

Also die Verteilung der M_3 -Elektronen erst in ein vollbesetztes M_{32} -Unterniveau, und dann des Restes in M_{33} ist ganz willkürlich. Nach der erfolgreichen Hundschens Theorie gewinnt man die optisch beobachteten tiefliegenden Terme, wenn man jedem M_3 -Elektron die ${}^2D_{2,3}$ -Bahn zuschreibt, und nach dem Paulischen Gesetz diese kombiniert. Es ist keine Rede von Spaltung: Einige Elektronen in M_{32} , der Rest in M_{33} .

Zur Erklärung der Funkenlinien in Röntgen spektren eröffnet diese Gedankenreihe einen neuen Weg. Bekanntlich hat Wentzel⁶ versucht, die K -Funkspektren von Al und Mg durch gleichzeitiges Entfernen zweier Elektronen aus dem K_1 -Ring zu erklären, aber mit geringem Erfolg. Nehmen wir an, dass die Elektronenbombardierung so geschieht, dass ein Elektron aus K_1 , ein anderes aus L_1 gleich zeitig entfernt werden. Man erhält dann diese Elektronengruppierung:

$K_1 5L_2$ als Anfangszustand, also ${}^3P_{0,1,2}$ 1P_1 -Bahnen (K_1 gibt 2S_1 , $5L_2$ gibt ${}^2P_{1,2}$, die resultierende Bahn ist ${}^3P_{0,1,2}$ 1P_1).

Nun lassen wir ein Elektron aus dem L_2 -Ring zu K_1 springen. Man erhält die Elektronengruppierung:

$2K_1 4L_2$ als Endzustand, also ${}^3P_{0,1,2}$ 1D_2 , 1S_0 -Bahnen.

Der Übergang:

$$K_1 5L_2 \rightarrow 2K_1 4L_2$$

$$(L_2 \rightarrow K_1).$$

ist erlaubt. Daher kann man die zwei Reihenvon Triplett- p -Termen miteinander kombinieren und wenn die eine Reihen als normal betrachtet wird, muss die andere Reihe gestrichen werden. Man kann jetzt die folgenden Linien erwarteter

	3P_0	3P_1	3P_2	1D_2	1S_0
3P_0		9			
3P_1	9	18— u	u	(15)	(3)
3P_1		u	45— u	(25)	
1P_1	(3)	(9)	(15)	(15)	(3)

⁶ Wentzel, Zeitschr. f. Phys. 31, 445, 1925.

Die Entstehungsweise ist ganz analog der Entstehungsweise der PP -Multipletten in Spektren von Al, Zn, Cd, Si^{+7} . Die Zahlen bedeuten die erwartete Intensität nach der Ornstein-Sommerfeldschen Regel. Es gibt auch andere Möglichkeiten, aber die letztere scheint die wahrscheinlichste zu sein. Die mit u' bezeichneten Linien sind immer die schwächsten, und die unter und neben dem Triplett-schema liegenden Linien werden erfahrungsgemäss auch sehr schwach sein.

Bei diesem Prozess handelt es sich um die gleichzeitige Entfernung eines Elektrons aus K_1 , und des zweiten aus L_2 . Die Anregungsenergie kann daher die der K -Reihen nicht weit überschreiten, also ungefähr $K_1 + xL_2$, K_1 =Anregungsenergie für das K -Spektrum, x eine von 1 nicht weit entfernte Zahl, L_2 dieselbe für das L_2 -Spektrum. Die Anregungsenergie für das Entfernen zweier Elektronen aus L_2 ist auch für schwere Elemente etwa zweimal grösser als L_2 , für leichte Elemente kann sie L_2 drei- oder viermal überschreiten.

Für schwere Elemente können daher die Funkenlinien nur mit Schwierigkeit von K -Linien getrennt werden, also als Satelliten zu K -Linien erscheinen, für leichte Elemente dagegen ist die Trennung beobachtbar. Es ist auch nicht nötig, für die verschiedenen Linien weit entfernte Anregungsenergie anzunehmen. Sie gehören zu derselben Multiplettgruppe, und mit zunehmender Stromdichte werden sie immer intensiver. Die Anschauung stimmt mit den Ergebnissen der wichtigsten Versuche von Bäcklin und Larson⁸) über die Anregungsspannung von Funkenlinien, so wie auch mit dem Ergebnis, dass die Intensitätsverhältnisse zwischen Funkenlinien immer dieselben sind.

Allahabad und Kalcutta (Indien)

(Eingegangen 13. Dezember 1926).

⁷ Siehe Saha und Kichlu, Über die anomalen Terme in Erdalkalispektren; wird in Phil. Mag. erscheinen.

⁸ Bäcklin u. Larson.—Siegbahn, Röntgenstrahlen.

37. ÜBER EIN NEUES SCHEMA FÜR DEN ATOMAUFBAU

(Physik Zeitschr., 28, 469, 1127)

In einer in dieser Zeitschrift¹ vor kurzem erschienenen Arbeit haben B. B. Ray und der Verfasser die Meinung geäußert, dass die Main-Smith-Stonersche Praxis der Unterniveauspaltung (z. B. M_3 in $M_{32}, M_{33} \dots$) nicht nur unnötig, sondern auch irreführend ist. In der Tat gibt es nur:

1. K -Niveau
2. L - „ „ , bzw. L_1, L_2
3. M - „ „ „ „ M_1, M_2, M_3
4. N - „ „ „ „ N_1, N_2, N_3, N_4

¹ M. N. Saha und B. B. Ray, Physik. Zeitschr., 28, 221, 1927.

Die Unterniveauspaltung, die zur Erklärung der Röntgenstrahlenspektren nötig erscheint, ist nur scheinbar; es gibt keine statische Spaltung, nur eine dynamische. Es sei noch bemerkt, dass in seiner erfolgreichen Erklärungsweise der Komplexspektren Hr. Hund² keinen Gebrauch von dieser künstlichen Spaltung gemacht hat.

Die in dieser Arbeit entwickelte Gedankenreihe verfolgend, wurde ein neues Schema für den Atomaufbau ausgearbeitet, das eