die Schwingungsdifferenz in erster Linie von der Atomzahl, d. h. von der Kernladung, abhängt.

Der Umstand, daß die Schwingungsdifferenz bei einer Reihe von Linienpaaren eines Spektrums den gleichen Wert besitzt, hat in zahlreichen Fällen zur Entdeckung von Serien geführt. Denn bei der hohen Genauigkeit, mit der Spektrallinien gemessen werden können,

wird die Übereinstimmung zweier Schwingungsdifferenzen innerhalb der engen Grenzen der Beobachtungsgenauigkeit nicht leicht ein Werk des Zufalls sein.

4. Die Spektren von Kupfer, Silber und Gold. Diese Spektren zeigen, wie ihre Stellung im periodischen System und noch mehr die Bohrsche Vorstellung von dem Aufbau der Atome erwarten läßt, Ähnlichkeit mit den Spektren der Alkalien. Nur sind sie weniger vollständig beobachtet, am unvollständigsten das des Goldes, wo die Zugehörigkeit der beobachteten Paare zu den verschiedenen Serien nicht durchweg mit Sicherheit angegeben werden kann. Gut festgestellt sind die *s*- und *d*-Serien von Linienpaaren beim Kupfer und beim Silber. Aus dem Ende der *s*- und *d*-Serien ergeben sich dann die Werte  $2p_1$  und  $2p_2$  und aus dem laufenden Term der *s*-Serie der Term  $1s$ , mit dem dann  $1s - 2p_1$  und  $1s - 2p_2$  berechnet werden, die das tatsächlich beobachtete erste Glied der *p*-Serie darstellen.

Bei den Paaren der *d*-Serie hat wie beim Caesium die Linie kleinerer Schwingungszahl einen Begleiter, so daß zwei Termreihen  $md_2$  und  $md_3$  sich ergeben.  $3d_2$  und  $3d_3$  liefern die Endterme der *f*-Serie, von der allerdings nur ein Glied aufgefunden ist. Gestützt wird der betreffende *f*-Term indessen durch ein Kombinationslinienpaar, das mit diesem Term und mit  $2p_1$  und  $2p_2$  gebildet ist. Auch verschiedene andere Kombinationslinien stärken die Zuversicht, daß die Linien richtig gedeutet sind, obgleich viele Linien übrig bleiben, die sich nicht in Serien ordnen lassen.

Die Schwingungsdifferenzen  $2p_1 - 2p_2$  der Paare wachsen auch hier von Element zu Element mit der Atomzahl und wie bei den Alkalien ist die Quadratwurzel aus der Schwingungsdifferenz nahezu eine lineare Funktion der Atomzahl, wie die folgende Tabelle zeigt.

$x = \text{Atomzahl}$	$2p_1 - 2p_2$	$\sqrt{2p_1 - 2p_2}$	$-11,915 + 0,9202x$
Cu 29	248,4	15,76	14,77
Ag 47	920,6	30,34	31,33
Au 79	3815,6	61,77	60,78

Als Funktion der Atomgewichte ist die Übereinstimmung noch etwas besser:

	$x = \text{Atomgewicht}$	$\sqrt{2p_1 - 2p_2}$	$-5,787 + 0,3443x$
Cu	63,57	15,76	15,42
Ag	107,88	30,34	30,68
Au	197,2	61,77	61,43

Immerhin liegen aber auch hier die Abweichungen außerhalb der Beobachtungsgenauigkeit.



Am überzeugendsten für die Analogie der Linien mit denen der Alkalien ist die Tatsache, daß sie im magnetischen Felde genau in derselben charakteristischen Weise aufgespalten werden, wie die entsprechenden Linien der Alkalien.

##### 5. Die Spektren der zweiten Kolonne des periodischen Systems.

Auch in der zweiten Kolonne des periodischen Systems sind Serienspektren beobachtet worden und spiegeln die chemischen Verwandtschaften wider, wenn auch hier die Gesetzmäßigkeiten viel schwieriger aufzufinden sind wegen der zahlreichen Linien, die mit den Serien bis jetzt nicht in Zusammenhang gebracht werden können und daher noch zu manchen Lücken und Unsicherheiten Anlaß geben. Wir haben es mit dreierlei Arten von Serien zu tun, Serien von Einzellinien, Serien von Triplets und Serien von Linienpaaren wie bei den Alkalien. In den drei Gruppen treten wie bei den Alkalien  $p$ -,  $s$ -,  $d$ -,  $f$ -Serien auf. Die Serien von Linienpaaren gehören dem ionisierten Atom an und werden vorzugsweise im Funkenspektrum beobachtet. Sie haben denselben Aufbau wie das Spektrum der Alkalien. Dies Verhalten entspricht dem von *A. Sommerfeld* und *W. Kossel* aufgestellten „Verschiebungssatz“, wonach das Spektrum eines ionisierten Atoms seiner Struktur nach gleich ist dem Spektrum des nach der Atomnummer vorhergehenden neutralen Atoms.<sup>25)</sup> In den Formeln für die Serien dieser Linienpaare ist dann aber entsprechend der doppelten Kernladung die Konstante  $R$  durch  $2^2R$  zu ersetzen.

Das Serienspektrum des neutralen Atoms dieser Gruppe möge an dem Beispiel des Quecksilbers an der Hand der Fig. 4 erläutert werden. Die Triplettserien sind ähnlich wie oben bei der Beschreibung der Alkalien in fünf Kolonnen dargestellt, die den  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -,  $f$ -,  $g$ -Serien entsprechen. Ebenso sind die Serien von Einzellinien gezeichnet. Die Schwingungszahlen sind von unten nach oben zu zählen, wobei die Kreuze ihre Nullpunkte angeben. Die Energien der Terme sind von der gestrichelten Linie ausgehend nach unten zu zählen. Das Serienspektrum der Einzellinien ist dem der Alkalien ähnlich gebaut, nur daß die  $F$ -Serie<sup>26)</sup> nicht mehr beobachtet ist und daß die Einzellinien an Stelle der Paare treten.

Der niedrigste Term ist  $1S$ , der den Endterm der  $P$ -Serie und daher für sie den Nullpunkt der Schwingungszahlen bildet. Seiner tiefen Lage entsprechend hat die  $P$ -Serie sehr hohe Schwingungszahlen. Das erste Glied der  $P$ -Serie liegt bei  $\lambda = 1849 \cdot 10^{-8}$  cm

25) Verhandl. d. Deutsch. Phys. Ges., Jahrg. 21 (1919), p. 240.

26) Die Serien der Einzellinien werden gewöhnlich mit großen Buchstaben bezeichnet.

$\nu = 54069 \text{ cm}^{-1}$  und ist vermutlich die stärkste Linie des ganzen Spektrums, nur daß sie durch ihre Lage im Ultraviolett, wo schon

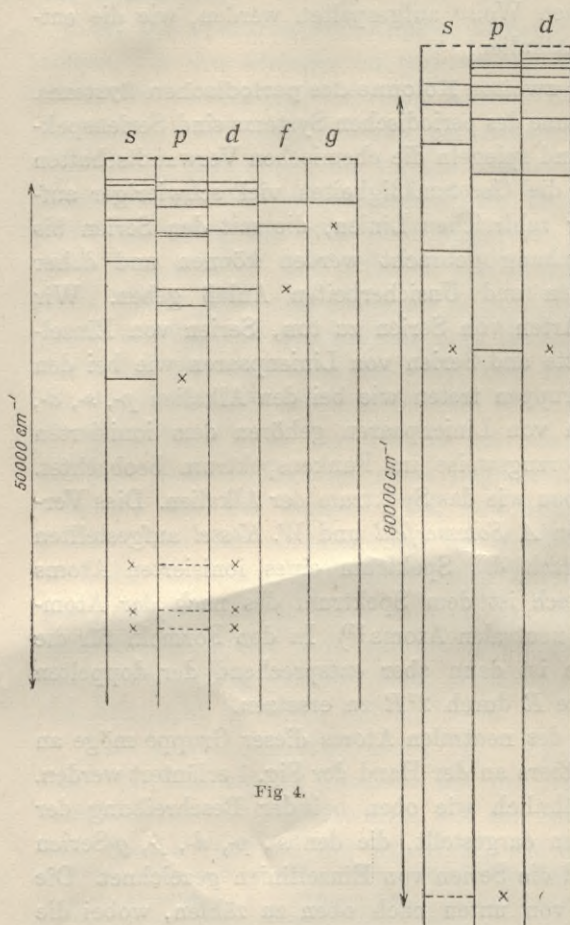


Fig. 4.

die Luft anfängt, undurchsichtig zu werden, nicht so stark auffällt. Auch bei Mg, Zn, Cd liegt die entsprechende Linie im Ultraviolett, während sie in den Spektren von Ca, Sr, Ba, Ra in den sichtbaren Teil fällt und hier schon seit langer Zeit als die Linie bekannt ist, die bei niedriger Temperatur der Lichtquelle am intensivsten ausgestrahlt wird. Die Wellenlängen sind Ca 4226, Sr 4607, Ba 5535, Ra 4826 Å.

Die Triplettserien-Systeme der zweiten Kolonne des periodischen Systems haben alle die Eigentümlichkeit, daß die drei Endkonfigurationen der s- und d-Serie niedrigere Energie haben als die End-

konfiguration der p-Serie. In der Figur zeigt sich das in der Lage der drei Nullpunkte der Schwingungszahlen der s- und d-Serie zu dem Nullpunkt in der p-Serie. Sie liegen umgekehrt zueinander wie in den einfachen Serien und wie in den Dublettserien bei den Alkalien. Infolgedessen ist zu erwarten, daß bei den Triplettserien nicht das erste Glied der Hauptserie überwiegend stark ist, wie bei den Alkalien, sondern die ersten Glieder der s- und d-Serie. In der Tat sind diese auffallend stark. Es läßt sich aber über ihre Stärke im Verhältnis zum ersten Glied der Hauptserie nichts Sicheres aussagen, weil dieses im Ultrarot liegt und daher seine Intensität mit den sichtbaren Linien nicht verglichen ist.



Ebenso wie in der ersten Kolonne des periodischen Systems die Linienpaare der  $d$ -Serie noch einen Begleiter in der Nähe der Komponente kleinerer Schwingungszahl zeigen oder vermuten lassen, wo er nicht beobachtet ist, so tritt etwas Analoges bei den Triplets der  $d$ -Serien ein. Statt eines Terms  $md$  haben wir drei Terme  $md_1, md_2, md_3$ , die nur wenig voneinander verschieden sind und deren Differenzen zwischen dem ersten und zweiten und zweiten und dritten im Allgemeinen schrittweise zunehmen, ebenso wie dies bei den  $mp$ -Termen der Fall ist, die wir auch für den Augenblick vom kleineren zum größeren Intervall mit  $mp_1, mp_2, mp_3$  numerieren. Bei jedem Triplet der  $d$ -Serie haben wir also drei Endterme  $2p_1, 2p_2, 2p_3$  und drei Anfangsterme  $md_1, md_2, md_3$ . Diese Reihenfolge ordnet die Terme zugleich von unten nach oben, es ist in allen diesen Spektren  $2p_1 > 2p_2 > 2p_3$  und  $md_1 > md_2 > md_3$ .<sup>27)</sup> Von den Übergängen  $md$  zu  $2p$  kommen aber nicht alle neun vor, sondern nur sechs. Von  $md_1$  sind alle drei nach  $2p_1, 2p_2, 2p_3$  zu beobachten, von  $md_2$  nur die nach  $2p_2$  und  $2p_3$  und von  $md_3$  nur der nach  $2p_3$ . Wegen des kleinen Unterschiedes zwischen  $md_1, md_2, md_3$  haben wir daher das folgende Bild. Drei Linien

$$\nu = 2p_1 - md_1, \quad 2p_2 - md_2, \quad 2p_3 - md_1$$

mit denselben Schwingungsdifferenzen wie die Triplets der  $s$ -Serie

$$\nu = 2p_1 - ms, \quad 2p_2 - ms, \quad 2p_3 - ms.$$

Von diesen drei Linien ist  $2p_1 - md_1$  einfach;  $2p_2 - md_1$  hat einen Begleiter  $2p_2 - md_2$  und  $2p_3 - md_1$  hat zwei Begleiter  $2p_3 - md_2$  und  $2p_3 - md_3$ . Der Begleiter  $2p_2 - md_2$  der mittleren Linie  $2p_2 - md_1$  hat von dem ersten Begleiter  $2p_3 - md_2$  der dritten Linie denselben Abstand  $2p_2 - 2p_3$  wie die zweite und dritte Linie.

Um die nicht eintretenden Kombinationen einfach angeben zu können, hat Sommerfeld<sup>28)</sup> die  $p$ -Terme mit  $mp_0, mp_1, mp_2$  anstatt mit  $mp_1, mp_2, mp_3$  bezeichnet und die Indizes  $j = 0, 1, 2$  bei den  $p$ -Termen,  $j = 1, 2, 3$  bei den  $d$ -Termen *innere* Quantenzahlen genannt. Man kann dann die auftretenden Kombinationen durch die einfache Aussage charakterisieren, daß nur diejenigen eintreten, bei denen die „innere Quantenzahl“  $j$  sich nicht oder nur um eine Einheit vermehrt

27) Die bisher übliche Bezeichnungsweise ist umgekehrt. Durch neuere Untersuchungen rechtfertigt sich aber die hier gewählte Bezeichnung mit der unten auf der Seite angegebenen Modifikation.

28) Vgl. die drei zusammengehörenden Arbeiten: Ann. d. Phys. 63 (1920), p. 121; 70 (1923), p. 32; 73 (1924), p. 209.



oder vermindert. Zugleich erhält man damit eine einfache Regel, durch welche die Intensitäten ausgedrückt werden. Diejenigen Übergänge sind die stärksten, bei denen die innere Quantenzahl  $j$  sich in demselben Sinne verändert wie die azimutale Quantenzahl  $k$ ,<sup>9</sup> und diejenigen Übergänge sind die schwächsten, bei denen sich  $j$  entgegengesetzt ändert wie  $k$ . Von den drei Linien  $2p_2 - md_1$ ,  $2p_2 - md_2$ ,  $2p_2 - md_3$  z. B. ( $2p_2$  bedeutet hier also dasselbe, was oben  $2p_3$  genannt wurde), ist  $2p_2 - md_3$  die stärkste,  $2p_2 - md_1$  die schwächste. Die Begleiter der Linien  $2p_1 - md_1$  sind also stärker als diese Linien selbst, und der entferntere Begleiter von  $2p_2 - md_1$  ist stärker als der nähere, so daß bei den höheren Gliedern der Serie die Begleiter noch sichtbar sein können, wenn die Linien  $2p_1 - md_1$  und  $2p_2 - md_1$  nicht mehr sichtbar sind. Dadurch kann der Anschein entstehen, als ob die Triplets nicht die konstanten Schwingungsdifferenzen  $2p_0 - 2p_1$  und  $2p_1 - 2p_2$  zeigten. Der Index 0 bei den  $p$ -Termen hat noch eine besondere Bedeutung, von der unten die Rede sein wird.

Die Terme  $3d_1$ ,  $3d_2$ ,  $3d_3$  sind nun wieder die Endterme der  $f$ -Serie, deren Schwingungszahlen die Formen haben

$$2d_1 - mf, \quad 2d_2 - mf, \quad 2d_3 - mf.$$

Beim Quecksilber sind indessen von dieser Serie nur zwei Glieder und auch diese nur unvollkommen gemessen, ähnlich bei Mg, Zn, Cd. Beim Ca, Sr, Ba hingegen ist sie sehr gut beobachtet, und bei Ba sind die  $mf$ -Terme auch als dreifach erkannt. Mit der Bezeichnung  $mf_2$ ,  $mf_3$ ,  $mf_4$  lassen sich wieder die auftretenden Kombinationen durch die Sommerfeldsche Regel ausdrücken, daß die innere Quantenzahl  $j = 1, 2, 3, 4$  beim Übergang von  $mf$  zu  $2d$  sich nicht oder nur um eine Einheit verändert. Das Verhältnis der Abstände  $mf_2 - mf_3$  und  $mf_3 - mf_4$  ist unregelmäßig,  $mf_2 - mf_3$  ist kleiner als  $mf_3 - mf_4$ , in einigen Fällen fast gleich, in einem Fall kleiner als  $\frac{1}{4}(mf_3 - mf_4)$ .

Die Figur kann nun auch dazu dienen, die Schwingungszahlen der Kombinationslinien darzustellen, von denen eine große Anzahl beobachtet ist. Es kommen Übergänge zwischen den Termen der Serien von Einzellinien für sich und denen der Triplettserien für sich vor, wie auch Übergänge zwischen den Einzeltermen und den Tripletts-terminen. Von den Termen  $2p_j$  zu dem niedrigsten Term der  $S$ -Serie kommt nur der Übergang von  $2p_1$ <sup>29)</sup> vor, dem eine intensive Linie entspricht.

Die Schwingungsdifferenzen der Triplets der  $s$ - und  $d$ -Serien und

29) Über die Eigenschaft dieser sog. Resonanzlinie vgl. A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., p. 527.



der Dubletts in den Spektren der ionisierten Atome wachsen mit wachsenden Atomzahlen ähnlich wie in der ersten Kolonne des periodischen Systems. Im Spektrum des ionisierten Atoms hat man:

$A = \text{Atomzahl}$	$D = \text{Schwingungsdifferenz}$	$\sqrt{D}$	$0,7696 A$
Be : 4	6,61	2,57	3,08
Mg : 12	91,55	9,57	9,24
Ca : 20	222,9	14,93	15,39
Sr : 38	800,0	28,29	29,24
Ba : 56	1691,0	41,12	43,10
Ra : 88	4858,4	69,70	67,72

$A = \text{Atomzahl}$	$D = \text{Schwingungsdifferenz}$	$\sqrt{D}$	$1,0177 A$
Zn : 30	872,5	29,54	30,53
Cd : 48	2484,0	49,84	48,85
Hg : 80	9829,3	99,14	81,42

In der Reihe Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra sind die Quadratwurzeln aus den Schwingungsdifferenzen den Atomzahlen bis auf wenige Prozent proportional. In der Reihe Zn, Cd, Hg dagegen kann es nur für Zn und Cd behauptet werden, die Schwingungsdifferenz von Hg ist erheblich größer.

Bei den Triplets findet man:

$A = \text{Atomnummer}$	$D_1 =$ 1. Differenz	$D_2 =$ 2. Differenz	$\sqrt{D_1}$	$\sqrt{D_2}$	$0,5265 A$	$0,3503 A$
Be : 4	2,36	0,67	1,54	0,82	2,11	1,40
Mg : 12	40,92	19,89	6,40	4,46	6,32	4,20
Ca : 20	105,9	52,3	10,29	7,23	10,53	7,01
Sr : 38	394,4	187,0	19,86	13,68	20,01	13,31
Ba : 56	878,0	370,5	29,63	19,25	29,48	19,62
					$0,6915 A$	$0,475 A$
Zn : 30	388,91	189,78	19,72	13,78	20,75	14,25
Cd : 48	1171,05	541,86	34,22	23,28	33,19	22,80
Hg : 80	4630,6	1767,3	68,05	42,04	55,32	38,01

Wie bei den Dubletts sind auch hier in der ersten Gruppe die Quadratwurzeln aus den Schwingungsdifferenzen einigermaßen proportional den Atomnummern. Bei Zn, Cd, Hg aber zeigt Hg eine wesentlich größere Differenz.

6. Die Spektren der dritten Kolonne des periodischen Systems.

In der dritten Kolonne des periodischen Systems sind ausführliche Serien von Dubletts bei Al, Ga, In, Tl beobachtet worden. Wie bei den Alkalien und den Funkenspektren der Elemente der zweiten

Kolonnen unterscheiden wir wieder  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -,  $f$ -Serien, die zu einander in der geschilderten Beziehung stehen.<sup>30)</sup> Die beiden Endterme der  $s$ -Serie  $2p_1$  und  $2p_2$  entsprechen einer niedrigeren Energie als der Endterm  $1s$  der  $p$ -Serie anders als bei den Alkalien.<sup>31)</sup> Die  $f$ -Serien sind bis jetzt nur bei Al und Tl aufgefunden worden. Die Terme der  $d$ -Serie sind wieder wie bei den andern Dublett-Spektren zweifach, so daß dadurch auch die  $f$ -Serie aus äquidistanten Dubletts bestehen muß. Das ist bei Tl auch beobachtet, während bei Al  $3d_1$  und  $3d_2$  so wenig von einander verschieden sind, daß sich daraus wohl erklärt, warum hier bei der schwerer zu beobachtenden  $f$ -Serie, die im Ultrarot liegt, die Paare nicht beobachtet worden sind. Kombinationslinien, deren Schwingungszahlen Differenzen dieser Serienterme sind, wurden bei In in geringer, bei Al in größerer Anzahl und zahlreich bei Tl beobachtet. Im Spektrum des Bors wird ein kräftiges Linienpaar beobachtet, daß nach seinem Verhalten im magnetischen Felde wahrscheinlich das erste Glied der  $s$ -Serie darstellt.

Die Schwingungsdifferenzen der Dubletts nehmen mit wachsender Atomnummer ähnlich wie in den ersten beiden Kolonnen des periodischen Systems zu.

$A = \text{Atom-}$ $\text{nummer}$	$D = \text{Schwingungs-}$ $\text{differenz}$	$\sqrt{D}$	$\frac{\sqrt{D}}{A}$	$0,76 + 0,004 A$
B : 5	15,3 $\text{cm}^{-1}$	3,91	0,78	0,78
Al : 13	112,0	10,58	0,81	0,81
Ga : 31	826,1	28,74	0,93	0,88
In : 49	2212,6	47,04	0,96	0,96
Tl : 81	7792,7	88,28	1,09	1,08

Der Quotient  $\frac{\sqrt{D}}{A}$  wächst, wie man sieht, langsam mit der Atomnummer  $A$  und zwar ungefähr linear.

Beim Aluminium sind auch die Spektren des einmal und des zweimal ionisierten Atoms von *Paschen*<sup>32)</sup> beobachtet worden und bestätigen auf das Schönste die Vorstellung *Bohrs* von dem Aufbau der Atome. Nach Abspaltung des äußersten Elektrons wird der Bau des Aluminiumatoms dem des Magnesiumatoms ähnlich. Eines

30) Auch einige wenige Glieder der  $g$ - und  $h$ -Serien sind beobachtet.

31) Beim Tl sind die beiden Linien  $2p_1 - 1s$  und  $2p_2 - 1s$  beide mehrfach und bestehen aus je drei Komponenten vgl. *E. Back*, Ann. d. Phys. 70 (1923), p. 367. Dennoch spaltet im magnetischen Felde die zweite genau wie  $D_2$ , die erste ähnlich wie  $D_1$  auf. In diesen Komponenten steckt daher noch eine weitere Quantenzahl.

32) *Paschen*, Ann. d. Phys. 71 (1923), p. 142 und p. 537.



der beiden am lockersten gebundenen Elektronen kann jetzt die analogen Bahnen wie beim Magnesium beschreiben, nur daß jetzt die Gesamtladung des Kerns mit der der übrigen Elektronen zusammen doppelt so groß ist. *Paschen* findet demgemäß das Spektrum dem des neutralen Magnesiums ganz ähnlich. Es werden Serien von Triplets beobachtet. Wegen der doppelten Zentralladung sind aber die Terme viermal so groß.

Wird auch ein zweites Elektron abgesprengt, so gleicht der Aufbau des Atoms dem des Natriums, und demgemäß zeigt das Spektrum Serien von Linienpaaren; aber wegen der dreifachen Zentralladung sind die Terme neunmal so groß. Durch die größeren Terme rücken die Spektren der ionisierten Atome nach der Seite der höheren Schwingungszahlen und es werden dadurch Kombinationen sichtbar, deren Analoga beim neutralen Atom nicht beobachtet sind, weil sie zuweit im Ultraroten liegen würden. Sie lassen daher vermuten, daß im Ultrarot auch das Spektrum des neutralen Atoms Serien von namhafter Intensität enthält, die den höheren azimutalen Quantenzahlen entsprechen.

**7. Die Spektren von Helium, Neon, Argon, Krypton.** Helium zeigt ein Spektrum, das sich aus zwei Gruppen von Serien, Spektrum des Orthohelium und Spektrum des Parhelium genannt, zusammensetzt, die beide eine große Ähnlichkeit mit einem Spektrum eines Alkalis haben. Beide Gruppen bestehen aus *s*-, *p*-, *d*- und *f*-Serien. In der ersten Gruppe geht die Ähnlichkeit darin noch weiter, daß es sich um Linienpaare handelt; aber das Intensitätsverhältnis ist ein anderes als bei den Alkalien, da die schwächere Komponente sehr viel schwächer ist. Auch ist die Zerlegung im magnetischen Felde eine andere als bei den entsprechenden Linien der Alkalien.<sup>33)</sup> Die Heliumlinien werden durch das magnetische Feld alle in normale Triplets zerlegt. Die zweite Gruppe besteht aus einfachen Linien. Auch hier sind *S*-, *P*-, *D*-, *F*-Serien beobachtet. Im äußersten Ultraviolett ist die *P*-Serie von *Th. Lyman*<sup>34)</sup> gefunden  $1S - mP$ , deren Endterm der stabilsten Konfiguration entspricht, während im Sichtbaren die *P*-Serie  $2S - mP$  schon lange vorher von *Runge* und *Paschen*<sup>35)</sup> beobachtet war.

Auch Helium gibt noch ein zweites Spektrum, das dem ionisierten Atom zukommt. Das ionisierte Heliumatom  $\text{He}^+$  besteht aus dem Kern und einem den Kern umkreisenden Elektron, ist also dem Wasserstoff-

33) *W. Lohmann*, Phys. Ztschr. 9 (1908), p. 145.

34) *Th. Lyman*, Nature 110 (1922), p. 278.

35) *Runge* und *Paschen*, Astroph. J. 3, p. 4.



Atom ähnlich nur daß es die doppelte Kernladung hat. Wir haben daher ein Spektrum zu erwarten, das dem des Wasserstoffs ähnlich ist. Es treten die Terme

$$\frac{4R}{m^2}$$

miteinander in Kombination.  $R$  hat einen etwas größeren Wert wie bei Wasserstoff, weil der gemeinsame Schwerpunkt des Kerns und des Elektrons hier dem Kern etwas näher liegt. (Vgl. Anmerk. 12.) Es ist  $R = 109722,1 \text{ cm}^{-1}$ .

Beobachtet sind die Serien

$$\nu = \frac{4R}{2^2} - \frac{4R}{m^2}, \quad \nu = \frac{4R}{3^2} - \frac{4R}{m^2} \quad \text{und} \quad \nu = \frac{4R}{4^2} - \frac{4R}{m^2}.$$

Hätte  $R$  denselben Wert wie beim Wasserstoff, so müßten bei der ersten und dritten Serie die den graden Werten  $m = 2\bar{m}$  entsprechenden Linien

$$\nu = \frac{R}{1^2} - \frac{R}{m^2} \quad \text{und} \quad \nu = \frac{R}{2^2} - \frac{R}{m^2}$$

mit den Wasserstofflinien zusammenfallen. Durch den größeren Wert von  $R$  haben sie eine um etwa 4 auf  $10^5$  größere Schwingungszahl. Die Linien der dritten Serie für ungrade Werte von  $m$  und die Linie  $\nu = \frac{4R}{3^2} - \frac{4R}{4^2}$  der zweiten Serie sind schon im Jahre 1897 zuerst in dem Sternspektrum von  $\eta$  Puppis<sup>36)</sup> durch *Pickering*, dann aber auch in einer Reihe von andern Sternspektren beobachtet worden. Die Serie wurde dem Wasserstoff zugeschrieben bis *N. Bohr* sie als Heliumserie erkannte<sup>37)</sup>, nachdem *Fowler* sie zusammen mit der Serie  $\frac{4R}{3^2} - \frac{4R}{m^2}$  in Helium, das nur wenig Wasserstoff enthielt, beobachtet hatte.<sup>38)</sup> Aus den *Fowlerschen* Messungen der Serie  $\frac{4R}{3^2} - \frac{4R}{m^2}$  leitete *Bohr* den seiner Theorie entsprechenden Unterschied der Werte von  $R$  für Helium und Wasserstoff ab und *F. Paschen*<sup>39)</sup> bestätigte den Unterschied durch die Messung des Abstandes der Heliumlinien  $\nu = \frac{4R}{4^2} - \frac{4R}{m^2}$  für gerade Werte von  $m$  von den dicht daneben liegenden Wasserstofflinien der *Balmerschen* Serie.

Die Spektren der andern Edelgase gleichen dem von Helium nicht. Mit der höheren Atomnummer verschwindet die Einfachheit.

36) *Astroph. J.* 5 (1897), p. 92.

37) *Nature*, 92 (1914), p. 231.

38) *Month. Not. Roy. Astr. Soc.* 73 (1912), p. 62.

39) *Ann. d. Phys.* 50 (1916), p. 906.



Das Spektrum des *Neon* ist von *F. Paschen*<sup>40)</sup> auf 10 Reihen von *p*-Termen, 4 Reihen von *s*-Termen und 12 Reihen von *d*-Termen zurückgeführt, die zu dem aus mehr als 800 Linien bestehenden Spektrum zusammentreten. Die Formeln für die Terme haben hier zum Teil die von *Ritz* angegebene Form, in den übrigen tritt zu der *Ritzschen* Form noch eine Konstante hinzu, deren physikalischen Sinn *W. Grotrian*<sup>41)</sup> deutet und in Zusammenhang mit dem Röntgenspektrum (*L*-Serie) des *Neon* bringt. Die Terme der letzteren Gruppe bestehen nach *Back* und *Landé*<sup>42)</sup> aus Einfach und Triplett-Termen, die der ersten Gruppe aus Triplet- und Quintett-Termen.

In ähnlicher Weise scheint sich das Krypton- und Argon-Spektrum analysieren zu lassen, in denen schon *Rydberg*<sup>43)</sup> eine große Reihe von konstanten Schwingungsdifferenzen erkannt hat.

### 8. Die Regeln der zusammengesetzten Dubletts und Tripletts.

Um die Gesetzmäßigkeiten zu beschreiben, die in den übrigen Spektren gefunden sind, soll zunächst über die Liniengruppen berichtet werden, die sich als eine Verallgemeinerung der bisher besprochenen Dubletts und Tripletts herausgestellt haben. Schon bei diesen fanden wir, daß sogenannte Dubletts zuweilen aus drei Linien, sogenannte Tripletts aus sechs Linien bestanden. Diese Dubletts entstehen aus der Kombination von zwei *p*-Termen mit zwei *d*-Termen, wobei aber von den vier Kombinationen eine ausfällt. Die Tripletts entstehen aus der Kombination von drei *p*-Termen mit drei *d*-Termen, wobei von den neun Kombinationen drei ausfallen. Der Grund, weshalb diese Liniengruppen immer noch Dubletts und Tripletts genannt werden, liegt darin, daß die *d*-Terme nur wenig voneinander verschieden sind. Indem man nun die nahe beieinander liegenden Spektrallinien als eine Linie auffaßt, hat man den Eindruck eines Dubletts oder Tripletts. Wir können diese beiden Liniengruppen durch die nebenstehenden beiden Figuren (Fig. 5) darstellen, in denen die *p*-Terme durch Punkte auf der mit *p* bezeichneten, die *d*-Terme durch Punkte auf der mit *d* bezeichneten vertikalen Linie und ihre Kombinationen durch die Verbindungslinien der *p*-Punkte und der *d*-Punkte wiedergegeben sind. Die von *p* nach *d* aufsteigenden Linien stellen die stärksten, die ab-

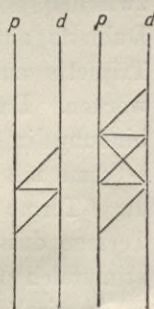


Fig. 5.

40) *F. Paschen*, Ann. d. Phys. 60 (1919), p. 405 und 63 (1920), p. 201.

41) *W. Grotrian*, Ztschr. f. Phys. 8 (1922), p. 116.

42) Vgl. die Monographie von *Back* und *Landé*, Zeemaneffekt und Multiplettstruktur der Spektrallinien, Berlin 1924, p. 54.

43) *J. R. Rydberg*, Astroph. J. 6 (1897), p. 338.



steigenden die schwächsten Kombinationen dar. Die obersten der von links nach rechts aufsteigenden Strecken sollen unter diesen wieder die stärksten Kombinationen darstellen. Im allgemeinen stehen die  $p$ - und  $d$ -Terme, in dieser Reihenfolge gezeichnet, auch in der Reihenfolge ihrer Niveauhöhen.

Dieselben  $p$ -Terme geben bei der Kombination mit den  $s$ -Termen eigentliche Dubletts und Tripletts ohne Nebenlinien. D. h. die  $s$ -Terme sind einfach. Hier können bei den Dubletts nur zwei, bei den Tripletts nur drei Linien auftreten entsprechend der Kombination des  $s$ -Terms mit den zwei oder drei  $p$ -Termen. Wir wollen in der Figur (Fig. 6) auch diese Linien dadurch ausdrücken, daß wir den  $s$ -Term hinzu-



Fig. 6.

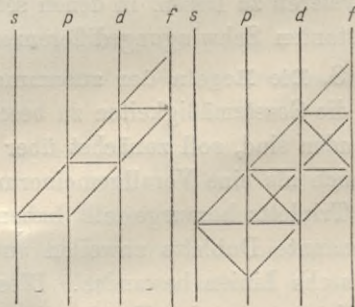


Fig. 7.

zeichnen. Um auch hier die Intensitäten nach demselben Plan wie zwischen  $p$  und  $d$  richtig wiederzugeben, muß der  $s$ -Term bei den Dubletts auf die gleiche Höhe mit dem unteren  $p$ -Term, bei den Tripletts auf die gleiche Höhe mit dem mittleren  $p$ -Term gesetzt werden. Dann entspricht wieder der von  $s$  zu  $p$  aufsteigenden Verbindungslinie die stärkste Kombination unter den Kombinationen des  $s$ -Terms mit den  $p$ -Termen, der absteigenden die schwächste. Soweit die  $f$ -Terme beobachtet sind, gilt für ihre Kombination mit den  $d$ -Termen dasselbe, und indem wir vermuten, daß auch für die höheren azimuthalen Quantenzahlen dasselbe gilt, erhalten wir die folgende schematische Darstellung für die Dubletts und Tripletts (Fig. 7) die sich, soweit die Beobachtungen reichen, bestätigt hat.

Die Zerlegung der Linien im magnetischen Felde hat einen merkwürdigen Zusammenhang gezeigt zwischen der Anordnung der Terme nach dem obigen Schema und ihrer Aufspaltung, aus der dann die Aufspaltung der Kombinationslinien durch Differenzenbildung berechnet werden kann.<sup>44)</sup> Es wird dadurch möglich aus der Stellung zweier

44) Die Anwendung des Kombinationsprinzips auf den Zeemaneffekt wurde zuerst ausgesprochen von T. von Lohuizen, Amsterd. Akad. (Mai 1919) und weiter



Terme in dem obigen Schema die magnetische Aufspaltung der Spektrallinie zu berechnen, die ihrer Kombination entspricht, und umgekehrt aus der Aufspaltung einer Spektrallinie auf die möglichen Stellungen der Terme in dem obigen Schema zu schließen, aus deren Kombination sie entsteht, selbst in solchen Fällen, wo eine Serienordnung noch nicht gelungen ist, vielleicht auch nicht vorhanden ist.

Im Spektrum von Be, Mg, Ca, Sr, Ba sind Kombinationen von drei aus den Serien bekannten  $p$ -Termen mit drei andern Termen beobachtet, die durch die magnetische Zerlegung auch als  $p$ -Terme erkannt worden sind. In dem Schema nehmen beide Systeme der drei Terme dieselben Plätze ein. Um die auftretenden Kombinationen graphisch darzustellen zeichnen wir beide Termreihen als Punkte in zwei Vertikalen nebeneinander (Fig. 8). In allen den beobachteten Fällen bleibt die Kombination der beiden untersten Terme aus, während die beiden höchsten Terme die stärkste Kombination geben. Diese Liniengruppen werden in der Regel dadurch entdeckt, daß die gleichen Schwingungsdifferenzen mehrere Male auftreten. Man übersieht das am Besten, wenn man den Termen  $p$  drei Reihen und den Termen  $p'$  drei Kolonnen entsprechen läßt, so daß neun Felder entstehen, in denen sich die Reihen und Kolonnen kreuzen und die den neun Kombinationen entsprechen. Von den neun Feldern müssen dann drei unbesetzt bleiben. Als Beispiel möge die Gruppe der sechs starken Kalziumlinien in der Nähe von  $\lambda = 4300 \text{ \AA}$  hergesetzt werden.

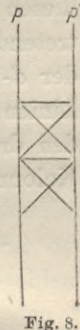


Fig. 8.

$p \backslash p'$	10752,5	(86,8)	10839,3	(47,6)	10886,9
33988,7	23236,2	(86,8)	23149,4		
(105,9)	(105,9)		(105,9)		
34094,6	23342,1	(86,8)	23255,3	(47,6)	23207,7
(52,3)			(52,3)		
34146,9			23307,6		

Die Diagonalfelder von links oben nach rechts unten entsprechen den horizontalen Verbindungslinien der Figur, so daß das unterste dieser Felder leer bleiben muß ebenso wie das Feld rechts oben und links unten, die keiner der sechs Verbindungslinien entsprechen. Die Schwingungsdifferenzen 86,8 und 105,9 treten zweimal auf. Da die  $p$ -Terme und damit auch ihre Differenzen 105,9 und 52,3 aus den Triplettserien von Kalzium wohl bekannt sind, so verraten eben diese

ausgeführt von A. Sommerfeld, Naturwissensch. 1920. Die endgültigen magnetischen Termaufspaltungen im Dublett- und Triplettsystem verdankt man A. Landé, Ztschr. f. Phys. 5 (1921) p. 231.



Differenzen die Anwesenheit der  $p$ -Terme in der Liniengruppe. Die Übereinstimmung der beiden Differenzen 86,8 und der Umstand, daß die Differenz 47,6 ungefähr gleich der Hälfte jener Differenz ist, wie immer bei den Triplett- $p$ -Termen, beweist, daß es sich um drei neue Triplett-Terme handelt, die durch ihre magnetische Zerlegung und durch das Leerbleiben des untersten diagonalen Feldes als  $p$ -Terme erkannt werden und nun aus ihren Differenzen gegen die schon bekannten  $p$ -Terme berechnet werden können.<sup>45)</sup>

Ferner sind in den Spektren von Ca und Ba weitere neue  $p$ -Terme gefunden aus Liniengruppen, die durch Kombination der aus den Triplettserien bekannten  $d$ -Terme mit neuen  $p$ -Termen entstehen. Bei diesen Gruppen haben wir die Fig. 5 zugrunde zu legen, um die auftretenden Kombinationen zu überblicken, ebenso wie bei den Triplets der  $d$ -Serie. Als Beispiel möge die Gruppe der sechs starken Ca-Linien in der Nähe von  $\lambda = 5270 \text{ \AA}$  angeführt werden, wobei wir den drei  $p$ -Termen drei verschiedene Reihen, den drei  $d$ -Termen drei Kolonnen entsprechen lassen.

$p \backslash d$	28933,5	(21,7)	28955,2	(13,9)	28969,1
9964,9	18968,6	(21,7)	18990,3	(13,9)	19004,2
(4,8)			(4,8)		(4,8)
9969,7			18985,5		19999,4
(1,9)					(1,9)
9971,6					18997,5

Die drei Diagonalfelder von links oben nach rechts unten entsprechen den von  $p$  nach  $d$  hinaufführenden Verbindungsstrecken, das Glied rechts oben der von  $p$  nach  $d$  abwärts führenden Strecke. Jene Kombinationen liefern die drei stärksten Spektrallinien der Gruppe (links oben die stärkste), diese die schwächste. Daß die drei bekannten  $d$ -Terme hier in Frage kommen, erkennt man aus den Differenzen 13,9 und 21,7. Daß es sich außerdem um neue  $p$ -Terme handelt ergibt sich aus den leeren Feldern und der magnetischen Zerlegung.

Auch ein Triplett neuer  $d$ -Terme ist auf analoge Weise in den Spektren von Ca, Sr, Ba entdeckt worden. Die Liniengruppe von sieben Linien wird durch die Kombinationen dreier aus der Triplettserie bekannter Terme mit drei neuen  $d$ -Termen gebildet. Die ent-

45) *Saunders* und *Russell* [Astrophys. J. 61 (1925)], haben die Zahl der bekannten  $pp'$ -Gruppen bei Ca auf 5 erhöht. Die 5  $p'$ -Triplets bilden eine Serie, deren Grenze von der gewöhnlichen  $p$ -Serie abweicht. Die Terme  $mp$  und  $mp'$  sind heteromorphe Terme [vgl. Anm. 22 und *G. Wentzel*, Phys. Ztschr. 24 (1923), p. 104; 25 (1924), p. 182].



sprechende Fig. 9 zeigt die auftretenden Kombinationen. Als Beispiel diene die Gruppe von sieben starken Bariumlinien zwischen  $\lambda = 6343$  und  $\lambda = 6696 \text{ \AA}$ .

$d \backslash d'$	17050,2	(448,2)	17498,4	(339,6)	17838,0
32433,0	15382,8	(448,2)	14934,6		
(381,1)	(381,1)		(381,1)		
32814,1	15763,9	(448,2)	15315,7	(339,6)	14976,1
(181,5)			(181,5)		(181,5)
32995,6			15497,2	(339,6)	15157,6

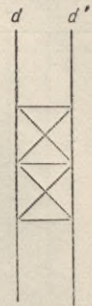


Fig. 9.

Die Diagonalglieder, die den horizontalen Verbindungsstrecken entsprechen, stellen die stärksten Linien der Gruppe dar, die oberste die stärkste. Die Kombinationen unterscheiden sich von denen zwischen zwei dreifachen  $p$ -Termreihen dadurch, daß die Verbindungsstrecke der beiden tiefsten Terme nicht fortfällt, abgesehen davon, daß die magnetische Zerlegung die Terme als  $d$ -Terme kennzeichnet.

Sommerfeld hat die Regeln, nach denen die Kombinationen auftreten (vgl. Nr. 5), dadurch in eine Formel gebracht, daß er den drei  $p$ -Termen von unten nach oben die „inneren Quantenzahlen“ 0, 1, 2, den drei  $d$ -Termen die inneren Quantenzahlen 1, 2, 3, den  $f$ -Termen 2, 3, 4 und so weiter zuspricht. Das Ausbleiben der Kombination der untersten  $p$ -Terme in der Liniengruppe  $pp'$  wird so ausgesprochen, daß die Kombination 00 nicht zulässig ist. Er vervollständigt nach dem Vorgange von Landé die Regeln noch dadurch, daß er bei den Einfachtermen nach der Reihe den  $S$ -,  $P$ -,  $D$ -,  $F$ -... Termen die innere Quantenzahl 0, 1, 2, 3... zuordnet. Indem er nun auch bei den Kombinationen der Einfachterme mit den Triplettermen die Kombination 00 als unzulässig erklärt, gelangt die Tatsache zum Ausdruck, daß der  $S$ -Term nur mit dem mittleren der drei  $p$ -Terme kombiniert. In unsrer Figur würden wir demgemäß die  $S$ -Terme auf die gleiche Horizontale setzen wie den tiefsten der  $p$ -Terme. Wir gelangen so für die Elemente der zweiten Kolonne des periodischen Systems zu der Fig. 10, während für die erste Kolonne die Fig. 11 gilt. Statt der Bezeichnungen  $s$ ,  $p$ ,  $d$ ,  $f$ ... ist hier die azimutale Quantenzahl  $k$  eingeführt.

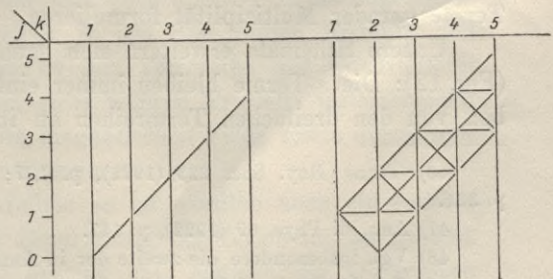


Fig. 10.



Den inneren Quantenzahlen  $j$  sind bei den Dubletts die um je eine Einheit unterschiedenen halbzahligen Werte beigelegt. Das erweist

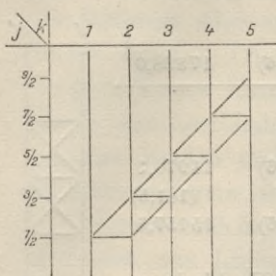


Fig. 11.

sich als gegeben, wenn man die Regeln für die magnetische Zerlegung der Terme in einer Formel zusammenfassen will und ist auch durch die Stellung des Schemas für die Dublett-Terme, das einen Übergang von dem der Einfach-Terme zu dem der Triplett-Terme bildet, plausibel. Die Kombinationsregel heißt dann einfach so:  $k$  ändert sich nur um eine Einheit,  $j$  ändert sich nicht oder nur um eine Einheit, der Übergang  $j = 0$  in  $j = 0$  kommt nicht vor.

**9. Die Multipletts.** Das im vorigen Abschnitt beschriebene Kombinationsschema hat in den höheren Kolonnen des periodischen Systems eine Erweiterung erfahren durch die Entdeckung noch linienreicherer Gruppen von Spektrallinien, sogenannter Multipletts, die aus der Kombination von Termreihen entstehen, die nicht nur zwei oder drei sondern auch mehr als drei Glieder umfassen. Der Name Multiplett rührt von *M. Catalan*<sup>46)</sup> her, der die fraglichen Liniengebilde und ihre Struktur bei seiner Untersuchung des Mangan (s. Nr. 10) entdeckte. Entsprechende Liniengebilde stellte Fr. *H. Gieseler*<sup>47)</sup> etwa gleichzeitig im Spektrum von Chrom fest. *Sommerfeld*<sup>48)</sup> zeigte im Anschluß an die *Catalansche* Arbeit, daß die Systematik der inneren Quantenzahlen gerade Gebilde der beobachteten Struktur erwarten lasse, und gab Kriterien an, wie diese Quantenzahlen bei den verschiedenen Termsystemen zu normieren seien. Es ist auch bei den Multipletts *Landé*<sup>49)</sup> gelungen, die Aufspaltung im magnetischen Felde in eine Regel zu bringen, nach der man die Anzahl und Trennung der kombinierenden Terme aus ihren azimutalen und inneren Quantenzahlen berechnen kann. Auch konnte *Landé*, gestützt auf Präzisionsmessungen von *E. Back*, die *Sommerfeldsche* Anordnung der Multipletts, die zunächst nur für ungerade Termmultiplizitäten gilt, für Terme gerader Multiplizität formulieren.

Unsere Schemata erweitern sich danach in der folgenden Weise (Fig. 12): Die *s*-Terme bleiben immer einfach, die *p*-Termreihen bleiben von den dreifachen Termreihen an immer dreifach, die *d*-Term-

46) Trans. Roy. Soc. 223 (1922), p. 127; Anal. Fis. y Chim. 21 (1923), p. 321.

47) Ann. d. Phys. 69 (1922), p. 147.

48) Vgl. insbesondere die zweite der in Anm. 28) genannten Abhandlungen.

49) *Landé*, Ztschr. f. Phys. 15 (1923), p. 189.



reihen bleiben von den fünffachen Termreihen an immer fünffach, die  $f$ -Terme von den siebenfachen Termreihen an immer siebenfach usw.

Die Figuren sollen nicht bedeuten, daß die Termreihen von links nach rechts notwendig höher rücken. Es kann z. B. in einem Dublett ebensowohl vorkommen, daß der  $s$ -Term höher liegt als die  $p$ -Terme ( $s$ -Serie der Alkalien),

wie daß er tiefer liegt ( $p$ -Serie der Alkalien). Es ist auch nicht notwendig, daß in einer Termreihe die Punkte der Figur nach oben hin die höheren Terme (höher immer im Sinne des höheren Niveaus, des größeren Energieinhalts genommen) bedeuten. So stellt z. B. in der  $f$ -Serie des Caesium, in der  $d$ -Serie des zweifach ionisierten Aluminiums und des einfach ionisierten Magnesiums der obere Punkt der Figur für die zweifachen Termreihen das niedrigere Niveau dar. Die richtige Stellung des Terms im Schema geht, wenn die vorhergehenden Termreihen bekannt sind, eindeutig daraus hervor, daß der dem unteren Punkt entsprechende Term mit den beiden Termen der vorhergehenden Termreihe die Kombinationen bildet, deren Differenz aus den Kombinationen der vorhergehenden Termreihe mit der vorvorhergehenden Termreihe bekannt ist.

Wir wenden auf die Multipletts, die aus der Kombination der Termreihen eines dieser Schemata entspringen, in Verallgemeinerung der Ausdrücke „Dubletts“, „Tripletts“ die Bezeichnungen „Quartetts“, „Quintetts“ usw. an. Eine mit „Quartett“ bezeichnete Gruppe von Linien z. B. besteht dann aber keineswegs aus vier Komponenten, sondern es soll damit nur gesagt sein, daß sie aus der Kombination zweier Termreihen entspringt, die dem Quadruplett-Schema angehören. Es kann die Gruppe also auch z. B. aus drei Linien bestehen, den Kombinationen der ersten und zweiten Termreihe des Quadruplett-Schemas. Von den drei Linien eines wahren Tripletts unterscheiden sie sich durch ihre Zerlegung im magnetischen Felde sowie durch ihre Abstände und Intensitäten voneinander.

Von den dreifachen Termreihen an ist nämlich noch ein anderes Kriterium da, um die richtige Einordnung der Terme in das Schema zu verbürgen. Wie Lande<sup>49)</sup> gezeigt hat, nehmen die Differenzen aufeinanderfolgender Terme einer Termreihe von unten nach oben zu

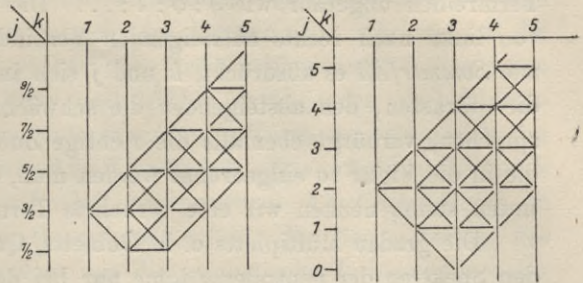


Fig. 12.



und zwar bei den ungraden Termreihen von der untersten Horizontalreihe ( $j = 0$ ) angefangen ungefähr wie  $1:2:3\dots$  bei den graden Termreihen ungefähr wie  $3:5:7:\dots$ . Die Intensitätsregel, daß den von links nach rechts aufsteigenden Verbindungsstrecken (bei denen, wie *Sommerfeld* es ausdrückt,  $k$  und  $j$  sich in gleichem Sinne ändern) die stärksten, den absteigenden die schwächsten Kombinationen entsprechen, verbürgt ebenfalls die richtige Zuordnung. Eine Termreihe, die in die Figur so eingeordnet werden muß, daß die höchsten Niveaus unten stehn, nennen wir eine verkehrte Termreihe.

Die graden Multipletts d. h. Dubletts, Quadrupletts usw. treten in den Spektren der neutralen Atome nur bei der ersten, dritten, fünften, siebenten Kolonne des periodischen Systems auf, die ungraden Multipletts nur bei der zweiten, vierten, sechsten, achten Kolonne. Bei den einmal ionisierten Atomen ist es umgekehrt, bei den zweimal ionisierten wieder ebenso usw.

**10. Das Spektrum des Mangans.** Um die Spektren zu beschreiben, in denen Multipletts gefunden worden sind, möge das Beispiel des Mangans ausführlicher besprochen werden. Hier hatten *Kayser* und *Runge* die  $s$ - und  $d$ -Serien entdeckt, die sie für Triplettserien hielten. Durch die von *Back*<sup>50)</sup> ausgeführte Zerlegung im magnetischen Felde haben sie sich als Oktetts erwiesen. Bei den Oktetts bestehen die  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -Termreihen wie bei den Quintetts, Sextetts und Septetts aus 1, 3, 5 Gliedern. Die  $s$ -Serie wird daher aus einer Folge von Gruppen je dreier Spektrallinien gebildet, die sich von eigentlichen Triplets nur durch ihre etwas anderen Schwingungsdifferenzen und andere magnetische Zerlegung unterscheiden. Die Abstände der drei  $p$ -Terme sind von unten nach oben gleich  $129,2$  und  $173,7$   $\text{cm}^{-1}$ , verhalten sich also etwa wie  $3:4$  (zwischen  $5:7$  und  $7:9$ ).  $7:9$  würde nach *Landé* Oktetts entsprechen. Die  $d$ -Serie besteht aus den Kombinationen der drei  $p$ -Terme mit den fünf  $d$ -Termen z. B.

$p \backslash d$	13 224,9 (2,4)	13 227,3 (1,8)	13 229,1 (1,3)	13 230,4 (0,9)	13 231,3
41 232,1 (173,7)	28 007,2 (2,4)	28 004,8 (1,8)	28 003,0 (173,7)		
41 405,8 (129,2)		28 178,5 (1,8)	28 176,7 (1,3)	28 175,4 (129,2)	
41 535,0			28 305,9 (1,3)	28 304,6 (0,9)	28 303,7

Da die  $d$ -Terme viel enger liegen als die  $p$ -Terme, so gewährt die Liniengruppe den Anblick eines Triplets, bei dem jede der drei Linien

50) *Back*, Ztschr. f. Phys. 15 (1923), p. 206.



in drei zueinander benachbarte aufgespalten ist. Die drei Schwingungszahlen von links oben nach links unten entsprechen in der Fig. 12 den von links nach rechts aufwärts steigenden Verbindungsstrecken und damit den drei stärksten Linien der Gruppe (die stärkste ist die oberste). Die drei von rechts oben nach rechts unten entsprechen den in der Figur von links nach rechts absteigenden Verbindungsstrecken. Die Schwingungsdifferenzen der  $d$ -Terme verhalten sich von unten nach oben etwa wie  $3,5 : 5,1 : 7 : 9,3$ . Das würde nach Landé eher der  $d$ -Termreihe der Sextette entsprechen. Aber diese Regel ist vielfach nur mit geringer Genauigkeit erfüllt. Bei den  $p$ -Termen des Quecksilbers z. B., die sicher, wie die magnetische Zerlegung beweist, einer Tripletstruktur angehören sind die Schwingungsdifferenzen  $1767,3$  und  $4630,6$  verhalten sich also wie  $1 : 2,61$  d. h. eher wie  $1 : 3$  denn wie  $1 : 2$ .

*Catalan* hat außer den  $s$ - und den  $d$ -Serien dieser Oktette auch die  $p$ -Serie und zwei Glieder der  $f$ -Serie gefunden, bei denen jedoch nur je eine Linie beobachtet ist.

Außer diesen Serien von Oktetten sind von *Catalan* im Spektrum des neutralen Manganatoms zwei Systeme von  $s$ -,  $p$ - und  $d$ -Serien aufgefunden, deren Multipletts *Back* durch magnetische Zerlegung als Sextette erkannt hat. Die  $d$ -Serien sind allerdings nicht in ihrer vollen Aufspaltung beobachtet worden, die sie der Analogie nach haben müßten. Die fünf  $d$ -Terme fließen jedes Mal zu einem Term zusammen, so daß die Kombination mit den drei  $p$ -Termen statt der neun nur drei Linien erkennen läßt. Bei den geringen Differenzen von wenigen Hundertstel Å dürfte es schwer sein, die Aufspaltung wahrzunehmen.

Der  $s$ -Term dieser Sextette kombiniert mit den  $p$ -Termen der Oktette ähnlich wie in der zweiten Kolonne des periodischen Systems der einfache  $S$ -Term mit dem mittleren  $p$ -Term der Triplets kombiniert. Der  $S$ -Term steht mit dem tiefsten  $p$ -Term der Triplets auf einer Horizontalen  $j = 0$  und kombiniert, wie oben bemerkt, mit diesem nicht, weil die Kombination  $00$  der inneren Quantenzahlen nicht zugelassen ist. Der  $s$ -Term der Sextette dagegen, der mit dem untersten  $p$ -Term der Oktette auf derselben Horizontalen steht, kombiniert auch mit diesem, nur ist nach der allgemeinen Regel die Kombination mit dem mittleren  $p$ -Term stärker. Die Kombination mit dem höchsten  $p$ -Term muß indessen ausbleiben, weil dazu die innere Quantenzahl sich um zwei Einheiten ändern müßte.

Nach *Catalan* ist der Zustand des neutralen Atoms, der dem  $s$ -Term der Sextette entspricht, der unangeregte, weil der  $s$ -Term von



allen beobachteten der tiefste ist und die beiden Kombinationen dieses Terms mit den beiden  $p$ -Termen des Oktetts, deren Niveaus die nächsthöheren sind, schon bei niedrigen Temperaturen erscheinen, bei denen die andern Linien nicht oder nur schwach zu sehen sind.

Zu den Serien von Multipletts hat *Catalan* noch eine Reihe von nicht zu Serien vereinigten Multipletts entdeckt, die nach den *Sommerfelds*chen Regeln der Termkombinationen und Intensitäten und den *Landés*chen Regeln der Abstände und der magnetischen Zerlegung als Kombinationen von  $p$ -,  $d$ - und  $f$ -Termreihen von Sextetts aufzufassen sind. Besonderes Interesse verdient das Multiplett bei 3776—3844 Å, das nach diesen Regeln eine Sextett Kombination  $df$  ist und aus vierzehn Linien besteht. *Back* zeigte dies durch die magnetische Zerlegung und erkannte, daß eine fünfzehnte von *Catalan* zum Multiplett hinzugerechnete Linie keine Manganlinie war.

Wenn man eine der beiden Termreihen kennt, die in die Kombinationen eingeht, so kann man die andere berechnen. Wenn man aber keine der beiden Termreihen kennt, so bleibt es willkürlich, welchen Wert wir einem Term einer der beiden Reihen geben wollen, und es bleibt außerdem willkürlich, ob wir in dieser Termreihe die Werte nach oben ab- oder zunehmen lassen wollen d. h., ob die Termreihe normal oder „verkehrt“ angenommen wird. Die andere Termreihe ist dann aber bestimmt. Die zu beobachtenden Schwingungszahlen der Linien, aus denen das Multiplett besteht, lehren uns also wohl, ob die beiden Termreihen gleichen Charakter (beide normal oder beide verkehrt) oder ob sie entgegengesetzten Charakter haben (eine normal die andere verkehrt). Über den Charakter selbst aber sagen die Schwingungszahlen des Multipletts allein nichts aus. Dieser läßt sich erst angeben, wenn man weiß, welche Termreihe den Minuendus und welche den Subtrahendus in den Kombinationen bildet.

Es finden sich im Ganzen beim Mangan ungefähr ebenso viele verkehrte Termreihen wie normale.

*Back* gibt noch ein Multiplett von acht Linien an, das er als Kombination der  $p$ - und  $d$ -Termreihe eines Quartettsystems erkannt hat. Es sind demnach im Spektrum des neutralen Manganatoms Quartetts, Sextetts und Oktetts nachgewiesen, also nur Multipletts von grader Vielfachheit.

Unter den Multipletts kommen auch Sextette vor, die aus der Kombination von zwei  $d$ -Termreihen von je fünf Termen entspringen nach dem Schema Fig. 13.

Im Spektrum des einmal ionisierten Manganatoms hat *Catalan* drei Gruppen von drei und zwei Multipletts von je neun

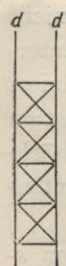


Fig. 13.



Linien gefunden, von denen das eine von *Back* im magnetischen Felde untersucht und als Kombination  $pd$  eines Quintettsystems erkannt worden ist. In der einen Gruppe von drei Linien kommt dieselbe  $p$ -Termreihe vor, so daß sie demnach auch einem Quintettsystem als Kombination  $sp$  angehört. Das andere Multiplett hat mit einem der andern Triplets nach den Schwingungsdifferenzen die dreigliedrige Termreihe gemein und, da es nach den Schwingungsdifferenzen zu urteilen auch wohl einem Quintettsystem angehört, so wird dasselbe auch von dem Triplett gelten. Beim einmal ionisierten Mangan ist demnach die Vielfachheit der Multipletts ungrade.

**11. Der gegenwärtige Stand der Untersuchungen.** Die folgende Tabelle enthält den gegenwärtigen Stand der Untersuchungen.<sup>51)</sup>

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
Dubletts	Einfachlinien und Triplets	Dubletts und Quartetts	Einfachlinien Triplets und Quintetts	Dubletts Quartetts und Sextetts	Triplets Quintetts und Septetts	Quartetts Sextetts Oktetts	Triplets Quintetts Septetts	Dubletts Quartetts Sextetts	Einfachlinie Triplets Quintetts
Li, Be <sup>+</sup> , B <sup>++</sup>	BeB <sup>+</sup>	B, C <sup>+</sup>	N <sup>+</sup>	O <sup>+</sup>	O				
Na, Mg <sup>+</sup> , Al <sup>++</sup> , Si <sup>+++</sup>	Mg, Al <sup>+</sup> , Si <sup>++</sup>	AlSi <sup>+</sup>	Si		S				
K, Ca <sup>+</sup>	Ca, Sc <sup>+</sup>	Sc, Ti <sup>+</sup>	Ti, Va <sup>+</sup>	Va, Cr <sup>+</sup>	Cr, Mn <sup>+</sup> Cl <sup>+</sup>	Mn, Fe <sup>+</sup>	Fe	Co	Ni
Cu, Zn <sup>+</sup>	Zn	Ga			Se				
Rb, Sr <sup>+</sup>	Sr, Y <sup>+</sup>	Y		Nb	Mo				
Ag, Cd <sup>+</sup>	Cd	In	Sn						
Cs, Ba <sup>+</sup>	Ba, La								
Au, Hg <sup>+</sup>	Hg	Tl, Pb <sup>+</sup>	Pb						
Ra <sup>+</sup>	Ra								

Zu Serien zusammengefaßt sind die Multipletts außer beim Mangan auch bei Sauerstoff, Schwefel, Selen, Chrom, Blei und Ansätze zu Serien finden sich auch beim Eisen. Bei Sauerstoff, Schwefel und Selen gehören die von *Paschen* und *Runge* beobachteten Triplettserien nach der Zerlegung im magnetischen Felde Quintettsystemen an, und die im Sauerstoffspektrum von ihnen angegebenen Serien von Dubletts sind wahrscheinlich Triplets, deren völlige Aufspaltung ihnen wegen der Enge der Linien nicht gelungen ist. Das geht aus der von *Hopfield*<sup>52)</sup> beim Sauerstoff entdeckten tiefsten Termreihe der zugehörigen  $p$ -Terme hervor, die als sicher dreifach bestimmt werden konnte.

51) Wegen der Funkenspektren vgl. besonders *Meggers, Kieß und Walters*, J. Opt. Soc. America 9 (1924), p. 355.

52) *Hopfield*, Astroph. J. 59 (1924), p. 114.



Sehr erweitert wird das vorstehende Schema durch die Methode von *Millikan* und *Bowen* im äußersten Ultraviolett, durch die bei stärkster Funkenanregung hochionisierte Atome z. B. vom Spektraltypus der Alkalien („stripped atoms“) erhalten werden.

Die im Heliumspektrum beim Orthohelium beobachteten Serien von Linienpaaren scheinen dem Gesetz zu widersprechen, daß das Spektrum des neutralen oder des ionisierten Atoms nur grade oder nur ungrade Vielfachheiten aufweist. Im magnetischen Felde zeigen die Hauptlinien jedoch normale Aufspaltung<sup>53)</sup>, und daher sind sie und die begleitenden schwächeren Linien wohl nicht als eigentliche Linienpaare aufzufassen. Auch das Intensitätsverhältnis zeigt einen viel stärkeren Abfall der schwächeren Komponente als bei den eigentlichen Linienpaaren.

*Landé* und *Back* haben neuerdings gefunden, daß bei Neon noch anders geartete Multipletts „höherer Stufe“ vorkommen, deren Struktur und deren Zerlegung im magnetischen Felde andern Regeln folgen.<sup>54)</sup>

Es ist zu erwarten, daß es in der nächsten Zeit gelingen wird die Spektren der Elemente in großem Umfange zu ordnen. Durch die Untersuchung bei verschiedenen Temperaturen in Absorption und Emission, durch die Anregung durch Elektronenstoß, durch die magnetische Zerlegung und die Kenntnis ihrer Regeln, durch die *Bohrsche* Atomtheorie und den Zusammenhang mit den Röntgenspektren sind die Mittel und Wege derartig vervielfacht, daß ein weiteres Vordringen zu erwarten steht.

53) *Lohmann*, Phys. Ztschr. 9 (1908), p. 145.

54) *Back* und *Landé*, Zeemaneffekt und Multiplettstruktur der Spektrallinien, Berlin 1924.

(Abgeschlossen im März 1925.)



# V 27. DIE GESETZMÄSSIGKEITEN IN DEN BANDENSPEKTREN.

VON

A. KRATZER

IN MÜNSTER I. W.

---

## Inhaltsübersicht.

1. Bezeichnungen.
2. Historisches, *Deslandressche* Gesetze.
3. Allgemeines über Terme der Bandenspektren.
4. Kombinationsbeziehungen und deren Verwendung für die Termbestimmung.
5. Auswahlregeln.
6. Terme und *Deslandressche* Gesetze.
7. Rotations- und Rotationsschwingungsbanden.
8. Bandentypen.
9. Bandensysteme, Systemserien.
10. Bandenspektren und periodisches System der Elemente.
11. Äußere Beeinflussung der Bandenspektren, Zeemaneffekt.
12. Theorie der Bandenspektren.
13. Schlußbemerkung.

---

## Literatur.

### a) Ältere Darstellungen.

- H. Kayser*, Handbuch der Spektroskopie.  
*H. Koenen*, Das Leuchten der Gase und Dämpfe.

### b) Berichte über die neueren Arbeiten.

- A. Sommerfeld*, Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., Braunschweig 1925, 9. Kap.  
*A. Kratzer*, Ergebnisse der exact. Naturw. 1 (1922), p. 315.  
*G. H. Dieke*, Physica 4 (1924), p. 193.  
*R. Fortrat*, J. de Phys. et le Rad. (6) 5 (1924), p. 33.  
*R. Mecke*, Phys. Ztschr. 26 (1925), p. 217.  
*Randall*, Report on the Fine Structure of Near Infrared Bands, J. Opt. Soc. Am. 7 (1923), p. 45.  
*Weniger*, Summary of Investigations in the Infrared Spectrum of Long-Wave-Lengths. J. Opt. Soc. Am. 7 (1923), p. 517.
-

**1. Bezeichnungen.** Die Bandenspektren haben ihren Namen davon, daß sie bei geringer Auflösung im Spektrographen den Eindruck eines farbigen Bandes (*la bande*) hervorrufen. Diese Bänder beginnen meistens mit relativ großer Intensität an einer scharf definierten Stelle („Kante“), von wo aus sie mit abnehmender Intensität nach Rot oder Violett verlaufen. Man sagt dann, die Bande sei nach Rot oder Violett „abgeschattiert“. Bei größerer Dispersion lassen sich die Bänder häufig in „Linien“ auflösen, bei denen oft ohne Schwierigkeit eine gesetzmäßige Anordnung erkennbar ist. Eine solche nach *einem* Parameter geordnete Schar von Linien wird als Linienserie oder besser als „Zweig“ einer Bande bezeichnet, das ganze bisher beschriebene Gebilde heißt „Teilbande“. Je nach der Zahl und Anordnung der Zweige in einer Teilbande können ihre Kanten einfach oder mehrfach sein. Häufig liegen mehrere analog gebaute Teilbanden beieinander und bilden eine „Bandengruppe“. In diesem Falle ist der Wechsel der Lichtintensität ähnlich der Aufeinanderfolge von Licht und Schatten bei einer kannelierten Säule, das Spektrum heißt kanneliert. Mehrere gleichartige Gruppen, auch wenn diese nur aus einer Teilbande bestehen, bilden ein „Bandensystem“. Sind die einzelnen Gruppen von einander getrennt, so pflegt man ein solches System als Kantenspektrum zu bezeichnen. Überlagern sich jedoch die Gruppen, so wird der regelmäßige Eindruck gestört, das Gebilde heißt Pseudokantenspektrum.

**2. Historisches.** Die ersten Untersuchungen über Gesetzmäßigkeiten in Banden gehen zurück auf *Thalén*<sup>1)</sup>, *Lecoq de Boisbaudran*<sup>2)</sup> und *Stoney*<sup>3)</sup>. An Beobachtungen von *Piazzi Smyth* stellte *Herschel*<sup>4)</sup> fest, daß die Schwingungszahlen der Linien eines Zweiges der Kohlenoxydbanden eine arithmetische Reihe bilden und daß die Kanten in einem Bandensystem des Stickstoffs Triplets bilden, die in allen Teilbanden ungefähr gleiche Aufspaltung zeigen. Im gleichen Jahre, wo *J. Balmer* den Grund zur Serieldarstellung der Linienspektren legte,

1) *R. Thalén*, Jodgasens Absorptionsspektrum, Kgl. Sv. Vetensk. Akad. Handl. 8 (1869), Nr. 3.

2) *Lecoq de Boisbaudran*, Paris C. R. 69 (1869), p. 694.

3) *G. J. Stoney*, Phil. Mag. (4) 41 (1871), p. 291; Rep. Brit. Ass. 1870, Not. and. Abstr. p. 41. — On the advantage of referring the position of lines in the spectrum to a scale of wave-numbers. Rep. Brit. Ass. 1871, Not. and Abstr. p. 42; *G. J. Stoney* and *J. E. Reynolds*, Phil. Mag. (4) 42 (1871), p. 41.

4) Anhang zu: *C. P. Smyth*, Edinb. Trans. 30, I (1882), p. 93 und *C. P. Smyth*, Edinb. Trans. 32, III (1887), p. 415.



begann dann *H. Deslandres* in einer Reihe von Arbeiten<sup>5)</sup> die Gesetze der Bandenspektren zu entwickeln. Wir geben diese hier so wieder, wie sie *Deslandres* im Jahre 1891 zusammenfassend formulierte<sup>6)</sup>:

1. „Jede Teilbande wird von einer oder mehreren identischen Serien gebildet, derart, daß man die Schwingungszahlen der einen Serie erhält, wenn man zu den Schwingungszahlen einer andern Serie eine Konstante hinzufügt.

2. Innerhalb ein und derselben Serie (Zweig) bilden die Differenzen aufeinanderfolgender Linien eine arithmetische Reihe und die Gesamtheit der Linien kann durch die einfache Formel dargestellt werden:

$$(1) \quad \nu = A + Cm^2,$$

wo  $m$  eine ganze Zahl ist, die sich um je 1, 2, 3, ... ändert,  $A$  und  $C$  Konstanten sind.<sup>7)</sup>

3. Die ersten, zweiten, dritten ... Kanten der Gruppen eines Systems sind miteinander, so wie die Linien einer Teilbande, durch die einfache Beziehung verknüpft

$$(2) \quad \nu = D + E \cdot n^2,$$

wo  $n$  eine ganze Zahl,  $D$  und  $E$  zwei Konstanten sind.“

Das erste Gesetz wird noch ergänzt durch die Bemerkung, daß alle Teilbanden eines Bandensystems sich ähnlich sind, insbesondere aus der gleichen Zahl von Zweigen bestehen, die sich in gleicher Weise anordnen. *Deslandres* faßt seine Gesetze zusammen in die eine Formel:

$$(3) \quad \nu = D(n'^2) + n^2 \cdot E + m^2 \cdot C(n^2, n'^2).$$

Über das Vorausgehende hinaus ist hier noch ein weiterer Parameter  $n'$  eingeführt, der die im 3<sup>ten</sup> Gesetz zusammengefaßten Kantenreihen

5) *H. Deslandres*, Paris C. R. 100 (1885), p. 854; Paris C. R. 103 (1886), p. 375; Paris C. R. 104 (1887), p. 972; Paris C. R. 106 (1888), p. 842; Paris C. R. 110 (1890), p. 748.

6) *H. Deslandres*, J. de phys. (2) X (1891), p. 276. In der Übersetzung sind vom Verfasser die Bezeichnungen im Sinne von 1 abgeändert.

7) Die Festlegung des Variationsbereiches von  $m$  hat zur Folge, daß  $m = q \cdot m' + r = q \left( m' + \frac{r}{q} \right) = q(m' + \delta)$ , wo  $q$  eine kleine ganze Zahl ist und nun  $m'$  alle ganzen Zahlen durchläuft. Das *Deslandressche* Gesetz (1) kann dann umgeformt werden,

$$\nu = A + Cq^2(m' + \delta)^2 = A' + 2B'm' + C'm'^2.$$

Hier ist zu beachten, daß durch die Wellenzahlen  $\nu$  der Absolutwert des Parameters  $m'$  nicht festgelegt wird, jedes  $m'' = m' + a$  liefert einen Ausdruck der gleichen Form.



ordnet und die Konstante  $C$  der Zweige ist als abhängig von den die Teilbande festlegenden Parametern  $n$  und  $n'$  kenntlich gemacht. Nach einer späteren Mitteilung<sup>8)</sup> will *Deslandres* seine Gesetze nur als näherungsweise gültig betrachtet wissen, insbesondere bezeichnet er das zweite Gesetz als „Differentialgesetz“. Damit will er sagen, daß es nur in einem beschränkten Bereich innerhalb eines Zweiges möglich ist, die betrachteten Wellenzahlen mittels Gl. (1) innerhalb der Meßgenauigkeit darzustellen. In einem anderen Bereich gilt zwar die gleiche Formel, doch sind die Konstanten etwas abzuändern. Dieser Sachverhalt ist nach seiner Angabe<sup>9)</sup> von ihm und seinen Schülern in mehr als 200 Fällen bestätigt gefunden worden. Das dritte Gesetz erwies sich mit solcher Genauigkeit richtig, daß es zur Ordnung komplizierter Spektren benützt werden konnte.<sup>10)</sup>

Die Folgezeit befaßte sich nun zunächst damit, die Richtigkeit der *Deslandresschen* Gesetze nachzuprüfen und sie nötigenfalls zu verbessern. Wichtig ist eine Arbeit von *Kayser* und *Runge*<sup>11)</sup>, wo nachgewiesen wird, daß das 2<sup>te</sup> *Deslandressche* Gesetz für lange Banden nur als Näherungsgesetz zu betrachten ist. Über die eben besprochene Einschränkung *Deslandres'* hinausgehend, zeigen sie, daß die Frequenzen in der Cyanbande ( $\lambda = 3883 \text{ \AA}$ ) durch eine der folgenden Interpolationsformeln<sup>12)</sup> besser dargestellt werden:

$$(4a) \quad \nu = a_0 + a_2 m^2 + a_3 m^3 + a_4 m^4 + a_5 m^5$$

$$4b) \quad \nu = a_0 + a_2 m^2 + a_4 m^4 + a_6 m^6 + a_8 m^8$$

$$4c) \quad \nu = a_0 + a_1 m + a_2 m^2 + a_3 m^3 + a_4 m^4.$$

Sie weisen besonders darauf hin, daß diese Formeln die Beobachtungen nur in dem Wertebereich von  $m$  mit einer bestimmten Ge-

8) Paris C. R. 138 (1904), p. 317.

9) *H. Deslandres*, J. de phys. (2) 10 (1891), p. 276.

10) *H. Deslandres*, Paris C. R. 112 (1891), p. 661.

11) *H. Kayser* und *C. Runge*, Über die im galvan. Lichtbogen auftretenden Bandenspektren der Kohle, Abh. Berl. Akad. 1889.

12) Auch die Formel  $\nu = a + b e^{cm} \sin(dm^2)$  wird angegeben, die am besten die Beobachtungen wiedergab, ohne daß ihr eine physikalische Bedeutung zugemessen würde. — Besonders bemerkenswert erschien der Umstand, daß die erste Differenz der Schwingungszahlen, die bei strenger Gültigkeit der *Deslandresschen* Formel eine arithmetrische Reihe erster Ordnung sein muß, nach anfänglicher Zunahme wieder abnahm, woraus sich auch ein Umkehrpunkt der  $\nu$ -Werte extrapolieren ließ. Die Existenz dieser „Schwänze“ war lange Zeit eine unentschiedene Frage, nachdem es zunächst nach den Messungen von *A. S. King* [Astrophys. J. 14 (1901), p. 323] schien, als ob die Beobachtungen den von *Kayser* errechneten Wert bestätigten. Nach *Junzô Ôkubo* [Sci. Rep. Tôhoku Univ. 11 (1922), p. 55] sind diese Schwänze nicht vorhanden.



naugigkeit darstellen, für den sie berechnet sind. Für größere Werte der Laufzahl  $m$  treten immer systematische Abweichungen auf. Diese Feststellungen wurden gestützt durch eine Reihe von Untersuchungen, die im Bonner physikalischen Institut unter der Leitung von *Kayser* ausgeführt wurden.

In der zusammenfassenden Formel (3) war insofern noch eine Lücke, als die Abhängigkeit von dem Parameter  $n'$  nicht explizit angegeben war. Diese wurde von *Deslandres* dadurch ausgefüllt, daß er zeigte, daß für diesen Parameter das gleiche Gesetz gilt, wie für den Parameter  $n$ <sup>13)</sup>. Außerdem war die gegenseitige Zuordnung der Kanten, wenn man nicht die Richtigkeit des *Deslandresschen* Gesetzes zur Voraussetzung machen wollte, willkürlich geblieben.<sup>14)</sup> Dies ergänzte *Deslandres* durch die Bemerkung, daß zu konstantem Werte von  $n'$  Teilbanden mit den gleichen Eigentümlichkeiten (Unregelmäßigkeiten in der Linienanordnung, „Störungen“) gehören.<sup>15)</sup> In allen diesen Arbeiten hatte *Deslandres* darauf Wert gelegt, die Schwingungszahlen als reinquadratische Funktionen der Parameter  $m$ ,  $n$ ,  $n'$  darzustellen; dabei waren die Zahlenwerte der Parameter  $n$  und  $n'$  oft sehr groß und alle Werte unter einer verhältnismäßig hohen Grenze fehlten. Ein für das physikalische Verständnis wichtiger Schritt war, daß *Deslandres* 1919 dazu überging durch Benutzung von linearen Gliedern auf kleine Parameterwerte umzurechnen<sup>16)</sup>, so daß jetzt seine Gesetze sich in der Formel zusammenfassen:

$$(5) \quad \nu = A + 2Bm + Cm^2 - Dn - En^2 + Fn' + Gn'^2.$$

Gleichzeitig legte er dabei Wert auf die Feststellung, daß der vom Parameter  $n'$  abhängige Bestandteil von (5) immer positiv, der von  $n$  abhängende immer negativ ist. Wegen der Willkür in der Wahl der Zahlenwerte der Parameter enthält jedoch diese Bemerkung nur eine Aussage über die Vorzeichen von  $E$  und  $G$ .

Schon vorher war eine andere für die spätere Entwicklung wichtige Abänderung des 2<sup>ten</sup> *Deslandresschen* Gesetzes vorgeschlagen worden. *J. N. Thiele* wollte die Gesetzmäßigkeiten zwischen den

13) Paris C. R. 134 (1902), p. 747. Früher hatte *Deslandres* eine andere Formel vorgeschlagen.

14) *J. S. Ames*, Phil. Mag (5) 30 (1890), p. 48.

15) Paris C. R. 139 (1904), p. 1174. Solche Störungen sind z. B. unregelmäßige Intensität einer Linie, falsche Lage innerhalb des Zweiges, abnorm weites oder enges Dublett usw.

16) Paris C. R. 168 (1919), p. 1179.



Linien einer Teilbande wiedergeben durch<sup>17)</sup>

$$(6) \quad \lambda = f((m + c)^2).$$

Dabei sollte  $m$  positive und negative ganzzahlige Werte annehmen; es werden dadurch je zwei von der Kante ausgehende Linienserien durch die eine Formel dargestellt, sie sind der positive und negative Zweig einer einzigen Funktion.<sup>18)</sup> Dieser Gesichtspunkt wurde dann von R. Fortrat<sup>19)</sup> auf die von Kayser und Runge erweiterte Deslandressche Formel

$$(4c) \quad \nu = A + 2mB + m^2C + \dots$$

übertragen. Er hielt dabei an der Deslandresschen Auffassung fest, daß die Numerierung (Festlegung von  $m$ ) an der Kante ihren Anfang nehmen sollte, so daß der Scheitel der Parabel (4c) auch der physikalische Anfang der beiden Zweige blieb. Durch eine nach unserer heutigen Kenntnis falsche Zuordnung der Dublettlinien bei den sog. Wasserdampf- und Sauerstoffbanden zu dem positiven und negativen Zweig veranlaßt, stellte Fortrat fest, daß in diesen Banden bei gleichen oder um 1 verschiedenen Absolutwerten von  $m$  in den beiden Zweigen eine Linie fehlt; er glaubte daraus die Regel ableiten zu können, daß die „Störungen“ bei nahezu gleichen Werten  $\pm m$  auftreten.

17) Astrophys. J. 6 (1897), p. 65; 8 (1898), p. 1. Für praktische Zwecke setzt Thiele seine Formel an als Quotienten zweier Potenzentwicklungen nach  $(m + c)^2$ . Die Thielesche Formel wurde von J. Leinen (Diss. Bonn 1905) bei der Kohlebande 5165 nachgeprüft und bestätigt. H. S. Uhler hat (Proc. Nat. Acad. 1 (1915), p. 487; Astrophys. J. 42 (1915), p. 72; Ztschr. f. wiss. Photogr. 15 (1915), p. 253) die Berechnungsmethode von Thiele verbessert und die Formel selbst nur beschränkt gültig gefunden, besonders ist die Cyanbande 3883 durch die Thielesche Formel nicht darstellbar. Durch die Thielesche Formel wurde auch die Frage der „Schwänze“ (vgl. 72) wieder angeschnitten, da die Funktion außer für  $m = -c$  (Kante) noch weitere Extremwerte hat. Nach H. S. Uhler and R. A. Patterson, Astrophys. J. 42 (1914), p. 434 lassen jedoch die Kingschen Schwänze in den Cyanbanden keine Zusammengehörigkeit mit den Kanten erkennen.

18) Thiele hat auch die Formel vorgeschlagen (Overs. Kgl. Danske Vid. Selskab. Forh. 1899, p. 143)

$$\frac{1}{\lambda} = A + B \cos \frac{2\pi(m-c)}{N} + C \cos 2 \cdot \frac{2\pi(m-c)}{N} + \dots$$

Von weiteren Interpolationsformeln sei erwähnt die von G. Higgs für die atmosphärischen Sauerstoffbanden verwendete:

$$\lambda = \lambda_0 + C(m + c)^2 \quad [\text{Proc. Roy. Soc. 54 (1893), p. 200}].$$

19) Paris C. R. 154 (1912), p. 869, Sauerstoffbanden; Paris C. R. 154 (1912), p. 1153, Grüne Kohlebande 5165 Å, Wasserdampf 3064 Å; (C + H)-Bande 4300 Å; Zusammenfassend: Thèses, Paris 1914.



Den wichtigsten Schritt für die Weiterentwicklung tat nun *T. Heurlinger*<sup>20)</sup>, indem er der Kante ihre physikalische Bedeutung als Ursprung der einzelnen Zweige nahm. Durch Betrachtung der Intensitätsverteilung kam er zu dem Schlusse, daß als Anfang der Zweige nicht die Kante, sondern das Intensitätsminimum, meistens durch das Fehlen einer Linie erkennbar, zu wählen ist. Bei dieser Numerierung erwies sich die *Deslandressche* Behauptung, daß entsprechende Störungen in verschiedenen Teilbanden gleiche Laufzahl  $m$  haben, in allen Fällen als richtig und auch die *Fortratsche* Regel über die Verteilung der Störungen auf die Zweige bekam jetzt Allgemeingültigkeit. Gleichzeitig war die *Bohrsche* Theorie soweit entwickelt, daß von jetzt an auch theoretische Gesichtspunkte für die Analyse der Gesetzmäßigkeiten herangezogen wurden. Nachdem durch die Arbeiten von *K. Schwarzschild*<sup>21)</sup>, *T. Heurlinger*, *W. Lenz*<sup>22)</sup> die *Deslandressche* Linienformel physikalisch verstanden werden konnte, gelang es *Heurlinger*<sup>23)</sup> und *Kratzer*<sup>24)</sup> auch die Kantengesetze zu deuten und für die Bandenspektren das Kombinationsprinzip fruchtbar zu machen. Die konsequente Anwendung dieses Prinzips mußte dann notwendig denselben Weg gehen wie bei den Linienspektren: das Ziel der Analyse der Bandenspektren ist heute die Aufstellung der Termformeln und Kombinationsregeln, deren Kenntnis die Grundlage für eine Theorie der Banden und ihrer Träger bildet.

**3. Allgemeines über die Terme der Bandenspektren.** Eine Betrachtung der Zahlenwerte der Koeffizienten in der *Deslandresschen* Formel (5) läßt sofort drei Anteile von wesentlich verschiedener Größenordnung erkennen. Das dort mit  $A$  bezeichnete konstante Glied ist entweder Null oder groß gegen alle andern Glieder der Formel. Es weist deshalb dem ganzen Bandensystem seinen Platz im Kontinuum der Wellenzahlen zwischen Null und Unendlich an, es bestimmt also den Wellenlängenbereich (langwelliges Ultrarot, optisches Gebiet usw.), dem das Bandensystem angehört. Da die Größenordnung dieser Konstanten mit der der Wellenzahl einer Linie eines Serienspektrums zusammenfällt, die nach *Bohr* durch die Änderung der Elektronenkonfiguration eines atomaren Systems bedingt ist, so wird auch bei den Banden dieser Anteil der Wellenzahl auf die Differenz zweier Energiebeträge zurückgeführt, die verschiedenen

20) *T. Heurlinger*, Diss. Lund 1918.

21) *K. Schwarzschild*, Berl. Akad. Ber. 564 (1916).

22) *W. Lenz*, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 21 (1919), p. 632.

23) *T. Heurlinger*, Ztschr. f. Phys. 1 (1920), p. 82.

24) *A. Kratzer*, Ann. d. Phys. 67 (1922), p. 127.



Elektronenkonfigurationen des Trägers entsprechen; dieser Term soll deshalb kurz *Elektronenterm* heißen.

Die von den Parametern  $n$  und  $n'$  abhängigen Teilbeträge sind unter sich von gleicher Größenordnung und definieren eine Wellenzahl, die der Größe nach mit den Werten übereinstimmt, die die Theorie der spezifischen Wärmen bei hohen Temperaturen für die intramolekularen Schwingungen fordert; dieser Termanteil werde deshalb als *Schwingungsterm* bezeichnet. Da die Wellenzahl  $\nu$  der Spektrallinie den Anfangs- und Endterm enthalten muß, enthält (5) die beiden Parameter  $n$  und  $n'$ , von denen einer dem Anfangs- und einer dem Endterm zuzuteilen ist.

Die Größenordnung des von  $m$  abhängigen Anteiles der Wellenzahl ist die der Rotationsgeschwindigkeiten von Gasmolekülen; er soll deshalb *Rotationsanteil* genannt werden. Die Tatsache, daß zur Darstellung eines Zweiges eine Laufzahl ausreicht, obwohl auch hier Anfangs- und Endterm beteiligt sein müssen, läßt grundsätzlich zwei Deutungen zu. In Analogie zu den Serienspektren kann man vermuten, daß einer der beiden Terme, etwa der Endterm, für den ganzen Zweig konstant ist und nur im andern Term die Laufzahl variiert. Die zweite Möglichkeit ist, daß die Differenz der Laufzahlen im Anfangs- und Endterm innerhalb eines Zweiges konstant ist; auch dann ist nur ein Parameter frei und für die Seriedarstellung erforderlich. Eine genaue Untersuchung der empirischen Daten läßt in Übereinstimmung mit der Theorie nur die zweite Auffassung zu.

Die Termformel muß in der allgemeinsten Schreibweise sich darstellen durch:

$$(6) \quad T = T(l_1 \dots l_f, n_1 \dots n_k, m_1 m_2 m_3).$$

Für die meisten bisher untersuchten Banden genügt die einfachere Formel:

$$(6a) \quad T = T(l, n, m).$$

Die Variablen  $l_1 \dots l_f, n_1 \dots n_k, m_1 m_2 m_3$  sind dabei dadurch ausgezeichnet, daß sie nur die diskrete Reihe aller ganzen positiven Zahlen durchlaufen können. Wir wollen im Folgenden, um ganz deutlich hervortreten zu lassen, daß unsere Feststellungen vollkommen unabhängig von einer speziellen Theorie sind, für diese Größen nicht die Bezeichnung Quantenzahl benützen, sondern sie als Laufzahlen oder Parameter bezeichnen. Die Größen  $l_1 \dots l_f$  bestimmen den Elektronenanteil,  $n_1 \dots n_k$  den Schwingungsanteil und  $m_1 m_2 m_3$  den Rotationsanteil des Termes.



Mittels der vereinfachten Formel (6a) stellt sich irgend eine Bandenlinie dar durch:

$$(7) \quad \nu = T(l_a, n_a, m_a) - t(l_e, n_e, m_e).$$

Durch Benützung großer und kleiner Buchstaben sollen dabei der positive (Anfangs-) und der negative (End-)Term gekennzeichnet werden, die Indizes  $a$  und  $e$  unterscheiden verschiedene Werte der Parameter. In der Modelltheorie weisen sie auf Anfangs- und Endterm hin. Nach dem früher Gesagten sind sämtliche Linien eines Bandensystems dadurch ausgezeichnet, daß für sie  $l_a$  und  $l_e$  feste Werte haben. Sind auch  $n_a$  und  $n_e$  festgehalten, so liegt eine bestimmte Teilbande vor. Ist speziell  $l_a = l_e$ , dann verschwindet in der Differenz (7) der Elektronenbeitrag, die Wellenzahl ist nur von der Größenordnung der intramolekularen Schwingungen, die Bande liegt im Ultrarot; sie heißt Rotationsschwingungsbande. Falls auch noch  $n_a = n_e$  ist, so liefert im wesentlichen nur der Rotationsterm Beiträge zur Wellenzahl, die Bande liegt im fernen Ultrarot und heißt Rotationsbande. Da im Folgenden, sofern dies nicht ausdrücklich anders bemerkt ist, immer von den Linien eines Systems die Rede ist, so können in den Formeln die Konstanten  $l_a$  und  $l_e$  ohne Nachteil weggelassen werden.

**4. Kombinationsbeziehungen.**  $n_i, n_j, n_k, n_l, \dots, m', m$  seien beliebige, aber feste Werte der Laufzahlen. Eine bestimmte Linie ist dargestellt durch

$$\nu_{ik}(m) = T(n_i, m') - t(n_k, m).$$

Weitere Linien sind gegeben durch:

$$\nu_{jk}(m) = T(n_j, m') - t(n_k, m),$$

$$\nu_{il}(m) = T(n_i, m') - t(n_l, m),$$

$$\nu_{jl}(m) = T(n_j, m') - t(n_l, m).$$

Durch Kombination läßt sich bilden:

$$(8) \quad \nu_{ik}(m) - \nu_{jk}(m) = \nu_{il}(m) - \nu_{jl}(m) = \dots = T(n_i, m') - T(n_j, m')$$

und

$$(9) \quad \nu_{ik}(m) - \nu_{il}(m) = \nu_{jk}(m) - \nu_{jl}(m) = \dots = t(n_l, m) - t(n_k, m).$$

Es gelingt dadurch Anfangsterm und Endterm zu trennen und dabei gleichzeitig zu erreichen, daß nur der Schwingungsparameter variiert wird. Das Bestehen von (8) und (9) ist zunächst Kriterium der richtigen Zuordnung. Da diese Beziehungen offenbar nur dann erfüllt sind, wenn die verglichenen Linien sich nur durch die Laufzahlen  $n_a$  bzw.  $n_e$  unterscheiden, so sind die Gleichungen nur erfüllt, wenn die verglichenen Linien nicht bloß analogen Zweigen angehören, sondern



auch in der Laufzahl  $m$  übereinstimmen.<sup>25)</sup> Aus den Zahlenwerten der Differenzen (8) und (9) folgt, daß die Abhängigkeit vom Schwingungsparameter mit guter Näherung dargestellt wird durch<sup>23)</sup> 24)

$$(10) \quad T(n, m) = T_{el} + n(\nu^0 - nx + \dots) + F(m).$$

Dabei erweisen sich die Größen  $\nu^0, x, \dots$  noch in geringem Maße abhängig von  $m$ , doch gelingt es nur bei großer Meßgenauigkeit diese Abhängigkeit hieraus genau festzulegen. Diejenigen Werte von  $\nu^0$  und  $x$ , die sich als Extremwerte für kleines  $m$  ergeben, definieren den Schwingungsterm

$$(10a) \quad T_{osc}(n) = n\nu^0 - n^2x + \dots$$

Hier sind die Größen  $\nu^0$  und  $x$  nur vom Elektronenparameter abhängig. Bei richtiger Wahl des Parameters  $n$  ( $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ ) ist  $x$  immer klein gegen  $\nu^0$  und beide Größen sind positiv.<sup>26)</sup> Die Festlegung der Laufzahl  $m$  gelingt prinzipiell nach (9) durch Variation von  $m$  bei festgehaltenem  $n_i$  und  $n_k$ , wobei gleichzeitig auch die Funktion  $F(m)$ , jedoch nicht alle in ihr auftretenden Konstanten, festgelegt werden kann. Praktisch reicht aber die Meßgenauigkeit nicht zur zweifellosen Bestimmung des Rotationstermes aus dieser Beziehung aus. Die Gl. (8) läßt ebenso die Festlegung von  $m'$  zu. Dabei zeigt sich, daß die Zahlenwerte von  $m'$  und  $m$  sich nur um  $\pm 1$  oder 0 unterscheiden.

Die sichere Bestimmung des Rotationsanteils und Festlegung der Numerierung ist durch eine Reihe von andern Kombinationen möglich. Wie eben erwähnt und aus den nun zu besprechenden Kombinationsbeziehungen nachträglich wieder bestätigt wird, unterscheidet sich der Parameter  $m'$  des Anfangsterms von dem des Endterms  $m$  nur um die Beträge  $+1, 0, -1$ ; je nach dem Werte dieser Differenz  $\Delta$  wird der Zweig nach *Hewrlinger* als positiver (*R-Zweig*), Nullzweig (*Q-Zweig*) oder negativer (*P-Zweig*) bezeichnet:

$$(11) \quad \begin{cases} R_{ik}(m) = T(n_i, m + 1) - t(n_k, m), \\ Q_{ik}(m) = T(n_i, m) - t(n_k, m), \\ P_{ik}(m) = T(n_i, m - 1) - t(n_k, m). \end{cases}$$

25) Werden an Stelle von Linien mit gleichen Parametern  $m$  die Kanten genommen, so gilt (8) und (9) und auch das Folgende nur mit der Genauigkeit, mit der die Rotationsterme gegen die Schwingungsterme klein sind.

26) Diese Forderung läßt sich theoretisch begründen und kann umgekehrt als Kriterium der richtigen Parameterwahl für  $n$  benützt werden. *R. Mulliken* schlägt vor auch den Term  $T_{osc}(n) = (n - \frac{1}{2})\nu^0 - (n - \frac{1}{2})^2x + \dots$  zu benutzen. *Nature* 114 (1924), p. 349; *Phys. Rev.* (2) 25 (1925), p. 259.



Sind alle drei Zweige in einer Teilbande vertreten, so gelingt die Isolierung des Rotationsanteiles durch:

$$(11a) \quad \begin{cases} R_{ik}(m) - Q_{ik}(m) = Q_{ik}(m+1) - P_{ik}(m+1) \\ \qquad \qquad \qquad = T(n_i, m+1) - T(n_i, m), \\ R_{ik}(m) - Q_{ik}(m+1) = Q_{ik}(m) - P_{ik}(m+1) \\ \qquad \qquad \qquad = t(n_k, m+1) - t(n_k, m). \end{cases}$$

Auch hier ist aus dem gleichen Grunde wie oben das Bestehen der Gleichungen Kriterium für die richtige relative Zuordnung der Wellenzahlen zu den Laufzahlen  $m$  innerhalb der Zweige.<sup>27)</sup>

Wenn keine drei gesetzmäßig einander zugeordnete Zweige vorhanden sind, also (11a) nicht erfüllt werden kann, wird das Ziel der Bestimmung des Rotationstermes mit Benutzung von zwei Teilbanden mittels einer der folgenden sechs Beziehungen erreicht:

$$(12a) \quad R_{ik}(m) - Q_{ik}(m) = R_{il}(m) - Q_{il}(m) = T(n_i, m+1) - T(n_i, m),$$

$$(12b) \quad Q_{ik}(m+1) - P_{ik}(m+1) = Q_{il}(m+1) - P_{il}(m+1) \\ = T(n_i, m+1) - T(n_i, m),$$

$$(12c) \quad R_{ik}(m) - P_{ik}(m) = R_{il}(m) - P_{il}(m) \\ = T(n_i, m+1) - T(n_i, m-1)$$

und

$$(13a) \quad R_{ik}(m) - Q_{ik}(m+1) = R_{jk}(m) - Q_{jk}(m+1) \\ = t(n_k, m+1) - t(n_k, m),$$

$$(13b) \quad Q_{ik}(m) - P_{ik}(m+1) = Q_{jk}(m) - P_{jk}(m+1) \\ = t(n_k, m+1) - t(n_k, m),$$

$$(13c) \quad R_{ik}(m-1) - P_{ik}(m+1) = R_{jk}(m-1) - P_{jk}(m+1) \\ = t(n_k, m+1) - t(n_k, m-1).$$

Das Ergebnis der Termisolierung ist: In der Mehrzahl der bisher untersuchten Fälle wird die Abhängigkeit vom Rotationsparameter wiedergegeben durch<sup>28)</sup>:

$$(14) \quad T(n, m) = T_{el} + T_{osc} + 2\delta(\sqrt{m^2 - \sigma^2} - \rho) \\ + B(n)(\sqrt{m^2 - \sigma^2} - \rho)^2 - \beta(\sqrt{m^2 - \sigma^2} - \rho)^4 + \dots,$$

27) *E. Hulthén*, Ztschr. f. Phys. 11 (1922), p. 284; *A. Kratzer*, Ztschr. f. Phys. 13 (1923), p. 82; *Ann. d. Phys.* 71 (1923), p. 72.

28) Der Term (14) ist empirisch nicht unterscheidbar von

$T(n, m) = T_{el} + T_{osc}(n) + B(n)(\sqrt{m^2 - \sigma^2} - s)^2 - \beta(\sqrt{m^2 - \sigma^2} - \rho)^4 + \dots$ ; theoretische Gesichtspunkte veranlassen jedoch zu der Schreibweise des Textes. (Vgl. Fußnote 27.) Auch ein kleines Glied dritter Ordnung ist nicht auszuschließen.



die Konstanten  $\rho$  und  $\sigma$  sind von der Größenordnung 1 und von  $n$  unabhängig; häufig ist  $\sigma = 0$ . Die Größe  $\rho$  hat in allen bisher vollständig untersuchten Spektren die Werte  $0, \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{4}$ , so daß Kratzer vermutet, daß  $\rho$  rational ist. Die Größe  $B$  ergibt sich als merklich abhängig vom Schwingungsparameter  $n$ ; für die meisten Zwecke reicht die Näherung aus:

$$(14a) \quad B(n) = B^0 - \alpha n.$$

Der Koeffizient  $\beta$  ist immer sehr klein gegen  $B$ , ebenso  $\delta$ ; wie diese Größen von  $n$  abhängen, ist aus den empirischen Daten noch nicht festgestellt.

Häufig bestehen die Teilbanden aus mehr als drei Zweigen; dann reicht ein einfacher Term zur Darstellung nicht aus. Hier erweisen sich in vielen Fällen die mehrfachen Terme als zusammengehörig nach den Formeln

$$(14b) \quad T_1(n, m) = T_{el} + T_{osc}(n) + 2\delta(\sqrt{m^2 - \sigma^2} - \rho) \\ + B_1(n)(\sqrt{m^2 - \sigma^2} - \rho)^2 - \dots,$$

$$(14c) \quad T_2(n, m) = T_{el} + T_{osc}(n) - 2\delta(\sqrt{m^2 - \sigma^2} + \rho) \\ + B_2(n)(\sqrt{m^2 - \sigma^2} + \rho)^2 - \dots$$

Dabei sind  $B_1$  und  $B_2$  so wenig von einander verschieden, daß für die Berechnung der Wellenzahlen die Differenz kaum in Betracht kommt; nur wo es sich unmittelbar um die Differenz  $T_1 - T_2$  handelt, ist der Unterschied zu beachten.<sup>29)</sup> Ob auch  $T_{el}$  und  $T_{osc}$  sich um geringe Beträge in beiden Termen unterscheiden, ist zweifelhaft. Bei besonders komplizierten Spektren treten noch weitere Terme hinzu, die sich aus (14b) und (14c) durch Änderung der Konstanten ergeben.

Mehrere Banden, die erst in der letzten Zeit ausgemessen wurden, lassen zweifelsfrei erkennen<sup>30)</sup>, daß die Terme (14b) und (14c) zur Darstellung nicht ausreichen. R. Mecke<sup>31)</sup> schlägt eine formale Verallgemeinerung dieser Gleichungen vor, hat aber bisher noch nicht den Nachweis erbracht, daß seine Termformeln eine befriedigende Darstellung der Beobachtungen gestatten.

Die Bestimmung des *Elektronentermes* ist nur durchzuführen, wenn mehrere zu einem Träger gehörende Bandensysteme vorliegen. Sie

29) A. Kratzer, Ztschr. f. Phys. 23 (1924), p. 298. Auch bei den Heliumbanden ist dies der Fall.

30) Vor allem die Messungen an der zweiten positiven Stickstoffbande und die sog. Emissionsbanden des Wasserdampfes. Vgl. 85) und 79).

31) R. Mecke, Ztschr. f. Phys. 28 (1924), p. 261.



konnte deshalb erst in einem Falle näherungsweise gemacht werden. Bei Banden des Heliums konnte *Fowler* nämlich zeigen<sup>32)</sup>, daß der Elektronenterm sich ganz wie ein Term der Serienspektren (vgl. den vorausgehenden Artikel) verhält und durch eine Termformel nach *Rydberg* darstellbar ist. Besonders bemerkenswert ist, daß auch die *Rydbergzahl* mit dem aus den Serienspektren bekannten Zahlenwert auftritt.<sup>33)</sup>

**5. Auswahlregeln.** Nach (5) ergeben sich die Wellenzahlen der Linien durch Kombination zweier Terme. Die Kombinationsmöglichkeiten werden aber beschränkt durch Auswahlregeln. Als allgemeingültig läßt sich sagen: 1.  $m$  kann sich nur um  $+1, 0, -1$  ändern; häufig sind bloß zwei von diesen drei Möglichkeiten zugelassen. 2. Im Falle von mehrfachen Termen sind in jedem einzelnen Falle bei bestimmten Termkombinationen immer nur bestimmte Änderungen des Rotationsparameters  $m$  zugelassen.<sup>34)</sup> 3. Die Schwingungsterme kombinieren beliebig, für  $n_a$  und  $n_e$  besteht also keine Beschränkung. 4. Die Zahlenwerte von  $n_a$  und  $n_e$  haben keinen Einfluß auf die Kombinationsregeln für die übrigen Parameter.

**6. Terme und Deslandressche Gesetze.** Die Auswahlregel 1. liefert zusammen mit der Termformel das zweite *Deslandressche* Gesetz. Im einfachsten Falle, wenn  $\sigma = 0$  ist, kommt bei Vernachlässigung der kleinen Glieder:

$$\begin{aligned}
 \nu(n) &= T(n_a, m + \Delta) - t(n_e, m) \\
 &= \nu_{el} + T_{osc}(n_a) - t_{osc}(n_e) + B(n_a)(m - \varrho_a + \Delta)^2 \\
 &\quad - b(n_e)(m - \varrho_e)^2 + \dots \\
 &= A + 2\Delta' B(m - \varrho_e) + (B - b)(m - \varrho_e)^2 + \dots \\
 (15) \quad &= A + 2\Delta' B m^* + C m^{*2} + \dots, \\
 \text{wo} \quad &\Delta' = \Delta - \varrho_a + \varrho_e \quad \text{und} \quad \Delta = +1, 0, -1.
 \end{aligned}$$

Die Gleichung enthält 3 Zweige, die sich nach Umrechnung der Laufzahl durch die *Deslandressche* Gl. (1) darstellen lassen. Bei der Umrechnung bleibt der Koeffizient  $C$  des in  $m$  quadratischen Gliedes erhalten, es kommt somit für alle drei Zweige der gleiche Wert für  $C$

32) *A. Fowler*, Proc. Roy. Soc. (A) 91 (1915), p. 208.

33) *H. Deslandres* stellt den Elektronenanteil der Frequenz (nicht des Termes) durch Vielfache einer Grundfrequenz dar. Paris C. R. 169 (1919), p. 745; 169 (1919), p. 1365.

34) Dieser Regel sucht *Mecke* [Ztschr. f. Phys. 26 (1924), p. 261] eine bestimmtere Form zu geben, indem er die für die Feinstrukturen der Atomspektren geltenden Regeln formal auf  $n$  und  $m$  überträgt. Die Beweise für die Möglichkeit der Darstellung sind jedoch nicht erbracht.



in (1) und damit das erste *Deslandressche* Gesetz. Die Abweichungen hievon rühren von den nicht angeschriebenen Gliedern höherer Ordnung her. Über *Deslandres* hinausgehend zeigt die Gl. (15) zusammen mit (14a), daß der Koeffizient  $C$  in erster Annäherung linear von den Parametern  $n_a$  und  $n_e$  abhängt<sup>34)</sup> und daß der Koeffizient des linearen Gliedes bei richtiger Wahl von  $m$  (nämlich  $m^* = m - \rho$ ) nur von dem Parameter  $n_a$  und zwar in erster Näherung linear abhängt.<sup>35)</sup> Dieser letzte Satz ist in seinem ersten Teile im wesentlichen identisch mit den Kombinationsgleichungen (12a, b, c), (13a, b, c) und kann wie diese zur eindeutigen Festlegung der Numerierung benützt werden.

Wenn  $\sigma \neq 0$  ist, so liefert die Entwicklung des Rotationstermes für nicht zu kleine  $m$ :

$$F(m) = B(n) \left( (m - \rho)^2 + \frac{\rho \sigma^2}{m} + \dots - \sigma^2 \right).$$

Die Wellenzahl der Linie bekommt darnach ein Zusatzglied, das durch eine Entwicklung nach negativen Potenzen von  $m$  gegeben wird. Diese bemerkenswerte Abweichung vom *Deslandresschen* Gesetz hat zuerst *Heurlinger*<sup>36)</sup> aus den empirischen Daten festgestellt.

Die Auswahlregeln 2 und 4 zusammen mit der Gl. (14a) schließen den Zusatz zum ersten *Deslandresschen* Gesetz in sich, da hiernach qualitativ die einzelnen Teilbanden ( $n_a n_e$ ) sich nicht unterscheiden und auch quantitativ die Konstanten nur wenig von einander verschieden sind.

Wesentlich verschieden von der *Deslandresschen* Auffassung ist die heutige in Hinsicht auf die *Kante*. Diese hat darnach überhaupt keine physikalische Bedeutung, sondern ist lediglich der mathematische Extremwert der Funktion

$$v = A + 2mB + m^2C,$$

wird also durch das in gewisser Beziehung zufällige Verhältnis  $-\frac{B}{C}$  festgelegt.<sup>37)</sup> Ob eine Bande nach Violett oder Rot abgeschattiert ist, hängt davon ab, ob  $C$  positiv oder negativ ist, d. h. ob  $B(n_a)$  größer als  $b(n_e)$  oder kleiner ist. In dem Falle, daß  $B(0)$  und  $b(0)$  nur wenig von einander verschieden sind, kann sogar nach (14a)  $C$  sein Vorzeichen innerhalb eines Bandensystems wechseln, es würde das

35) A. Kratzer, Münchner Akademieberichte 1922, p. 107.

36) T. Heurlinger, Diss. Lund 1918.

37) Die Lage der Kante wird durch denjenigen Wert von  $m$  gegeben, der der Zahl  $-\frac{B}{C}$  am nächsten kommt. Diesem Wert entspricht diejenige Linie, die am nächsten bei  $v = A - \frac{B^2}{C}$  liegt.



System aus verschiedenen abgeschattierten Gruppen bestehen. Gegenüber den Serienspektren besteht der charakteristische Unterschied, daß die Kante nur eine endliche Verdichtung von Linien ist, während die Seriegrenze ein Häufungspunkt im mathematischen Sinne ist.

Das Aussehen einer Bande und die augenfällige Erscheinung der regelmäßig angeordneten Kanten wird stark beeinflußt durch die Zahlenwerte der Konstanten  $B$  in der Termformel und durch die Intensitätsverteilung innerhalb eines Zweiges. Ist sowohl  $B$  wie  $b$  klein, dann ist die in der *Deslandresschen* Formel (1) ausschlaggebende Konstante  $C = B - b$  erst recht klein, und die Linien liegen nach (1) an der Kante sehr dicht. Ob eine Kante überhaupt zustande kommt, hängt davon ab, ob die Linien bei der Laufzahl  $m = \frac{B}{C}$  noch merkliche Intensität haben. Häufig liegt nun bei den für die Herstellung des Spektrums verwendeten Temperaturen das flache Maximum der Intensität in der Nähe der Kante. Die Anhäufung der Linien in der Kante täuscht dann das Intensitätsmaximum in der Kante selbst vor und die Kanten treten deutlich im Spektrum hervor. Sind dagegen die Werte von  $B$  verhältnismäßig groß, dann bleibt auch für die Differenz  $C$  ein größerer Spielraum. Wenn jetzt überhaupt eine Kante zustande kommt, so liegt hier nur eine kleine Zahl von Linien in der unmittelbaren Nähe der Kante, diese ist weniger auffallend. Bei besonders großem Wert von  $B$  wird überhaupt keine Kante mehr gebildet, jeder Zweig besteht aus einer mäßigen Zahl von Linien, die sich über einen weiten Bereich erstrecken, so daß sich die einzelnen Teilbanden durchkreuzen, es entsteht ein *Viellinienspektrum*. Wenn bei beliebigem  $B$  die Anfangs- und Endwerte  $B^a$  und  $b^e$  so stark voneinander abweichen, daß die Differenz  $C = B^a - b^e$  von der gleichen Größenordnung wird, liegt die Kante bei sehr kleinen Werten von  $m$  und damit auch in der Nähe des Intensitätsminimums; die Kante wird dann sehr undeutlich und es kann bei ungenügender Auflösung der Eindruck entstehen, als ob die Bande von dem unscharfen Intensitätsmaximum aus *nach beiden Seiten abgeschattiert* wäre.

Die dritte Auswahlregel gibt zusammen mit der Termformel die *Deslandressche* Kantenregel. Der Wert von  $m$  möge so gewählt sein, daß der Rotationsanteil der Wellenzahl verschwindet. Diese Wellenzahl, die nur noch von Schwingungsparametern abhängt, möge Schwingungslinie  $\nu$ , heißen; sie wird häufig als Nulllinie bezeichnet und fällt nahezu mit der Linie zusammen, die in (15) durch  $m = 0$  festgelegt ist. In vielen Fällen liegt die Kante von dieser Nulllinie



um einen Betrag entfernt, der in den einzelnen Teilbänden an den Differenzen der Schwingungslinien gemessen nicht sehr verschieden ist. Aus diesem Grunde gilt das Folgende näherungsweise auch von den Kanten. Es ist:

$$\begin{aligned} \nu_s &= \nu_{el} + n_a(\nu_a^0 - n_a x_a + \dots) - n_e(\nu_e^0 - n_e x_e + \dots), \\ (16) \quad &= \nu_{el} + (n_a - n_e)\nu_a^0 + n_e(\nu_a^0 - \nu_e^0) - n_a^2 x_a + n_e^2 x_e + \dots \end{aligned}$$

Die Gleichungen stellen das *Deslandressche* Kanten-gesetz dar, die zweite Form gibt die Gruppierung der Kanten anschaulich wieder. Da  $\nu_a^0$  und  $\nu_e^0$  meistens von gleicher Größenordnung sind, ist das Glied

$$(n_a - n_e)\nu_a^0$$

für die Änderung des

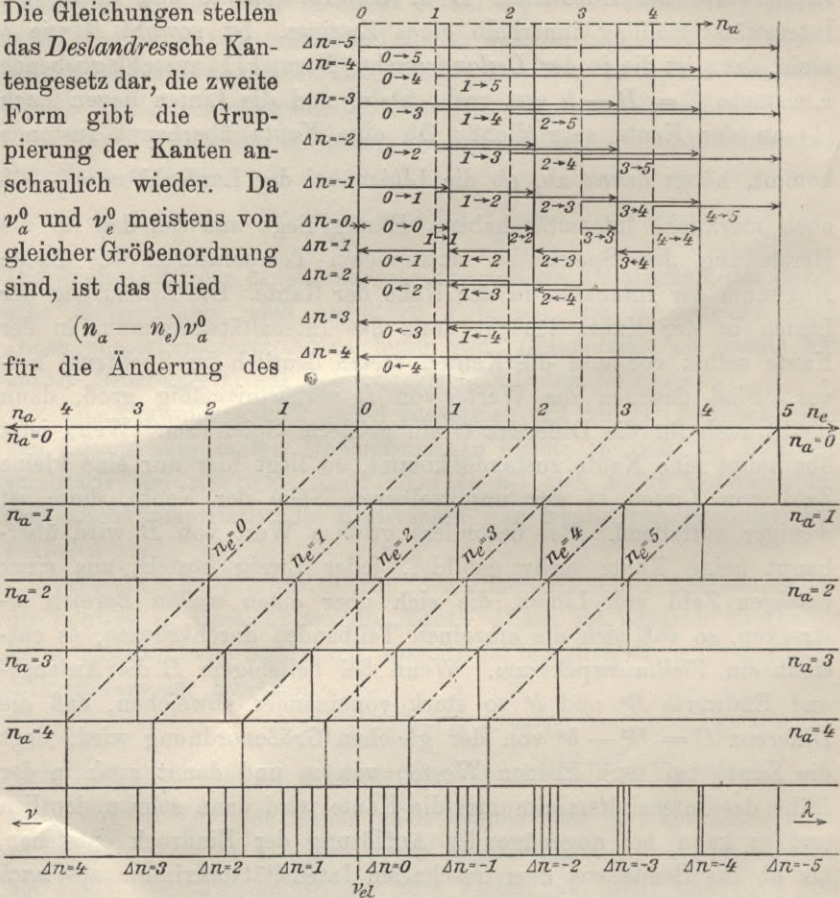


Fig. 1.

Parameters ausschlaggebend; es definiert die Gruppe. Der Absolutwert von  $n_e$  definiert mittels der folgenden Glieder die Lage der Teilbände innerhalb der Gruppe. Diese Beziehungen sind im unteren Teile der Fig. 1 dargestellt. Die einzelnen Gruppen kommen dadurch zustande, daß der Parameter  $n$  sich um die Werte  $-5, -4, -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3, +4$  ändert. Die Gruppen lassen sich nach dem dritten Gesetz von *Deslandres*, wie es die Figur angibt, so auseinander-



legen, daß Teilerien entstehen, in denen nur ein Parameter (hier  $n_e$ ) variiert. Der obere Teil der Figur gibt das Zustandekommen desselben Spektrums aus den Termen wieder. Die Termwerte sind quantitativ von rechts nach links wachsend aufgetragen, die Pfeile deuten den Übergang von einem zum andern Term und gleichzeitig durch ihre Länge die Wellenzahlen an.<sup>38)</sup> Sind die Zahlenwerte von  $\nu^0$  verhältnismäßig klein ( $< 1000 \text{ cm}^{-1}$ ), so nimmt häufig  $n$  große Werte an ( $> 10$ ). Dies hat zur Folge, daß die Gruppen nicht mehr getrennt liegen, sondern sich gegenseitig mehr oder minder weit überdecken; die Verteilung der Kanten verliert dadurch an Übersichtlichkeit und die Regelmäßigkeit tritt nicht ohne weiteres in die Erscheinung. *H. Konen*<sup>39)</sup> bezeichnet diese Spektren deshalb als *Pseudokantenspektren*, diejenigen vom Charakter der Cyanbanden als *Kantenspektren*. In den bisher untersuchten Fällen besteht zwischen beiden kein innerer Unterschied.

7. Rotations- und Rotationsschwingungsbanden.<sup>40)</sup> Wenn der Elektronenparameter sich nicht ändert, so haben alle Konstanten der Termformeln im Anfangsterm und Endterm den gleichen Wert, außerdem fällt der Beitrag des Elektronenterms in der Differenz (7) bei der Berechnung der Wellenzahl fort. (Vgl. die Bemerkung bei (10a) und (14)). Es kommt für  $\sigma = 0$ :

$$(17) \quad \nu = (n_a - n_e)\nu^0 - (n_a^2 - n_e^2)x + (B - n_a\alpha)\Delta^2 \\ + 2\Delta(B - n_a\alpha)(m - \rho) - (n_a - n_e)\alpha(m - \rho)^2 - \dots \\ (\Delta = \pm 1, 0).$$

Feste Werte von  $n_a$  und  $n_e$  liefern eine Teilbande. Für deren Verteilung ist zu beachten, daß entsprechend der Beobachtung in Absorption (vgl. p. 858) fast durchweg  $n_e = 0$  ist. Jede Gruppe des

38) Diese bei den Linienspektren gebräuchliche Darstellungsweise hat zuerst *E. Hulthén* auf die Kombination der Bandenterme übertragen. Unsere Darstellung weicht von der üblichen dadurch ab, daß die Oszillationsterme vom gleichen Nullniveau aus aufgetragen sind. Im unteren Teile der Figur sind die Termniveaus  $n_a = 1, n_a = 2, \dots$  im gleichen Maßstabe wie im oberen Teil von  $n_a = 0$  aus nach unten abgetragen. Die Querlinien  $n_e = 0, n_e = 1, \dots$  sind unter  $45^\circ$  gezogen; ihre Schnittpunkte mit den Niveaulinien  $n_a$  geben die Lage der Banden, da durch den Winkel von  $45^\circ$  gewährleistet wird, daß die von oben nach unten durchschrittene Niveaudifferenz maßstäblich in das von rechts nach links laufende Spektrum der Wellenzahlen übertragen wird. Selbstverständlich können die Rollen von  $n_a$  und  $n_e$  vertauscht werden.

39) *H. Konen*, Das Leuchten der Gase und Dämpfe, p. 212.

40) Eine zusammenfassende Darstellung des empirischen Materials von *Randall* siehe in der Literaturangabe.



Systems enthält daher nur eine Teilbande, die sich aus

$$(17a) \quad \nu_s = n_a \nu^0 - n_a^2 x \quad (n_a = 0, 1, 2, 3 \dots)$$

ergibt. Für  $n_a = 0$  fehlt der Schwingungsanteil vollständig, man spricht von einer *Rotationsbande*. Solche Rotationsbanden sind festgestellt bei Wasserdampf und Quecksilber.<sup>41)</sup> Der Parameter  $n_a = 1$  liefert eine Bande in nächster Nähe der Wellenzahl  $\nu^0$ , der Schwingungsfrequenz der Molekel. Diese Bande wird deshalb als die der *Grundschiwingung* oder *Fundamentalbande* bezeichnet;  $n_a = 2$  liefert eine Wellenzahl, die ungefähr das Doppelte von der Grundschiwingung beträgt, sie entspricht der ersten *Oberschiwingung*,  $n_a = 3$  entspricht der zweiten *Oberschiwingung* u. s. w. Die erste Feststellung einer solchen *Oberschiwingung* geht wohl auf *W. C. Mandersloot* bei CO zurück<sup>42)</sup>, planmäßig aufgesucht wurden solche *Oberschiwingungen* von *J. B. Brinsmade* und *E. C. Kemble*<sup>43)</sup> bei HCl und später auch bei andern zweiatomigen Gasen. Das Vorkommen von  $n_a = 3, 4$  wurde dann von *Kratzer* aus den Beobachtungen von *W. Burmeister* herausgelesen.<sup>44)</sup> Zweite *Oberschiwingungen* ( $n_a = 3$ ) wurden später von *Cl. Schäfer* und *Thomas*<sup>45)</sup> bei HCl und CO aufgefunden. Eine Zusammenstellung gibt *G. Hettner*<sup>46)</sup>, der insbesondere darauf hinweist, daß bei komplizierten Trägern mehr als eine Grundschiwingung zu berücksichtigen ist und daß dann an Stelle von (17a) zu setzen ist (mit Vernachlässigung der quadratischen Glieder)

$$(17b) \quad \nu_s = n_1 \nu_1^0 + n_2 \nu_2^0 + \dots \quad (n_1, n_2 = \pm 0, \pm 1, \pm 2).$$

Solche „Kombinationstöne“ weist *Hettner* bei Wasserdampf nach.

Aus theoretischen Gründen ist zu erwarten, daß bei höherer Temperatur in Absorptionsbanden auch  $n_e = 1$  vorkommt. In der Tat haben *Colby*, *Meyer* und *Bronk* bei HCl auch die zu  $n_a = 2$ ,  $n_e = 1$  gehörende Bande gefunden, die sie, weil aus Grundschiwingung und *Oberschiwingung* durch Kombination berechenbar, als *Kombinationsbande* bezeichnen.<sup>47)</sup>

41) *H. Rubens*, Berlin Ber. 1921, p. 8; *Rubens* u. *Aschkinass*, Ann. d. Phys. 64 (1898), p. 584; *G. Hettner*, Ann. d. Phys. 55 (1918), p. 476.

42) *W. C. Mandersloot*, Diss. Amsterdam 1914.

43) *J. B. Brinsmade* and *E. C. Kemble*, Proc. Nat. Acad. Sc. 3 (1917), p. 420.

44) *A. Kratzer*, Diss. München 1920 (nicht gedruckt), Ztschr. f. Phys. 3 (1920), p. 289. Neue Untersuchungen von *E. F. Barker* [Phys. Rev. 23 (1924), p. 200] machen diese Deutung bei HCN zweifelhaft. *W. Burmeister*, Diss. Berlin 1914.

45) *Cl. Schäfer* und *M. Thomas*, Ztschr. f. Phys. 12 (1923), p. 330.

46) *G. Hettner*, Ztschr. f. Phys. 1 (1920), p. 345.

47) *Colby*, *Meyer* and *Bronk*, Astrophys. J. 57 (1923), p. 7.



In den Teilbanden ist  $\alpha$  gegen  $B$  sehr klein; es kommt deshalb das quadratische Glied in (17) zunächst nicht in Betracht. Der positive und negative Zweig besteht in erster Näherung aus (in der Skala der Wellenzahlen) äquidistanten Linien. Solche wurden zuerst bei HCl in Absorption nachgewiesen von *Eva v. Bahr*<sup>48)</sup>, nachdem *N. Bjerrum* deren Auftreten theoretisch vorausgesehen hatte.<sup>49)</sup> Die Messungen von *E. v. Bahr* lassen aber bereits den Einfluß des quadratischen Gliedes mit  $\alpha$  deutlich quantitativ erkennen und *Imes* hat durch verbesserte Messungen den quadratischen Gang bei HCl (Grundbande und Oberschwingung), HF und HBr sichergestellt.<sup>50)</sup> Er beobachtet in beiden Zweigen bei HCl je 12 Linien, *Colby*, *Meyer* und *Bronk* konnten durch Temperatursteigerung diese Zahl auf 20 erhöhen.

Typisch ist die Intensitätsverteilung. In der Mitte, von wo die beiden Zweige ausgehen, hat die Intensität ein Minimum, sie wächst dann nach beiden Seiten fast symmetrisch rasch an und fällt allmählich wieder ab. Wenn die beiden Zweige nicht in Linien aufgelöst sind, so ergeben

sich zwei zueinander symmetrische Absorptionsbanden mit der eben beschriebenen Intensitätsverteilung, die man als *Bjerrumsche Doppelbanden* bezeichnet;

wegen des quadratischen Gliedes in (17)

ist die kurzwellige Seite nahezu immer etwas schmaler und steiler.<sup>51)</sup> Solche unaufgelöste Doppelbanden sind bei einer großen Reihe von Verbindungen gemessen, sie fehlen bei elementaren Substanzen.<sup>44)</sup>

Die genauere Untersuchung der Banden der Halogenwasserstoffe zeigt, daß der negative Zweig die Fortsetzung des positiven Zweiges in dem Sinne bildet, daß beide Zweige durch eine Formel

$$\nu = A + 2mB + m^2C$$

dargestellt werden, wenn man der Laufzahl  $m$  positive und negative Werte gibt; außerdem fällt in allen diesen Banden eine Linie, die

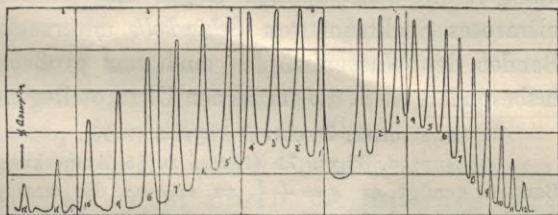


Fig. 2. HCl-Rotationsschwingungsbande nach *Imes*.

Lange Wellen links.

(Aus: Sommerfeld, *Atombau*. Verlag Vieweg & Sohn A.-G. Braunschweig.)

48) *E. v. Bahr*, *Verhandl. Deutsch. Phys. Ges.* 15 (1913), p. 1150.

49) *Nernstfestschrift*, Halle 1912, S. 90.

50) *E. S. Imes*, *Astrophys. J.* 50 (1919), 261.

51) Auch bei Berücksichtigung dieser Tatsache bleibt häufig noch eine stärkere Intensität im kurzwelligen Zweig übrig. Vgl. Fußnote 118).



nach der Intensitätsverteilung als mittlere bezeichnet werden kann, aus. Der ersten Tatsache kann man am einfachsten Rechnung tragen, wenn man in (17) die Größe  $\varrho$  gleich Null oder halbzahlig nimmt. Da man aus theoretischen Erwägungen<sup>52)</sup> genötigt ist, für  $\varrho = 0$  den Zustand  $m = 0$  im Terme auszuschließen, dies aber den Ausfall von 2 Linien zur Folge hätte, kann für  $\varrho$  nur ein halbzahliger Wert in Frage kommen. Aus den Kombinationsbeziehungen zwischen der Fundamentalbande und der Oberbande schließt *Kratzer*<sup>53)</sup> auf  $\varrho = \frac{1}{2}$ , was durch *Colby* an der Kombinationsbande ( $n_a = 2$ ,  $n_e = 1$ ) bestätigt wird.<sup>54)</sup> Mit der Nichtganzzahligkeit von  $\varrho$  ist auch der Einfluß eines elektrischen Feldes auf die Bande, der von *Hettner*<sup>55)</sup> berechnet und von *E. F. Barker*<sup>56)</sup> beobachtet ist, in Einklang.

Außer den Rotationsschwingungsbanden der Halogenwasserstoffe sind noch genauer untersucht die von Methan  $\text{CH}_4$ . *J. P. Cooley* hat bei  $7,7 \mu$ ,  $3,31 \mu$  und  $2,35 \mu$  Banden festgestellt und die beiden ersten aufgelöst.<sup>57)</sup> Es tritt hier ein positiver, ein negativer und ein Nullzweig auf. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei  $\text{NH}_3$ , dessen ultrarotes Spektrum von *Schierkolk* untersucht wurde.<sup>58)</sup> Auch die Banden des Wasserdampfes sind zum großen Teil aufgelöst worden, insbesondere auch die im fernen Ultrarot liegenden Rotationsbanden<sup>59)</sup>;

52) A. Kratzer, Ztschr. f. Phys. 3 (1920), p. 289.

53) Ann. d. Phys. 71 (1923), p. 85 Anmerkung. — Bei den ultraroten Banden genügt es  $\varrho = +\frac{1}{2}$  zu setzen; die analogen Verhältnisse bei den Cyanbanden (vgl. Anmerkung 64) veranlaßten den Verf. auch  $\varepsilon = -\frac{1}{2}$  hinzuzunehmen. Aus den Intensitätsverhältnissen schließt *E. C. Kemble* [Phys. Rev. 25 (1925), p. 1], daß die Größe  $\varrho$  nur mit einfachem Vorzeichen zu nehmen ist. Dieser Folgerung kann man entgegen, wenn man nicht, wie dies der Verf. zunächst getan hat,  $m = 0$  ausschließt, sondern lediglich verlangt, daß  $m - \varrho$  immer positiv ist. Die Gründe, die zum Ausschluß von  $m = 0$  führten, sind nur solange zwingend, als  $\varrho = 0$  ist. — In einer Arbeit im Phil. Mag. 47 (1924), p. 549 kommt *H. Bell* zu  $\varrho = 0,25$ . Bei der dort angewandten Berechnungsweise hat jedoch die Ungenauigkeit der empirischen Daten einen zu großen Einfluß auf das Resultat. Läßt man übrigens von vornherein zu, daß im positiven Zweig  $\varrho = +\varepsilon$  im negativen Zweig  $\varrho = -\varepsilon$  ist ( $\varepsilon$  beliebig), so ist die formale Schlußweise des Textes nicht aufrecht zu erhalten. Für den Zahlenwert von  $\varrho$  sind dann nur die Kombinationsbeziehungen beweisend.

54) W. Colby, Astrophys. J. 58 (1923), p. 303.

55) G. Hettner, Ztschr. f. Phys. 2 (1920), p. 349.

56) E. F. Barker, Astrophys. J. 58 (1923), p. 201.

57) J. P. Cooley, Phys. Rev. 21 (1923), p. 376.

58) K. Schierkolk, Ztschr. f. Phys. 29 (1924), p. 277; ferner G. Hettner, Ztschr. f. Phys. 31 (1925), p. 273.

59) Zusammenfassend: G. Hettner, Ann. d. Phys. 55 (1918), p. 55; ferner Sletator, Astrophys. J. 48 (1918), p. 124 und H. Witt, Ztschr. f. Phys. 28 (1924), p. 236.



es ist aber bisher trotz mehrfacher Versuche<sup>60)</sup> nicht gelungen, sie endgültig zu ordnen. Bemerkenswert ist, daß von *Paschen* diese Banden teilweise auch in Emission festgestellt wurden.<sup>61)</sup>

**8. Bandentypen.** Für das Aussehen der Banden charakteristisch ist zunächst die Größe der Konstanten  $B$  und  $\nu^0$ . Kleines  $\nu^0$  hat ein Pseudokantenspektrum zur Folge (vgl. p. 837), kleines  $B$  liefert eine große Zahl nahe benachbarter Linien in den Zweigen, großes  $B$  umgekehrt wenige Linien mit großen Abständen. Beim Viellinienspektrum des Wasserstoffs scheint dies so weit zu gehen, daß jeder Zweig nur einige Linien enthält, so daß die Laufzahl dem zur Kante gehörigen Wert  $m = -\frac{B}{C}$  nicht einmal nahe kommt. Die Bandenzweige bestehen deshalb aus wenigen fast äquidistanten Linien, Kanten fehlen vollständig und das Spektrum weicht darum im Aussehen gänzlich von einem gewöhnlichen Bandenspektrum ab. Während diese Unterschiede aber nur äußerlich sind, bedingt die Zahl und Art der Terme mit den Auswahlregeln innere Verschiedenheiten der Spektren.

Der einfachste Fall würde vorliegen, wenn Anfangsterm und Endterm einfach ist und  $\rho$ ,  $\sigma$  und  $\delta$  in (14) verschwinden. Dieser idealisierte Term lieferte *einen* positiven und negativen Zweig, die sich gegenseitig fortsetzten. Dazu käme noch allenfalls ein Nullzweig, der zu den beiden anderen Zweigen Kombinationsbeziehungen aufweist. Dieser einfache Fall scheint aber in der Erfahrung nicht verwirklicht. In allen untersuchten Banden, wo die Verhältnisse so zu liegen scheinen, haben die Kombinationsbeziehungen (12) und (13) zwischen den Teilbanden gezeigt, daß  $\rho = \frac{1}{2}$  zu setzen ist. Der Ausschluß von  $m = 0$  in den Termen hat dann, wie die Figur zeigt, den Ausfall von nur einer Linie zur Folge, was mit der Erfahrung übereinstimmt. Im einzelnen nachgewiesen ist dieses Verhalten bei den sogenannten violetten

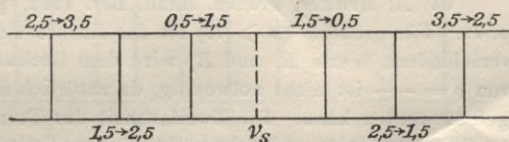


Fig. 3.

Cyanbanden, den Ag-Banden<sup>62)</sup>, den Au-Banden und den Cu-Banden.<sup>63)</sup> Bei großer Dispersion erweist sich bei den Cyanbanden jeder Zweig doppelt; jede Linie ist eine Doppellinie, deren Aufspaltung mit der

60) *N. Bjerrum*, Nernstfestschrift 1912, p. 90; *A. Eucken*, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 15 (1913), p. 1159; *Rubens* und *Hettner*, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 10 (1917), p. 166; *G. Hettner*, Ann. d. Phys. 55 (1918), p. 476; *A. Kratzer*, Diss., München 1920; *H. Witt*, Ztschr. f. Phys. 28 (1924), p. 249.

61) *F. Paschen*, Ann. d. Phys. 53 (1894), p. 336.







Als Banden des beschriebenen Typus sind außerdem bekannt die sog. Kupferbanden, die negativen Kohlebanden<sup>65)</sup>, die Banden von Beryllium ( $\lambda = 4708$ ), Phosphor ( $\lambda = 3246$ ), Silber und Gold.<sup>66)</sup> Jedoch sind von diesen Banden nur die Cu-, Ag- und Au-Banden

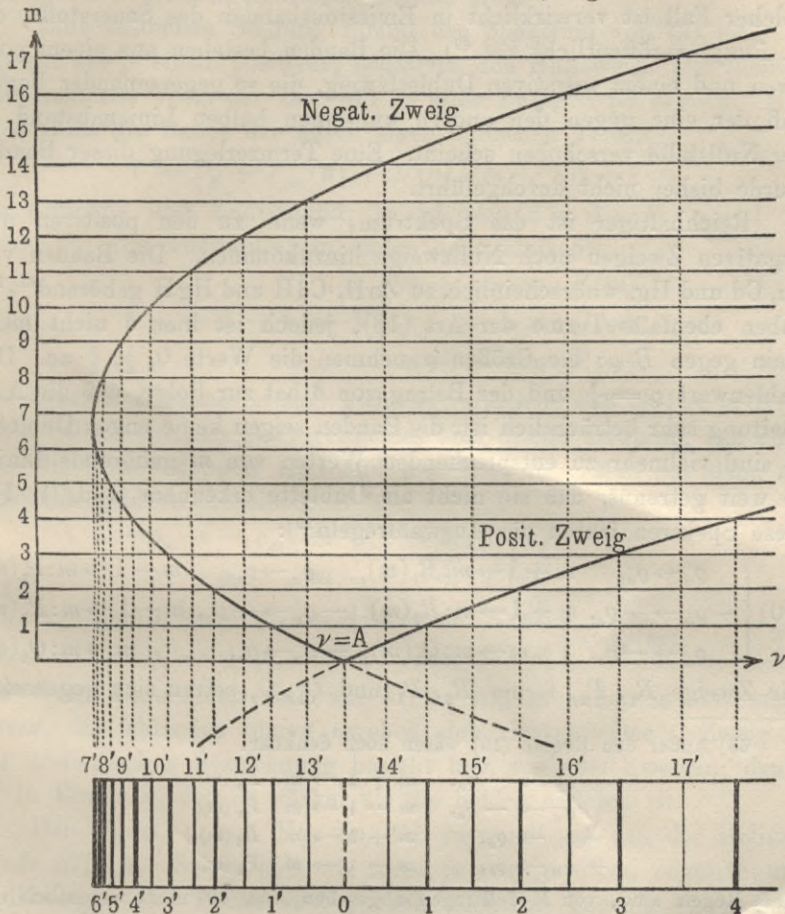


Fig. 4. Numerierung nach Heurlinger. Die ausfallende Linie hat in beiden Zweigen die Laufzahl Null.

genauer untersucht, für die der Nachweis erbracht ist, daß  $\rho = \frac{1}{2}$  ist. Die Dublettaufspaltung ist nur noch bei Be festgestellt; das bei den Cu-Banden beobachtete Dublett ist sehr wahrscheinlich nicht zum Cyandublett analog, sondern durch die Isotope von Cu im Molekül CuH zu deuten.<sup>67)</sup>

65) H. Deslandres, Paris C. R. 137 (1903), p. 457.

66) T. Heurlinger, Diss. Lund 1918; E. Bengtsson, Ark. f. Mat., Astron. och Fysik 18 (1924), No. 27.

67) R. Mulliken, Nature 113 (1924), p. 423. Vgl. auch R. Mecke und R. Frerichs, Naturw. 12 (1924), p. 812.



Die gegenseitige Fortsetzung der Zweige ist, abgesehen von speziellen Werten von  $\rho$  bei verschwindend kleinem  $\delta$ , bei den Termen (18) notwendig an die Auswahlregeln (19) geknüpft. Im Falle anderer Auswahlregeln setzen sich die Zweige nicht fort.<sup>68)</sup> Ein solcher Fall ist verwirklicht in Emissionsbanden des Sauerstoffs, die C. Runge veröffentlicht hat.<sup>69)</sup> Die Banden bestehen aus einem positiven und einem negativen Dublettzweig, die so gegeneinander liegen, daß der eine gegen den andern um einen halben Linienabstand an der Nullstelle verschoben scheint. Eine Termzerlegung dieser Banden wurde bisher nicht durchgeführt.

Reichhaltiger ist das Spektrum, wenn zu den positiven und negativen Zweigen noch Nullzweige hinzukommen. Die Banden von Zn, Cd und Hg, wahrscheinlich zu ZnH, CdH und HgH gehörend<sup>67) 70)</sup>, haben ebenfalls Terme der Art (18), jedoch ist hier  $\delta$  nicht mehr klein gegen  $B \cdot \rho$ ; die Größen  $\rho$  nehmen die Werte  $0, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}$  an. Der Zahlenwert  $\rho = \frac{1}{4}$  und der Betrag von  $\delta$  hat zur Folge, daß die Aufspaltung sehr beträchtlich ist, die Banden zeigen keine engen Dubletts, es sind vielmehr zu entsprechenden Werten von  $m$  gehörende Linien so weit getrennt, daß sie nicht als Dublette erkennbar sind.<sup>71)</sup> Für diese Spektren lauten die Auswahlregeln<sup>70)</sup>:

$$(20) \left\{ \begin{array}{lll} \rho_a \rightarrow \rho_e, & m+1 \rightarrow m: R_1(m), & \rho_a \rightarrow \rho_e, & m-1 \rightarrow m: P_1(m) \\ -\rho_a \rightarrow -\rho_e, & m+1 \rightarrow m: R_2(m), & -\rho_a \rightarrow -\rho_e, & m-1 \rightarrow m: P_2(m) \\ \rho_a \rightarrow -\rho_e, & m \rightarrow m: Q_1(m), & -\rho_a \rightarrow \rho_e, & m \rightarrow m: Q_2(m). \end{array} \right.$$

Die Zweige  $R_1, P_2$ , ferner  $R_2, P_1$  und  $Q_1, Q_2$  setzen sich gegenseitig

68) Außer den Regeln (19) wären noch denkbar:

$$\begin{array}{ll} \rho_a \rightarrow -\rho_e, & m+1 \rightarrow m: R_3(m) \\ \rho_a \rightarrow -\rho_e, & m-1 \rightarrow m: P_3(m) \\ -\rho_a \rightarrow \rho_e, & m+1 \rightarrow m: R_4(m) \\ -\rho_a \rightarrow \rho_e, & m-1 \rightarrow m: P_4(m). \end{array}$$

Diese Regeln sind, von Modellfragen abgesehen, von (19) nicht wesentlich verschieden, da sie durch  $\rho'_e = -\rho_e$  in (19) übergehen. Sich nicht fortsetzende Zweige sind beispielsweise  $P_1, P_3, R_1, R_3$ . Außerdem kommen noch 4 Nullzweige in Frage.

69) C. Runge, Physica 1 (1921), p. 254. Vgl. dazu R. Mecke, Phys. Ztschr. 26 (1925), p. 233.

70) A. Kratzer, Ann. d. Phys. 71 (1923), p. 72.

71) E. Hulthén, Paris C. R. 173 (1921), p. 524; Über die Kombinationsbeziehungen unter den Bandenspektren, Lund 1923; Ztschr. f. Phys. 32 (1925), p. 32. — Heurlinger stellt z. B. die Quecksilberbanden durch die Formeln dar:

$$\nu_1 = 23740.5 + 15.5m + 1.65m^2$$

$$\nu_2 = 23743.7 + 10.7m + 1.65m^2$$

$$\nu_3 = 23735.5 + 5.75m + 1.65m^2.$$



fort. Für die Größen  $\varrho$  kommen die Übergänge in Frage:

$$0, \frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{4} (\text{Hg}), \quad 0 \rightarrow \frac{1}{2} (\text{Cd}), \quad 0 \rightarrow \frac{1}{2} (\text{Zn}).$$

Wichtig ist, daß bei dieser Deutung überall  $m = 0$  im Term und nur dieser Wert ausgeschlossen werden muß.

Eine besondere Stellung nimmt das Spektrum von CO ein. Es besteht aus je einem positiven, negativen und Nullzweig. Der kleinste vorkommende Wert der Laufzahl in allen Zweigen ist  $m = 2$ . *Hulthén* stellt die Bande dar durch einen einfachen Term:

$$T = T_{el} + T_{osc}(n) + B(n) \cdot (m - \frac{1}{2})^2 + \dots$$

für Anfangs- und Endzustand; es ist also  $\sigma = \delta = 0$ ,  $\varrho = \frac{1}{2}$  zu setzen.<sup>72)</sup> Die Auswahlregeln lauten dann einfach:

$$(21a) \quad \varrho_a = \frac{1}{2} \rightarrow \varrho_e = \frac{1}{2} \left\{ \begin{array}{l} m + 1 \rightarrow m : R(m) \\ m \rightarrow m : Q(m) \\ m - 1 \rightarrow m : P(m). \end{array} \right.$$

Bei dieser Auffassung ist aber nicht zu verstehen, daß  $Q(1)$  und  $R(1)$  fehlt. Diese Schwierigkeit vermeidet eine zweite Deutung, daß auch hier die Terme doppelt sind und  $\varrho = \pm \frac{1}{2}$  ist. Man hat dann die Auswahlregeln zu schreiben:

$$(21b) \quad \left\{ \begin{array}{l} -\varrho_a \rightarrow -\varrho_e, \quad m + 1 \rightarrow m : R(m) \\ \varrho_a \rightarrow \varrho_e, \quad m - 1 \rightarrow m : P(m) \\ +\varrho_a \rightarrow -\varrho_e, \quad m + 1 \rightarrow m : R'(m) \\ -\varrho_a \rightarrow +\varrho_e, \quad m - 1 \rightarrow m : P'(m) \end{array} \right\} \equiv Q(m).$$

Bei dieser Darstellung sind alle Werte von  $m$  außer  $m = 0$  zugelassen, die fehlenden Linien ergeben sich richtig. Der  $Q$ -Zweig in der *Hulthénschen* Bezeichnung besteht hier aus zwei Zweigen; damit ist in Einklang, daß er stärker als die beiden anderen ist.

Den Spektren von Hg, Zn, Cd verwandt ist das der Heliumbande 5730 Å. Sie enthält wie diese je zwei positive, negative und Nullzweige. Die Terme sind doppelt nach den Formeln (18), doch sind die Größen  $\varrho$  nicht sicher bestimmbar.<sup>73)</sup> Mit  $\varrho_a = \varrho_e = \frac{1}{4}$  lauten die Auswahlregeln:

$$(22) \quad \left\{ \begin{array}{l} \varrho_a \rightarrow -\varrho_e, \quad m + 1 \rightarrow m : R(m); \quad -\varrho_a \rightarrow \varrho_e, \quad m - 1 \rightarrow m : P(m) \\ \varrho_a \rightarrow -\varrho_e, \quad m \rightarrow m : P'(m); \quad -\varrho_a \rightarrow \varrho_e, \quad m \rightarrow m : R'(m) \\ \varrho_a \rightarrow \varrho_e, \quad m \rightarrow m : Q_1(m); \quad -\varrho_a \rightarrow -\varrho_e, \quad m \rightarrow m : Q_2(m). \end{array} \right.$$

72) *E. Hulthén*, Über die Kombinationsbeziehungen unter den Bandenspektren.

73) *A. Kratzer*, Ztschr. f. Phys. 16 (1923), p. 353. Es ist hier nur die in Anmerkung 28) eingeführte Größe  $\varepsilon$  festzulegen, da wegen der Größe der Korrekturglieder bei He das in Ann. d. Phys. 71 (1923), p. 72 bei Zn benützte Rechenverfahren versagt.



Die ausfallenden Linien werden bei dieser Darstellung nicht vollständig erklärt; die Anfänge der Zweige sind  $R(1)$ ,  $R'(1)$ ,  $Q_1(2)$ ,  $Q_2(1)$ ,  $P(2)$ ,  $P'(2)$ . Das Fehlen von  $Q_1(1)$  wird nicht gedeutet.<sup>74)</sup>

Zwei weitere Banden des Heliums ( $\lambda$  6400, 4546 Å) leiten sich aus dieser dadurch ab<sup>74)</sup>, daß die Zweige, die im Anfangsterm  $-\varrho_a$  haben, ausfallen; es bleibt also übrig:  $R(m)$ ,  $P'(m)$ ,  $Q_1(m)$ . Ein weiterer Zweig, von Curtis mit  $P(m)$  bezeichnet<sup>75)</sup>, der wesentlich schwächer ist, ist bisher nicht erklärt. Es ist fraglich, ob er der gleichen Teilbande wie die drei anderen Zweige angehört.

Außerdem hat Fowler noch einige Teilbanden des Heliums untersucht, die den eben beschriebenen ähnlich gebaut sind. Sie bestehen aus drei Zweigen und lassen sich durch einen doppelten Term (18) darstellen. Die Auswahlregeln sind hier<sup>76)</sup>:

$$(23) \quad \begin{cases} \varrho_a \rightarrow \varrho_e, & m \rightarrow m: Q_1(m) = R'(m) \\ \varrho_a \rightarrow \varrho_e, & m-1 \rightarrow m: P_1(m) = P(m) \\ -\varrho_a \rightarrow \varrho_e, & m \rightarrow m: Q_3(m) = Q(m). \end{cases}$$

Wie bei den beiden oben besprochenen Banden sind zwei Nullzweige und ein negativer Zweig (oben ein positiver Zweig) vorhanden, jetzt ist der Endterm für alle drei Zweige der gleiche, oben war es der Anfangsterm. Die Größe  $\varrho$  ist in beiden Termen  $\frac{1}{4}$ , doch ist der Wert nicht gesichert; die Konstanten  $B_1$  und  $B_2$  in den Gl. (18) müssen hier etwas verschieden angenommen werden, damit die gerechneten Wellenzahlen mit den gemessenen hinreichend übereinstimmen. Da diese Banden das einzige bisher bekannte Beispiel einer Systemserie bilden, kommen wir darauf später in anderm Zusammenhang nochmals zurück.

Alle diese besprochenen Banden lassen sich, da  $\sigma$  in der Term-

74) G. H. Dieke, Ztschr. f. Phys. 31 (1925), p. 326 weist auf eine Analogie zwischen dieser Bande und den negativen Stickstoffbanden hin. Er wählt  $\varrho_a = \frac{1}{4}$ ,  $\varrho_e = \frac{3}{4}$  und hat dann die Übergänge:

$$\begin{array}{l} \varrho_a \rightarrow \varrho_e, \quad m \rightarrow m: R(m-1), \quad \varrho_a \rightarrow \varrho_e, \quad m-1 \rightarrow m: P'(m-1) \\ -\varrho_a \rightarrow -\varrho_e, \quad m \rightarrow m: P(m+1), \quad -\varrho_a \rightarrow -\varrho_e, \quad m+1 \rightarrow m: R'(m+1) \\ \varrho_a \rightarrow -\varrho_e, \quad m+1 \rightarrow m: Q_1(m+1), \quad -\varrho_a \rightarrow \varrho_e, \quad m-1 \rightarrow m: Q_2(m-1). \end{array}$$

Die Bezeichnungen der Zweige sind die des Textes. Bei dieser Deutung ergeben sich die CO Banden hieraus durch das Ausfallen von  $R$  und  $P$ , also der Nullzweige dieser Anordnung. Die fehlenden Linien werden auch bei dieser Anordnung nicht zwanglos gedeutet.

75) W. E. Curtis, Proc. Roy. Soc. (A) 101 (1922), p. 38.

76) W. E. Curtis, Proc. Roy. Soc. (A) 103 (1923), p. 315. Die an zweiter Stelle angegebenen Bezeichnungen im Texte sind die von Curtis. Die Termdarstellung des Textes ist vom Ref. durchgeführt.



formel verschwindet, durch eine erweiterte *Deslandressche* Formel darstellen. Typisch anders wird dies, wenn  $\sigma \neq 0$  ist. Die Formel für den einzelnen Zweig hat dann ein *Heurlingersches* Korrekturglied notwendig (vgl. p. 834). Besonders charakteristisch sind aber Dubletts, da hier unter bestimmten Bedingungen die Aufspaltung für kleine  $m$  stark zunimmt (Fig. 5). Das einzige Spektrum, bei dem die Termdarstellung wenigstens teilweise durchgeführt ist, ist das der sog. (C + H)-Banden.<sup>77)</sup> Der Endterm der Bande bei 4300 Å besteht aus zwei doppelten Termen (14 b, c), die sich dadurch voneinander

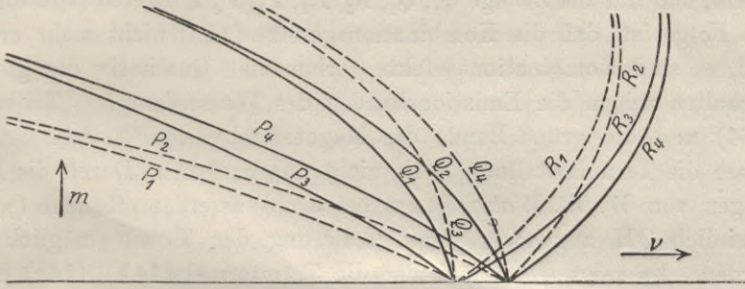


Fig. 5. (C + H)-Bande 4300 Å.  
(Aus: Ztschr. f. Physik 23. Verlag J. Springer, Berlin.)

unterscheiden, daß die Konstanten  $b$  und  $\beta$  in den beiden Dubletttermen etwas verschiedene Werte haben. Die Werte  $b_1$  und  $b_2$ , sowie  $b_3$  und  $b_4$  können praktisch als gleich angenommen werden; ferner ist  $\sigma = 1$ ,  $\rho = \frac{1}{2}$ . Der Anfangsterm scheint ebenso gebildet, jedoch mit dem Unterschied, daß  $\sigma < 1$  ist, und auch die Unterschiede in  $B$  und  $\beta$  kleiner sind. Für das Aussehen des Spektrums kommt deshalb die Verschiedenheit der Anfangsterme nicht in Frage. Jeder der vier Endterme kombiniert nun mit einem der vier Anfangsterme, und zwar so, daß ein positiver, negativer und Nullzweig auftritt. Es gelten also die Kombinationsbeziehungen (11a) für je drei der 12 Zweige. Aus den Endtermen:

$$(24) \quad \begin{cases} t_1(m, n) = t_{e1} + t_{osc}(n) + b_{1,2}(\sqrt{m^2 - 1} - \frac{1}{2})^2 + \dots \\ t_2(m, n) = t_{e1} + t_{osc}(n) + b_{1,2}(\sqrt{m^2 - 1} + \frac{1}{2})^2 + \dots \\ t_3(m, n) = t_{e1} + t_{osc}(n) + b_{3,4}(\sqrt{m^2 - 1} - \frac{1}{2})^2 + \dots \\ t_4(m, n) = t_{e1} + t_{osc}(n) + b_{3,4}(\sqrt{m^2 - 1} + \frac{1}{2})^2 + \dots \end{cases}$$

ergibt sich, wenn man die Aufspaltung der Anfangsterme vernachlässigt: Für kleine Werte von  $m$  fällt  $t_1(m)$  mit  $t_3(m)$  und  $t_2(m)$  mit  $t_4(m)$  nahezu zusammen. Für große Werte von  $m$  kann 1 in

77) A. Kratzer, Ztschr. f. Phys. 23 (1924), p. 298; vgl. auch 72).



der Wurzel gegen  $m^2$  vernachlässigt werden, es ist  $t_1(m+1)$  von  $t_2(m)$  und  $t_3(m+1)$  von  $t_4(m)$  nicht zu trennen, dagegen erweitert sich das Dublett  $t_1(m+1)$ ,  $t_2(m)$  und  $t_3(m+1)$ ,  $t_4(m)$  für abnehmende  $m$ . Für die Zweige ergibt sich so das Bild der Figur, bei der in den mit dem Index 1 und 3 versehenen Zweigen die Numerierung so abgeändert ist, daß die nahe zusammenfallenden Wellenzahlen  $R_1(m+1)$ ,  $R_2(m)$ , sowie  $R_3(m+1)$ ,  $R_4(m)$  ... gleiche Ordinate haben.

Bei der (C + H)-Bande 3900 Å gewährleisten nun Auswahlregeln, daß nur die Zweige  $Q_1$ ,  $Q_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $P_3$ ,  $P_4$  auftreten (vgl. Fig. 5). Die Folge ist, daß die Kombinationsgesetze (11a) nicht mehr erfüllt sind, es sind Kombinationsdefekte vorhanden. Qualitativ das gleiche Verhalten zeigen die Emissionsbanden des Wasserdampfes (Teilbande 3064) und die grüne Bande des Magnesiumhydrids<sup>78)</sup>, doch ist bei diesen die Termdarstellung noch nicht durchgeführt. Durch die Messungen von *W. W. Watson*<sup>79)</sup> ist bei den Wasserdampfbanden (wahrscheinlich OH zugehörig) eine Isolierung der Terme möglich geworden. Es zeigt sich dabei, daß die Termformel (14b), (14c) nicht ausreicht, quantitativ das Verhalten der Terme wiederzugeben.

Das charakteristische *Heurlingersche* Dublett haben nach den genauen Messungen von *Meggers*<sup>80)</sup> auch die atmosphärischen Sauerstoffbanden, in denen jedoch nur ein positiver und ein negativer Dublettzweig vorkommt.

Als Vertreter einer weiteren Klasse von Banden führt *Heurlinger* die zweite positive Stickstoffgruppe und die Kohlebanden an. Deren Termdarstellung ist jedoch noch nicht vollständig durchgeführt. Für diese Banden, ebenso für die sog. negativen Stickstoffbanden (zu  $N_2^+$  gehörend<sup>81)</sup>), ist ein eigenartiger Wechsel in der Intensität typisch. Z. B. bestehen die negativen Stickstoffbanden aus je einem doppelten positiven und negativen Zweig. Solange man nur die Frequenzen betrachtet, unterscheiden sich die Banden kaum merklich von den Cyanbanden. Die Linien lassen sich durch Terme (14b, c) mit  $\sigma = 0$ ,  $\rho = \frac{1}{2}$  innerhalb der Beobachtungsgenauigkeit befriedigend darstellen. Bei Betrachtung der Intensitätsverhältnisse zeigt sich jedoch, daß innerhalb eines Zweiges bei aufeinanderfolgenden Linien die Intensität abwechselnd groß und klein ist; je nach

78) *T. Heurlinger*, Diss. Lund 1918.

79) *W. W. Watson*, *Astrophys. J.* 60 (1924), p. 146; *G. H. Dieke*, *Amsterd. Akad.* 34 (1925), p. 100.

80) *W. F. Meggers*, *Publ. of the Allegheny Observ.* 6 (1919), p. 13.

81) *W. Wien*, *Ann. d. Phys.* 69 (1922), p. 325.



der Wahl der Numerierung sind also alle Linien mit gerader Laufzahl  $m$  stark, alle mit ungerader Laufzahl  $m$  schwach oder umgekehrt.<sup>82)</sup> Da ein derartiges Verhalten physikalisch schwer verständlich erscheint, vertreten *Heurlinger, H. Dieke*<sup>83)</sup> und der Referent den Standpunkt, daß jeder dieser Zweige tatsächlich aus zwei Zweigen besteht, die sich so ineinanderschieben, daß jede Linie des einen Zweiges genau zwischen zwei Linien des anderen Zweiges fällt. Die Teilbande besteht nach dieser Auffassung aus vier Dublettzweigen, die, von der Dublettaufspaltung abgesehen, zustande kommen durch die Übergänge

$$m + \frac{3}{4} \rightarrow m + \frac{1}{4}, \quad m + \frac{1}{4} \rightarrow m - \frac{1}{4},$$

$$m + \frac{1}{4} \rightarrow m + \frac{3}{4}, \quad m - \frac{1}{4} \rightarrow m + \frac{1}{4}.$$

Je nachdem, ob man  $\varrho = \pm \frac{1}{4}$  oder  $\varrho = \pm \frac{3}{4}$  annimmt, ist dann die Deutung der Zweige als positive, negative und Nullzweige verschieden.<sup>84)</sup> Die Dublettkomponenten können durch verschiedene Werte von  $\delta$  in (14b, c) eingeordnet werden.

Während hier hauptsächlich die Intensitätsverhältnisse der Deutung der Banden Schwierigkeiten bereiten, kommt bei der zweiten positiven Gruppe der Stickstoffbanden, sowie bei den Kohlebanden noch hinzu, daß die für die Darstellung der Frequenzen benötigten Terme in (14) nicht enthalten sind. Eine befriedigende empirische Formel für diese Terme ist noch nicht aufgestellt.<sup>85)</sup>

**9. Bandensysteme. Systemserien.** Für die *Verteilung der Teilbanden* (Kanten) innerhalb eines Systems haben sich nach den bisherigen Untersuchungen für die verschiedenen Spektren keine Unterschiede ergeben. Die Unterscheidung in Kantenspektren und Pseudokantenspektren scheint nur eine äußere zu sein. Einzelne Bandensysteme scheinen dadurch ausgezeichnet, daß jede Gruppe nur eine oder zwei Teilbanden enthält, wie dies bei den Rotationsschwingungsbanden der Fall war. Dies kommt besonders häufig vor bei Absorptionsbanden kalter Gase und bei Resonanzbanden; im ersten Falle

82) *M. Faßbender*, Ztschr. f. Phys. 30 (1924), p. 73.

83) *G. H. Dieke*, Ztschr. f. Phys. 31 (1925), p. 326.

84) *G. H. Dieke* benutzt sowohl im Anfang- wie im Endterm gleichzeitig  $\varrho = \frac{1}{4}$  und  $\varrho = \frac{3}{4}$ . Er weist selbst darauf hin, daß dadurch dem modellmäßigen Verständnis Schwierigkeiten entstehen. Diese Zuordnung ist jedoch nicht unvermeidlich.

85) Vgl. *R. Mecke* und *P. Lindau*, Ztschr. f. Phys. 25 (1924), p. 277; *R. Mecke*, Ztschr. f. Phys. 28 (1924), p. 261, und Phys. Ztschr. 25 (1924), p. 597; *P. Lindau*, Ztschr. f. Phys. 26 (1924), p. 343, 30 (1924), p. 187; *E. Hulthén* und *G. Johansson*, Ztschr. f. Phys. 26 (1924), p. 308; Ark. f. Mat., Astron. och Fysik 18 (1924), No. 28.



sind für den Anfangszustand der Absorption, also Endzustand der Emission, ein bestimmter oder nur wenige Schwingungszustände der Träger der Spektren vorhanden,  $n_e$  muß fast in allen Teilbanden denselben Wert haben (Beispiel: atmosphärische  $O_2$ -Banden). Bei der Resonanz ist durch die Anregung ein bestimmter Anfangszustand vorhanden,  $n_a$  hat in allen Teilbanden gleichen Wert. (Resonanzspektrum des Jod.<sup>86)</sup>)

Eine von der eben besprochenen wesentlich verschiedene Kantenanordnung hat *Fowler* bei den schon erwähnten Heliumbanden gefunden.<sup>82)</sup> Er stellt zwei Serien von Teilbanden fest, deren Kanten sich durch eine *Rydbergsche* Formel für die Linien eines Serienspektrums darstellen lassen. *Fowler* bezeichnet sie als Haupt- und Nebenserie. Diese Feststellung, die sich zunächst nur auf die Wellenzahlen der Kanten bezieht, wird dadurch gestützt, daß die genauere Untersuchung dieser Banden ergibt, daß in allen durch eine Serienformel zusammengefaßten Banden die Endterme in jeder Hinsicht, insbesondere auch die von  $m$  abhängenden Rotationsanteile identisch sind. Dadurch ist erwiesen, daß die Zusammenfassung dieser Banden keine willkürliche ist. In dem veränderlichen Anfangsterm variiert nicht bloß der Elektronenterm der *Rydbergschen* Formel entsprechend, sondern auch die Konstante  $B$  des Rotationsanteils nimmt mit wachsender Laufzahl des *Rydbergterms* systematisch ab. Die vorliegenden Daten genügen aber noch nicht zur Ableitung einer empirischen Formel. Der Gang ist mit den theoretischen Erwartungen in Übereinstimmung. Es liegen also hier zwei Systemserien vor. Auch die beiden Heliumbanden  $\lambda$  6400 und 4546 Å scheinen einer Systemserie anzugehören. Ihren Endterm haben sie unter sich und mit der Bande 5730 Å gemeinsam. Letztere gehört jedoch nicht der gleichen Systemserie an; die beiden Systemserien stehen also zueinander in einem ähnlichen Verhältnis wie die erste und zweite Nebenserie in den Serienspektren. Ähnliche Beziehungen hat *R. T. Birge* bei den Stickstoffbanden nachgewiesen.<sup>93)</sup> *R. Mulliken* hat bei BO sämtliche drei Übergänge, die zwischen drei Elektronentermen möglich sind, gefunden.<sup>86a)</sup> Auch die oben besprochenen Hg-Banden haben mit einem zweiten System den Endterm gemeinsam.<sup>86b)</sup>

**10. Bandenspektren und periodisches System der Elemente.**  
Die Aufstellung von Gesetzmäßigkeiten zwischen Banden und periodi-

86) *R. Mecke*, Ann. d. Phys. 71 (1923), p. 104. Deutung von *W. Lenz*, Phys. Ztschr. 21 (1920), p. 691; vgl. auch Ztschr. f. Phys. 25 (1924), p. 299.

86 a) *R. Mulliken*, Phys. Rev. (2) 25 (1925), p. 259.

86 b) *H. Hulthén*, Ztschr. f. Phys. 32 (1925), p. 32.



schem System ist aus mehreren Gründen erschwert. Da die Banden als Träger aus theoretischen Gründen sicher Moleküle haben, so kommen dafür nicht bloß die Elemente, sondern auch alle Verbindungen in Frage. Gerade darin liegt nun ein besonderer Anreiz, bei chemisch analogen Verbindungen nach Gesetzen zu suchen, etwa den Einfluß der verschiedenen Halogene in einer Halogenverbindung zu studieren. Dabei ist aber verschiedenes zu berücksichtigen. In vielen Fällen ist der wirkliche Träger der Bande nicht bekannt.<sup>87)</sup> Ferner ist zu beachten, daß ein ganzes Bandensystem ja nur einer Linie bei den Serienspektren entspricht, insofern es nur von zwei verschiedenen Elektronentermen herrührt, so daß zu einem brauchbaren Vergleich zunächst zu entscheiden ist, ob die zu vergleichenden Systeme wirklich analoge Systeme sind.<sup>88)</sup> Weiter ist mindestens die Verteilung der Teilbanden im System vollständig zu analysieren, da nur dann die Schwingungsfrequenz  $\nu^0$  der Bande zweifelsfrei entnommen werden kann. Soll auch die Konstante  $B$  zum Vergleich herangezogen werden, so ist eine vollständige Termzerlegung notwendig.<sup>89)</sup> Aus diesem Grunde können die Resultate früherer Arbeiten, in denen diese Forderungen nicht erfüllt sind, höchstens qualitative Bedeutung haben.<sup>90)</sup> Dann beschränken sich aber alle Ergeb-

87) Z. B. ist trotz zahlreicher zu diesem Zwecke angestellten Versuche bis heute noch nicht entschieden, ob die sog. Cyanbanden, wie *Runge* und *Grottrian* meinen, dem Stickstoff oder einer Verbindung von C und N, wahrscheinlich CN, zuzuschreiben sind. Nach neuen Untersuchungen von *R. T. Birge* ist das theoretische Argument, das für  $N_2$  zu sprechen schien, in seinen empirischen Grundlagen nicht stichhaltig. Die Experimente (vgl. *Freundlich* und *Hochheim*, *Ztschr. f. Phys.* 26 (1924), p. 102) sprechen gegen  $N_2$ . Die als Zn-, Cd-, Hg-, Cu-Banden bezeichneten Spektren können nicht elementaren Molekülen angehören, sondern sind wahrscheinlich Hydriden dieser Elemente zuzuschreiben usw.

88) Dies trifft z. B. bei den Zn-, Cd-, Hg-Banden, obwohl sie sich äußerlich ähnlich sind, nur teilweise zu; in diesem Falle ist dies leicht aus der Verschiedenheit der Werte von  $q$  in den Termen der Systeme zu entnehmen.

89) Die Kenntnis der Elektronenfrequenz läßt ungefähr dieselben Schlüsse zu, wie die Kenntnis der Wellenlänge einer Serienlinie, etwa der Linie  $(1s - 2p)$  bei mehreren Elementen. Die Konstante  $B$ , deren theoretische Bedeutung  $\frac{h}{8\pi^2 J}$  ist ( $h$  Plancksches Wirkungsquantum,  $J$  Trägheitsmoment) liefert das Trägheitsmoment und damit bei bekannter chemischer Formel des Trägers den Atomabstand in der Molekel.  $\nu^0$  liefert die Stärke der Bindung der Atome und das Kraftgesetz.

90) Die ausführlichste Arbeit über Verbindungsspektren ist *Ch. M. Olmsted*, *Diss. Bonn* 1906; vgl. ferner *H. Koenen*, *Das Leuchten der Gase und Dämpfe*, p. 229 f. und besonders p. 275 f., dort auch Literaturangaben; außerdem *S. Datta*, *On the Spectra of the Alkaline Earth Fluorides and their Relation to each other*, *Proc. Roy. Soc. (A)* 99 (1921), p. 436.



nisse im wesentlichen auf die Aussage, daß bei chemisch verwandten Substanzen ähnlich gebaute Spektren vorkommen. Diese Aussage hat aber, soweit sie sich auf die Verteilung der Teilbanden bezieht, keine besondere Bedeutung, da diese für alle einfacheren Banden durch das gleiche Gesetz geregelt wird.<sup>91)</sup> Andererseits kommen bei der gleichen Substanz Spektren von ganz verschiedenem Aussehen vor.<sup>92)</sup> Etwas mehr Bedeutung haben die Feststellungen über Analogien in der Feinstruktur der Banden.<sup>93)</sup> Der einzige Fall, wo quantitativ vergleichbare Zahlen vorliegen, sind die ultraroten Rotationsschwingungsbanden bei HF, HCl und HBr, doch ist dieses geringe Material für allgemeine Schlüsse nicht hinreichend. Die Feststellung, daß die Atomabstände mit dem Atomgewicht wachsen, ist als solche nach den Modellvorstellungen trivial, die Zahlenbeziehung ist von der Modelltheorie noch nicht prüfbar. Hier läßt sich auch ein Zusammenhang zwischen Atomabstand und Schwingungsfrequenz angeben<sup>94)</sup>, der sich möglicherweise auf Grund von Dimensionsbetrachtungen verallgemeinern läßt.

**11. Äußere Beeinflussung der Bandenspektren. Zeemaneffekt.** Bei der Frage nach der Beeinflußbarkeit der Banden durch äußere Umstände ist zu unterscheiden zwischen Intensitätsänderungen und Änderungen der Wellenlängen. Durch Änderung der Anregungsbedingungen (Gleichstrom, Wechselstrom, Funkenentladung, Flamme, Stromdichte), durch Änderung des Druckes, Zumischung von Gasen, durch ein elektrisches oder magnetisches Feld wird die Intensität stark beeinflußt, indem unter bestimmten Bedingungen einzelne Bandensysteme besonders begünstigt, andere wieder unterdrückt werden

91) Z. B. legt *L. C. Glaser*, Beiträge zur Kenntnis des Spektrums des Berylliums, Diss. Breslau 1916, Wert auf die Ähnlichkeit der Kantenverteilung bei Al und Be, trotzdem sie verschiedenen Gruppen des periodischen Systems angehören.

92) Bei Stickstoff z. B. sind drei Systeme, obwohl sie nach *R. T. Birge*, Phys. Rev. 23 (1924), p. 294 sicher zum gleichen Träger gehören, sehr verschieden. Darnach haben nämlich die zweite und vierte Gruppe gemeinsame Endterme, die ihrerseits wieder Anfangsterme der ersten Gruppe und der Banden des nachleuchtenden Stickstoffs sind.

93) Z. B. haben die als Zn-, Cd-, Hg-Banden bezeichneten Spektren analoge Teilbanden. Andererseits weisen die als  $H_2O_2$ -,  $MgH_2$ - und (C + H)-Banden bezeichneten Banden (wahrscheinlich zu OH, MgH und CH gehörend) große Ähnlichkeit auf, obwohl C, O und Mg verschiedenen Gruppen des periodischen Systems angehören. — Neuerdings hat *R. Mecke* einen „Wechselsatz für Bandenspektren“ formuliert [Ztschr. f. Phys. 28 (1924), p. 261, Phys. Ztschr. 26 (1925), p. 217], der aber weder empirisch, noch theoretisch hinreichend gestützt ist.

94) *A. Kratzer*, Naturw. 12 (1924), p. 1057.



oder innerhalb der Teilbanden die Zweige sich verschieden verhalten.<sup>95)</sup> Bei schwacher Dispersion kann dadurch der Eindruck erweckt werden, daß dabei die Wellenlänge des Spektrums sich ändert, daß es sich verschiebt. Die Betrachtung der Bandenlinien zeigt jedoch, daß in den meisten Fällen diese Veränderungen nicht die *Wellenlängen* der einzelnen Linien betreffen. Insbesondere gilt dies für die Einwirkung des Druckes. Bei mehreren Banden ist nachgewiesen, daß die Linien keine Druckverschiebung zeigen. Über den Einfluß eines *elektrischen Feldes* liegen keine Untersuchungen vor, die ein Gesetz erkennen lassen.<sup>96)</sup>

Auch der Einfluß eines *Magnetfeldes* auf Banden ist nicht einheitlich. Allen Banden gemeinsam ist, daß sämtliche Linien eines Zweiges und entsprechender Zweige des Systems sich qualitativ gleich verhalten. Man kann dieses Gesetz als Analogon zur *Prestonschen Regel* betrachten, es ist jedoch noch nicht für verschiedene Substanzen mit gleichartigen Banden geprüft.<sup>97)</sup> Im einzelnen lassen sich die magnetischen Veränderungen auf solche des Elektronentermes und solche der Rotationsschwingungsterme zurückführen. Die Aufspaltung des ersteren ist entweder Null oder steht im Sinne der *Runge*-schen Regel in einfachem Zusammenhang mit der normalen Aufspaltung.<sup>98)</sup> Auf diese überlagert sich dann die Aufspaltung des Schwingungs- und Rotationstermes. Die Abhängigkeit vom Schwingungsparameter ist bisher nicht näher untersucht<sup>101)</sup>, die vom Rotationsparameter  $m$  ist in mehreren Fällen genauer gemessen; der Mechanismus läßt sich am besten aus den Ergebnissen von *Fortrat*<sup>99)</sup> bei der Bande 3872 Å des Swanspektrums ersehen. Dort erfahren die Linien, die überhaupt eine meßbare Aufspaltung zeigen, bei schwachem Felde eine symmetrische Aufspaltung in je zwei parallel und senkrecht zum Feld polarisierte Komponenten (transversale Beobachtung). Mit wach-

95) Vgl. etwa *H. Konen*, Das Leuchten der Gase und Dämpfe, p. 313, dort Literaturangabe; ferner *W. Steubing*, Phys. Ztschr. 23 (1922), p. 427; *Mia Toussaint*, Ztschr. f. Phys. 19 (1923), p. 271, und Diss. Marburg 1923 mit Literaturangabe; *W. Steubing* u. *M. Toussaint*, Ztschr. f. Phys. 21 (1924), p. 128; *R. Seeliger*, Phys. Ztschr. 16 (1915), p. 55 u. a. — Die verschiedene Beeinflussbarkeit der einzelnen Zweige wird dazu benützt, unübersichtliche Spektren, z. B. das Viellinienspektrum des Wassertoffs, zu ordnen.

96) Vgl. jedoch Anmerkung 56).

97) Als Belege hierfür kommt in Betracht: *A. Dufour*, Paris C. R. 146 (1908), p. 229; ferner *Jean Becquerel*, Paris C. R. 148 (1909), p. 707; ferner die in Anmerkung 101 genannten Arbeiten, sowie *E. Hulthén*, Über die Kombinationsbeziehungen unter den Bandenspektren.

98) *A. Dufour*, Paris C. R. 148 (1909), p. 1311; Paris C. R. 149 (1909), p. 917.

99) *R. Fortrat*, Ann. de phys. (9) 19 (1923), p. 81.



sender Feldstärke wächst die Aufspaltung, gleichzeitig verschiebt sich die Intensität; die eine, etwa die langwelligere, Komponente wird auf Kosten der anderen bevorzugt, bis diese bei hinreichend starkem Felde ganz verschwindet. Wenn nun die ungestörte Linie die Komponente eines Dubletts ist, so verhält sich die andere Komponente ebenso, nur mit dem Unterschiede, daß die Intensitätsverschiebung jetzt die umgekehrte ist (Fig. 6). Das hat zur Folge, daß aus den zwei Komponenten eines Dubletts zunächst im Magnetfeld vier parallel und senkrecht polarisierte Komponenten entstehen; von diesen verschwinden mit wachsendem Feld zwei zur ursprünglichen Dublettmitte symmetrisch gelegene; sind es die äußeren der vier Komponenten, so zieht sich das Dublett mit wachsendem Magnetfeld zu-



Fig. 6.

sammen.<sup>100)</sup> Dieser Fall liegt häufig vor; ein ursprüngliches Dublett wird vereinfacht, gleichzeitig werden dabei Störungen regularisiert.<sup>101)</sup> Bei den sog. Wasserdampfbanden liegt der gegenteilige Fall vor, hier wird das Dublett erweitert.<sup>102)</sup> Die Abhängigkeit der Aufspaltung von der Feldstärke ist in vielen Fällen quadratisch, in einzelnen wird sie linear angegeben. Zum Teil ist die Verschiedenheit durch die Überlagerung der Elektronenterm- und Rotations-termaufspaltung veranlaßt; je nach dem Überwiegen der beiden Bestandteile tritt die lineare oder quadratische Abhängigkeit deutlicher hervor. Auch der Sinn der Zirkularpolarisation ist bei den Spektren verschieden; es kommt auch eine gegenüber dem normalen Zeemaneffekt von Serienlinien anomale Polarisation vor.<sup>103)</sup> Den für die Aufspaltung aufgestellten empirischen Formeln<sup>101)</sup> kommt nur geringe Bedeutung zu, da sie sich auf die Wellenzahlen der *Linien*, nicht auf die *Terme* beziehen. Formeln für die Aufspaltung von Termen

100) Die Analogie zum *Paschen-Back*-Effekt ist nur äußerlich. Bei den Banden wird ein ohne Feld vorhandenes Dublett auf seine Mitte ohne wesentliche Änderung der Wellenlänge der Mitte zusammengedrängt. Beim *Paschen-Back*-Effekt vereinigen sich die im Magnetfeld erst entstandenen Komponenten in Linien, die der normalen Lorentzaufspaltung entsprechen.

101) R. Fortrat, Paris C. R. 156 (1913), p. 1459; Paris C. R. 157 (1913), p. 991; H. Deslandres et V. Burson, Paris C. R. 157 (1913), p. 1105; F. Croze, Thèses, Paris 1913; Ann. de phys. 1 (1914), p. 35; 1 (1914), p. 97; A. Bachem, Ztschr. f. Phys. 3 (1920), p. 372; hier ist bei den Cyanbanden ein Einfluß des Oszillationszustandes erkennbar.

102) H. Deslandres et d'Azambuja, Paris C. R. 157 (1913), p. 814; R. Fortrat, Paris C. R. 157 (1913), p. 991; J. d. Phys. (6) 5 (1924), p. 20.

103) A. Dufour, Paris C. R. 146 (1908), p. 118.



anzugeben, ist zurzeit deswegen unmöglich, weil die geringe Zahl der Messungen die Anwendung des Kombinationsprinzips nicht zuläßt. Eine theoretische Verarbeitung des Materials ist deshalb erst möglich, wenn durch systematische Durchmessung mehrerer Teilbanden eines Systems der Einfluß auf den Term isoliert werden kann.

Die *Temperaturabhängigkeit* der Banden soll wegen ihres Zusammenhangs mit der Theorie im folgenden Abschnitt besprochen werden.

**12. Die Theorie der Bandenspektren.** Eine Theorie der Bandenspektren muß notwendig dem Umstande Rechnung tragen, daß, ebenso wie bei den Serienspektren, die Schwingungszahl der einzelnen Linie sich durch die Kombination zweier Terme darstellt. Der einzige bisher vorgeschlagene Ansatz, der dies leistet, ist das Postulat von *Bohr*, daß der Spektralterm, mit dem *Planckschen* Wirkungsquantum  $h$  multipliziert, den Energieinhalt eines atomaren Systems in einem durch die Quantentheorie definierten Zustand darstellen soll. Die Überlegungen über das Zustandekommen der Spektren, die hiervon keinen Gebrauch machen, haben insoweit noch Bedeutung, als sie etwa mögliche Bewegungszustände in den Atomverbänden nachweisen, deren Energieinhalt nach der *Bohrschen* Auffassung in Frage kommen kann.

In diesem Sinne grundlegend waren die Untersuchungen von *N. Bjerrum*<sup>104)</sup>, der die im fernen Ultrarot auftretenden Absorptionsbanden auf Rotationen der Moleküle und die im näheren Ultrarot liegenden auf die Überlagerung von Rotationen auf die Schwingungen der Atome (Ionen) im Molekülverband zurückführte. Auf die optischen Banden wurde dieser Gedanke zuerst von *K. Schwarzschild*<sup>105)</sup> übertragen, der bereits im Sinne der *Bohrschen* Theorie die einzelnen Bandenlinien aus dem Zusammenwirken von Elektronenbewegung und Präzessionsbewegung der Molekel zu deuten versuchte, aber, da ihm die Auswahlregeln<sup>106)</sup> noch fehlten, keine quantitative Übereinstimmung erzielen konnte. Von einer eingehenden Kenntnis der empirischen Tatsachen ausgehend, hat dann *Heurlinger*<sup>107)</sup> die *Schwarzschildsche* Theorie in ihrer jetzigen Form begründet. Von ihm unabhängig gelangte etwas später *W. Lenz*<sup>108)</sup> zu den gleichen Ergeb-

104) *N. Bjerrum*, Nernstfestschrift, Halle 1912, p. 92.

105) *K. Schwarzschild*, Berl. Ber. 564, 1916.

106) *N. Bohr*, On the Quantum Theory of Line Spectra I, Kopenhagener Akademie 1918, p. 34; *A. Rubinowicz*, Phys. Ztschr. 19 (1918), p. 441.

107) *T. Heurlinger*, Phys. Ztschr. 20 (1919), p. 188, Diss. Lund 1918.

108) *W. Lenz*, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 21 (1919), p. 632.



nissen. Gleichzeitig war die *Bjerrumsche* Theorie der ultraroten Banden im *Bohrschen* Sinne ergänzt worden, und die dort gewonnenen Ergebnisse konnten auf die optischen Banden übertragen werden.<sup>109)</sup> Die Teilbanden eines Systems wurden von *Heurlinger* auf die Schwingungen der Atome im Molekül zurückgeführt, so daß also ein Bandensystem durch die gleichzeitige Änderung von Elektronenbewegung, Schwingung und Rotation, letztere eingeschränkt durch die Regel  $\Delta m = \pm 1, 0$ , zustande kommen sollte. Für das Verständnis des quantitativen Zusammenhangs der Teilbanden untereinander hatte es sich als nötig erwiesen, die Wechselwirkung der Rotation und Oszillation zu untersuchen und zur Deutung der Feinstruktur und sonstiger noch ungeklärter Fragen lag es nun nahe, auch die gegenseitige Einwirkung der Elektronenbewegung und Bewegung der Molekel im Raum zu diskutieren.<sup>110)</sup>

Das allgemeinste Problem der theoretischen Ableitung der Bandenterme besteht also darin, die Bewegung eines molekularen Systems bestehend aus Elektronen und mindestens zwei Kernen zu untersuchen und dessen Energie zu berechnen.<sup>111)</sup> Für praktische Zwecke muß diese Aufgabe noch wesentlich idealisiert und dadurch vereinfacht werden. Das komplizierteste Modell, bei dem die Rechnung bis zur Bestimmung der Energie vollständig durchgeführt ist, ist ein zweiatomiges Molekül, bei dem das gesamte Impulsmoment zerfällt in einen molekülfesten, beliebig zum Molekül orientierten Elektronenanteil und einen Rotationsanteil, senkrecht zur Atomachse, der mit der Atomachse und dem Elektronenmoment in einer Ebene liegt (vgl. Fig. 7). Für dieses Modell ergibt sich die (mit der aus den empirischen Daten oben abgeleiteten Formel (14) übereinstimmende) Gleichung für den Term

$$T = \frac{W}{h} \quad (110) \quad (112):$$

109) *N. Bohr*, Gesammelte Abhandlungen, Braunschweig 1921, p. 138 (die Arbeit war 1916 gedruckt, aber nicht veröffentlicht); *T. Heurlinger*, Ztschr. f. Phys. 1 (1920), p. 82; *H. Sponer*, Diss. Göttingen 1920; *A. Kratzer*, Diss. München 1920; Ztschr. f. Phys. 3 (1920), p. 289. Ohne Benützung der *Bohrschen* Theorie wird das Problem behandelt von *E. C. Kemble*, Phys. Rev. 15 (1920), p. 95, ferner Phys. Rev. 8 (1916), p. 701.

110) *A. Kratzer*, Münchener Hab.-Schrift 1921. Zum Teil abgedruckt in Ann. d. Phys. 67 (1922), p. 129; 71 (1923), p. 72.

111) *M. Born* und *W. Heisenberg*, Ann. d. Phys. 74 (1924), p. 1.

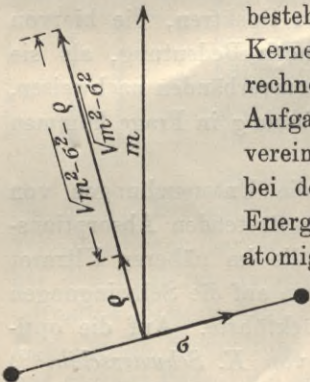


Fig. 7.



$$(25) \quad \frac{W}{h} = \frac{W_{el}}{h} + n\nu^0 - n^2x + \dots + \frac{h}{8\pi^2J_0}(1 - \alpha n + \dots)(\sqrt{m^2 - \sigma^2} - \rho)^2 - B \cdot \frac{4B^2}{\nu^0{}^2}(\sqrt{m^2 - \sigma^2} - \rho)^4 + \dots$$

( $h$  = Plancksches Wirkungsquantum,  $m$ ,  $n$  ganze Zahlen). Hier bedeutet  $\nu^0$  die Frequenz der Atomschwingung bei verschwindend kleiner Amplitude; die Größe  $x$  ist ein Maß für die Abweichung der Schwingung von einer harmonischen.  $J_0$  ist das Trägheitsmoment der schwingungs- und rotationslosen Molekel;  $\sigma$  bedeutet das Impulsmoment der Elektronen um die Atomverbindungsline (gemessen in den Einheiten  $\frac{h}{2\pi}$ ),  $\rho$  ist das Impulsmoment der Elektronen senkrecht zur Atomverbindung. Die Größe  $\alpha$  ist auf zwei verschiedene Einflüsse zurückzuführen: da infolge der Atomschwingung das Trägheitsmoment zeitlich variiert, muß die Rotationsgeschwindigkeit von der Amplitude der Schwingung ( $n$ ) abhängen; da ferner die Zentrifugalkraft den Atomabstand vergrößert, so findet die Schwingung um eine Gleichgewichtslage mit kleinerer zurücktreibender Kraft (anharmonische Bindung!) statt, die Schwingungsfrequenz wird also Funktion der Zentrifugalkraft ( $m^2$ ). Das Glied vierter Ordnung endlich bringt eine Verkleinerung der Rotationsgeschwindigkeit zum Ausdruck, die von der Vergrößerung des Trägheitsmomentes unter dem Einfluß der Zentrifugalkraft herührt.

In Abschnitt 8 wurde betont, daß (14) nicht für alle beobachteten Bandenspektren ausreicht. Eine Erweiterung der theoretischen Formel (25) ist in mannigfacher Weise möglich. Die nächstliegende Möglichkeit ist, beim *Kramers-Paulischen* Modell von der Einschränkung abzusehen, daß Gesamtimpulsmoment, Elektronenimpulsmoment und Atomverbindungsline in einer Ebene liegen.<sup>113)</sup> Ein weiterer Schritt

112) *H. A. Kramers*, Ztschr. f. Phys. 13 (1923), p. 343. — *H. A. Kramers* und *W. Pauli jr.*, Ztschr. f. Phys. 13 (1923), p. 351. — Nach *Born*, Vorlesungen über Atommechanik, Berlin 1925, p. 140, Anmerkung ist nur  $\sigma = 0$  oder  $\rho = 0$  in (25) zulässig. Auch das doppelte Vorzeichen in (14b, 14c) kommt in (25) nicht richtig zum Ausdruck. Durch die Zweiwertigkeit der Quadratwurzel ist es zwar formal in (25) mit enthalten. Nach *Kramers* und *Pauli* entspricht jedoch das negative Zeichen in der Wurzel einem mechanisch instabilen Bewegungszustand.

113) *Kramers* und *Pauli* schließen diesen Fall aus physikalischen Gründen von der weiteren Diskussion aus, weil der Rotationsanteil der Energie von der Größe des Elektronenanteils würde. Dieser Schluß ist aber nur zulässig, wenn man als Normalzustand des Moleküls ein Molekül annimmt, dessen Kerne ruhen, und hierauf die Bewegung im Raum überlagert. Gerade die Bandenspektren haben aber gezeigt, daß dieser Zustand im allgemeinen nicht zu den stationären Zuständen gehört. Vgl. *Born* und *Heisenberg*, l. c.



wäre die Idealisierung weniger weit zu treiben und an Stelle des die Elektronen ersetzenden Kreisels mit einem oder mehreren Elektronen zu rechnen. *Mecke* benützt statt eines Kreisels zwei solche, die von einander unabhängig sind, und versucht formal in Analogie zu den Multipletts der Linienspektren durch geometrische Addition von Impulsmomenten ohne Rücksicht auf die Mechanik die Termformel zu erweitern.<sup>114)</sup>

Drei- und mehratomige Moleküle werden in erster Näherung als dreiachsige starre Kreisel behandelt. Die Quantelung ist von *P. S. Epstein* und *F. Reiche* durchgeführt<sup>115)</sup>, doch haben diese Formeln bisher noch keine Anwendung finden können.

Die *Auswahlregeln* lassen sich mit Hilfe des *Bohrschen* Korrespondenzprinzipes aus Modellvorstellungen herleiten, für komplizierte Spektren sind jedoch noch keine speziellen Modelle aufgestellt worden.

Auch die *Intensitätsverteilung* innerhalb der Bandenspektren ist im Allgemeinen nach der skizzierten Theorie verständlich. Die Intensität regelt sich darnach zunächst durch die Wahrscheinlichkeit des Anfangszustandes (Zahl der Moleküle im Anfangszustand). Für die Teilbanden ergibt sich daraus insbesondere, daß bei niedrigen Temperaturen kleine Werte von  $n$  ausgezeichnet sind; für die Absorption kalter Gase und Dämpfe, deren spezifische Wärmen bei der betr. Temperatur keinen Oszillationsanteil erkennen lassen, ist dadurch der Anfangszustand  $n = 0$  der Absorption festgelegt, was mit den Beobachtungen durchaus in Einklang ist ( $\text{HCl}$ ,  $\text{O}_2$  usw.). Wachsende Temperaturerhöhung muß nach und nach auch größere Werte von  $n$  hervortreten lassen. Dies wird z. B. durch die Kombinationsbande bei  $\text{HCl}$  bestätigt.<sup>116)</sup> Die Rotationsgeschwindigkeiten müssen sich nach einem Gesetz anordnen, das sich aus einer quantenstatistischen Abänderung der *Maxwellschen* Verteilung ergibt. Die Intensitäten innerhalb eines Zweiges müssen diese Verteilung widerspiegeln. Allerdings hängen sie noch von einem zweiten Faktor ab. Ob dieser einfach als Übergangswahrscheinlichkeit bezeichnet werden kann, oder ob hier, analog wie bei den Linienspektren<sup>117)</sup> auch die Wahrscheinlichkeit der Endterme eine Rolle spielt, ist noch unentschieden. Jedenfalls wird am allgemeinen Verlauf der Intensitätskurve durch diesen Faktor

114) *R. Mecke*, Ztschr. f. Phys. 28 (1924), p. 261.

115) *P. S. Epstein*, Verhandl. Deutsch. Phys. Ges. 18 (1916), p. 398; Phys. Ztschr. 20 (1919), p. 289. *Fr. Reiche*, Phys. Ztschr. 19 (1918), p. 394.

116) Vgl. auch die Beobachtungen von *Chr. Frichtbauer*, Phys. Ztschr. 26 (1925), p. 345 bei  $\text{O}_2$ .

117) *A. Sommerfeld*, Atombau und Spektrallinien, Braunschweig 1924, p. 649.



innerhalb eines Zweiges nicht viel geändert.<sup>118)</sup> Die Folgerung aus der Theorie, daß die Laufzahl  $m$  des Maximums proportional mit der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur ist, wird durch den Versuch bestätigt.<sup>119)</sup> Bemerkenswert sind die Versuche von *W. Lenz* die Übergangswahrscheinlichkeiten für die Oszillationen aus dem *Bohr*-schen Korrespondenzprinzip zu bestimmen.<sup>120)</sup> Entsprechende Überlegungen stellt *E. C. Kemble* für die Rotationsübergänge an.<sup>121)</sup>

**13. Schlußbemerkung.** Die Untersuchung der Spektren liefert auf Grund der Spektraltermine eine weitgehende Kenntnis der Moleküle und Atome. Eine Reihe von physikalischen Eigenschaften (spez. Wärme, magnetische Permeabilität, Dielektrizitätskonstante, u. a.) hängen damit unmittelbar zusammen und müssen aus spektroskopischen Daten ableitbar sein. Allerdings ergeben sich dabei Schwierigkeiten, die darauf hinweisen, daß hier noch grundsätzliche Fragen ungelöst sind. Dies äußert sich auch darin, daß die *Bohr*-sche Deutung der Terme als Energiestufen zwar die Berechnung der Spektren gestattet, über den Vorgang der Strahlung jedoch keine Vorstellung zuläßt, die zwanglos den Zusammenhang mit den übrigen optischen Erscheinungen herstellen könnte, ohne unsere Grundanschauungen über Optik und Elektrodynamik abzuändern. Auch die mechanische Berechnung der Terme führt auf Schwierigkeiten, die es zweifelhaft erscheinen lassen, ob die Quantentheorie nur die Integrationskonstanten der Mechanik festlegt, oder ob sie darüber hinaus auch die Grundgesetze der Mechanik abändert. So werden wir von mehreren Seiten her auf die Frage geführt, ob es überhaupt möglich ist, durch ein mechanisches Modell die Eigenschaften der Materie restlos zu erfassen. Der Weg zur Beantwortung dieser Frage wird voraussichtlich von der weiteren Untersuchung der Spektren gewiesen werden. Der folgende Artikel *Smekal* diskutiert diese Fragen in allgemeinerem Zusammenhange.

118) Empirische Feststellungen über den Intensitätsverlauf im Ultrarot: *Imes*, *Astrophys. J.* 50 (1919), p. 260; *Colby, Meyer and Bronk*, *Astrophys. J.* 57 (1923), p. 7; *Spence and Holley*, *Opt. Soc.* 7 (1923), p. 169; *Brinsmade and Kemble*, *Proc. Nat. Acad. Sc.* 3 (1917), p. 420. — Im optischen Gebiet sind besonders die Untersuchungen von *R. T. Birge* zu nennen: *Astrophys. J.* 55 (1922), p. 273; *Phys. Rev.* 18 (1921), p. 319; *Phys. Rev.* 19 (1922), p. 439. *Birge* gibt die empirische Formel  $I = c_1 m^{\frac{3}{2}} e^{-c_2 m^{\frac{3}{2}}}$ , der positive Zweig bei CN ist 10—20% stärker.

119) Vgl. die Messungen von *F. Paschen*, *Ann. d. Phys.* 53 (1894), p. 336 bei  $H_2O$ , außerdem die in 118) genannten Arbeiten.

120) *W. Lenz*, *Ztschr. f. Phys.* 25 (1924), p. 299.

121) *E. C. Kemble*, *Phys. Rev.* 25 (1925), p. 1.

(Abgeschlossen im Mai 1925.)

















II-348761

L. ....

Neu erschienen

# VORLESUNGEN ÜBER UND FUNKTIONEN

Von Geh. Hofrat Professor

Druk. U. J. Zam. 356. 10.000.

**II. Band: Funktionenlehre. 1. Abt.: Grundlagen der Theorie der analytischen Funktionen einer komplexen Veränderlichen. Mit 25 Figuren im Text. [XVI u. 624 S.] gr. 8. 1925. Geheftet Mark 26.—, gebunden Mark 29.—**

Das Werk gibt eine Einführung in die Theorie der analytischen Funktionen einer komplexen Veränderlichen auf Weierstraßischer Grundlage. Die vom Verfasser ausgearbeitete Methode der Mittelwerte findet hier zum ersten Male eine zusammenfassende Darstellung. Darin liegt ein charakteristisches Merkmal des Buches; denn diese Methode erlaubt an früher Stelle den Nachweis, daß die Weierstraßische Definition zu denselben Funktionen führt wie die Cauchy-Riemannsche. Das Werk mündet in eine systematische Theorie der elementaren Funktionen.

*Früher erschienen: 1. Band. Zahlenlehre*

*I. Abt. Reelle Zahlen und Zahlenfolgen. 2. Aufl. [XII u. 292 S.] gr. 8. 1923. Geh. M. 12.40, geb. M. 14.20*

*II. Abt. Unendliche Reihen mit reellen Gliedern. 2. Aufl. [VIII u. 222 S.] gr. 8. 1923. Geh. M. 9.80, geb. M. 11.40*

*III. Abt. Komplexe Zahlen, Reihen mit komplexen Gliedern, unendliche Produkte und Kettenbrüche. [IX u. 462 S.] gr. 8. 1921. Geh. M. 19.60, geb. M. 21.60*

## HÖHERE MATHEMATIK für Mathematiker, Physiker und Ingenieure

Von Professor Dr. R. Rothe

**Band I: Differentialrechnung und Grundformeln der Integralrechnung, nebst Anwendungen. Mit 155 Fig. im Text. (Teubners techn. Leitfäden. Bd. 21.) Kart. M. 5.—**

Mit diesem Werke soll ein das Gesamtgebiet der höheren Mathematik umfassender, entsprechend den Grundsätzen der Sammlung knapp gehaltener Leitfäden in freier Anordnung des Stoffes, aber mit zahlreichen Beispielen, Anwendungen und Übungen geboten werden.

Der vorliegende erste Band enthält einen einleitenden Abschnitt über Zahlen, Veränderliche und Funktionen, behandelt sodann die Hauptsätze der Differentialrechnung und die Grundformeln der Integralrechnung, Funktionen von zwei und mehr Veränderlichen, Differentialgeometrie ebener Kurven, komplexe Zahlen, Veränderliche und Funktionen.

**Bd. II: Integralrechnung, Unendliche Reihen, Vektorrechnung nebst Anwendungen. [In Vorb. 1925.]**

**Bd. III: Raumkurven und Flächen, Linienintegrale und mehrfache Integrale. Gewöhnliche und partielle Differentialgleichungen nebst Anwendungen. [In Vorb. 1925.]**

LEIPZIG / B. G. TEUBNER / BERLIN



## Erschienene Bände bzw. Hefte:

- Band I. Arithmetik und Algebra, in 2 Teilen. Vollständig erschienen.**
- II. **Analysis**, in 3 Teilen. Teil I in zwei Hälften und Teil II vollständig erschienen. Teil III, 1. Hälfte vollständig erschienen, 2. Hälfte in 4 Hefen, davon 3 erschienen.
  - III. **Geometrie**, in 3 Teilen. Teil I, 1. Hälfte vollständig erschienen, 2. Hälfte in 6 Hefen, davon 5 erschienen. Teil II, 1. Hälfte vollständig erschienen, 2. Hälfte in 5 Hefen, davon 2 erschienen. Teil III, in 7 Hefen, davon 6 erschienen.
  - IV. **Mechanik**, in 4 Teilbänden und 1 Registerband. Teilband I, III und IV vollständig erschienen. II. Teilband in 4 Hefen, davon 3 erschienen. Registerband in 1 Heft (in Vorbereitung).
  - V. **Physik**, in 3 Teilen. Teil I und Teil II vollständig erschienen. Teil III, in 6 Hefen, davon 5 erschienen.
  - VI, 1. **Geodäsie und Geophysik**, in 1 Teilband. I. Hälfte vollständig erschienen. II. Hälfte vollständig erschienen.
  - VI, 2. **Astronomie**, 1. Hälfte vollständig erschienen, 2. Hälfte in 5 Hefen, davon 1 erschienen.

## Unter der Presse:

- Band II. Teil 3. Integralgleichungen und Gleichungen mit unendlich vielen Unbekannten.** Von Ernst Hellinger in Frankfurt a. M. und Otto Toeplitz in Kiel.
- III. - 1. **Beziehungen zwischen den verschiedenen Zweigen der Topologie.** Von H. Tietze in Erlangen.
  - III. - 2. **Algebraische Raumkurven und abwickelbare Flächen.** Von K. Rohn (†) und L. Berzolari in Pavia. — **Spezielle algebraische Flächen.** Von W. Fr. Meyer in Königsberg i. Pr.
  - III. - 3. **Differentialinvarianten in der Geometrie. Riemannsche Mannigfaltigkeiten und ihre Verallgemeinerungen.** Von L. Berwald in Prag.
  - V. - 3. **Allgemeine Grundlagen der Quantenstatistik und Quantentheorie.** Von Adolf Smekal in Wien.
  - VI. - 2. **Stellarastronomie.** Von H. Kobold in Kiel.

## Band V: Physik, in 3 Teilen. Red. von A. Sommerfeld in München.

\* erschienen, † unter der Presse.

### I. Teil.

\*Vorwort zu Band V von A. Sommerfeld in München.  
\*Inhaltsverzeichnis von Band V, Teil 1.

#### A. Einleitung.

- \*1. Maß und Messen: C. Runge in Göttingen.
- \*2. Gravitation: J. Zenneck in München.

#### B. Thermodynamik.

- \*3. Allgemeine Grundlegung der Thermodynamik: G. H. Bryan in Bangor, Wales.
- \*4. Dissipation der Energie, insbesondere Wärmeleitung: E. W. Hobson in Cambridge und H. Dießelhorst in Braunschweig.
- \*5. Technische Wärmetheorie: M. Schröter in München und L. Prandtl in Göttingen.

#### C. Molekularphysik.

- \*6. Chemische Atomistik: F. W. Hinrichsen (†) und L. Mamlock in Berlin nebst zwei Beiträgen von E. Study in Bonn.
- \*7. Kristallographie: Th. Liebisch (†), A. Schoenflies in Frankfurt und O. Mügge in Göttingen.
- \*8. Kinetische Theorie der Materie: L. Boltzmann (†) und J. Nabl in Wien.
- \*9. Kapillarität: H. Minkowski (†)
- \*10. Die Zustandsgleichung: H. Kamerlingh-Onnes in Leiden und W. H. Keesom in Leiden.
- \*11. Physikalische und Elektrochemie: K. F. Herzfeld in München.

### II. Teil.

\*Inhaltsverzeichnis von Band V, Teil 2.

#### D. Elektrizität und Optik.

Physikalische Grundlegung der Elektrizitätslehre.

- \*12. Standpunkt d. Fernwirkung, die Elementargesetze: H. Reiff (†) und A. Sommerfeld in München.

- \*13. Maxwells elektromagnetische Theorie: H. A. Lorentz in Haarlem.
- \*14. Weiterbildung der Maxwellschen Theorie. Elektromagnetische Theorie: H. A. Lorentz in Haarlem. **Mathematische Spezialausführungen zur Elektrizitätslehre.**
- \*15. Elektrostatik u. Magnetostatik: R. Gans in La Plata
- \*16. Beziehungen zwischen elektrostatischen u. magnetostatischen Zustandsänderungen einerseits und elastischen u. thermischen andererseits: F. Pöckels (†)
- \*17. Stationäre und quasi-stationäre Felder: P. Debye in Zürich
- \*18. Elektromagnetische Wellen: M. Abraham (†)
- \*19. Relativitätstheorie von W. Pauli jr. in Hamburg.
- \*20. Metallelektronen von R. Seeliger in Greifswald

### III. Teil.

Inhaltsverzeichnis von Band V, Teil 3.

#### Optik.

- \*21. Ältere Theorie: A. Wangerin in Halle a. S.
- \*22. Elektromagnetische Lichttheorie: W. Wien in München. Mit einem Beitrag von H. A. Lorentz in Haarlem über magnetooptische Phänomene.
- \*23. Theorie der Strahlung: W. Wien in München.
- \*24. Wellenoptik: M. v. Laue in Berlin. Mit einem Beitrag über spezielle Beugungsprobleme. Von P. S. Epstein in Pasadena.

#### E. Nachträge.

- \*25. Atomtheorie des festen Zustandes (Dynamik der Kristallgitter): M. Born in Göttingen.
- \*26. Die Seriensetze in den Spektren der Elemente. Von C. Runge in Göttingen.
- \*27. Die Gesetzmäßigkeiten in den Bandenspektren. Von A. Kratzer in Münster i. W.
- †28. Allgemeine Grundlagen der Quantenstatistik und Quantentheorie. Von Adolf Smekal in Wien.

Register zu Band V.

### Bisher erschien:

<table border="0" style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 15%;">Teil I</td> <td style="width: 15%;">Heft 1</td> <td style="width: 15%;">(1—3).</td> <td style="width: 15%;">[160 S.]</td> <td style="width: 15%;">1903.</td> <td style="width: 15%;">n. M. 3.10</td> </tr> <tr> <td>— I</td> <td>— 2</td> <td>(4. 5).</td> <td>[159 S.]</td> <td>1905.</td> <td>n. M. 3.10</td> </tr> <tr> <td>— I</td> <td>— 3</td> <td>(6. 7).</td> <td>[170 S.]</td> <td>1906.</td> <td>n. M. 3.30</td> </tr> <tr> <td>— I</td> <td>— 4</td> <td>(8. 9).</td> <td>[121 S.]</td> <td>1907.</td> <td>n. M. 3.50</td> </tr> <tr> <td>— I</td> <td>— 5</td> <td>(10).</td> <td>[332 S.]</td> <td>1912.</td> <td>n. M. 6.30</td> </tr> <tr> <td>— I</td> <td>— 6</td> <td>(11).</td> <td>[166 S.]</td> <td>1921.</td> <td>n. M. 3.80</td> </tr> <tr> <td>— II</td> <td>— 1</td> <td>(12—14).</td> <td>[380 S.]</td> <td>1904.</td> <td>n. M. 5.50</td> </tr> <tr> <td>— II</td> <td>— 2</td> <td>(15. 16).</td> <td>[104 S.]</td> <td>1907.</td> <td>n. M. 2.—</td> </tr> </table>	Teil I	Heft 1	(1—3).	[160 S.]	1903.	n. M. 3.10	— I	— 2	(4. 5).	[159 S.]	1905.	n. M. 3.10	— I	— 3	(6. 7).	[170 S.]	1906.	n. M. 3.30	— I	— 4	(8. 9).	[121 S.]	1907.	n. M. 3.50	— I	— 5	(10).	[332 S.]	1912.	n. M. 6.30	— I	— 6	(11).	[166 S.]	1921.	n. M. 3.80	— II	— 1	(12—14).	[380 S.]	1904.	n. M. 5.50	— II	— 2	(15. 16).	[104 S.]	1907.	n. M. 2.—	<table border="0" style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 15%;">Teil II</td> <td style="width: 15%;">Heft 3</td> <td style="width: 15%;">(17. 18).</td> <td style="width: 15%;">[146 S.]</td> <td style="width: 15%;">1910.</td> <td style="width: 15%;">n. M. 2.90</td> </tr> <tr> <td>— II</td> <td>— 4</td> <td>(19).</td> <td>[237 S.]</td> <td>1921.</td> <td>n. M. 4.80</td> </tr> <tr> <td>— II</td> <td>— 5</td> <td>(20).</td> <td>[117 S.]</td> <td>1922.</td> <td>n. M. 2.—</td> </tr> <tr> <td>— III</td> <td>— 1</td> <td>(21. 22).</td> <td>[192 S.]</td> <td>1909.</td> <td>n. M. 3.80</td> </tr> <tr> <td>— III</td> <td>— 2</td> <td>(22 [Schluß] 23)</td> <td>[165 S.]</td> <td>1909.</td> <td>n. M. 3.30</td> </tr> <tr> <td>— III</td> <td>— 3</td> <td>(24).</td> <td>[168 S.]</td> <td>1915.</td> <td>n. M. 3.30</td> </tr> <tr> <td>— III</td> <td>— 4</td> <td>(25).</td> <td>[255 S.]</td> <td>1923.</td> <td>n. M. 7.70</td> </tr> <tr> <td>— III</td> <td>— 5</td> <td>(26. 27).</td> <td>[76 S.]</td> <td>1926.</td> <td></td> </tr> </table>	Teil II	Heft 3	(17. 18).	[146 S.]	1910.	n. M. 2.90	— II	— 4	(19).	[237 S.]	1921.	n. M. 4.80	— II	— 5	(20).	[117 S.]	1922.	n. M. 2.—	— III	— 1	(21. 22).	[192 S.]	1909.	n. M. 3.80	— III	— 2	(22 [Schluß] 23)	[165 S.]	1909.	n. M. 3.30	— III	— 3	(24).	[168 S.]	1915.	n. M. 3.30	— III	— 4	(25).	[255 S.]	1923.	n. M. 7.70	— III	— 5	(26. 27).	[76 S.]	1926.	
Teil I	Heft 1	(1—3).	[160 S.]	1903.	n. M. 3.10																																																																																												
— I	— 2	(4. 5).	[159 S.]	1905.	n. M. 3.10																																																																																												
— I	— 3	(6. 7).	[170 S.]	1906.	n. M. 3.30																																																																																												
— I	— 4	(8. 9).	[121 S.]	1907.	n. M. 3.50																																																																																												
— I	— 5	(10).	[332 S.]	1912.	n. M. 6.30																																																																																												
— I	— 6	(11).	[166 S.]	1921.	n. M. 3.80																																																																																												
— II	— 1	(12—14).	[380 S.]	1904.	n. M. 5.50																																																																																												
— II	— 2	(15. 16).	[104 S.]	1907.	n. M. 2.—																																																																																												
Teil II	Heft 3	(17. 18).	[146 S.]	1910.	n. M. 2.90																																																																																												
— II	— 4	(19).	[237 S.]	1921.	n. M. 4.80																																																																																												
— II	— 5	(20).	[117 S.]	1922.	n. M. 2.—																																																																																												
— III	— 1	(21. 22).	[192 S.]	1909.	n. M. 3.80																																																																																												
— III	— 2	(22 [Schluß] 23)	[165 S.]	1909.	n. M. 3.30																																																																																												
— III	— 3	(24).	[168 S.]	1915.	n. M. 3.30																																																																																												
— III	— 4	(25).	[255 S.]	1923.	n. M. 7.70																																																																																												
— III	— 5	(26. 27).	[76 S.]	1926.																																																																																													









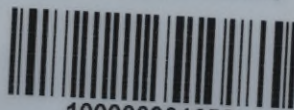


Biblioteka Politechniki Krakowskiej



II-348761

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



100000301652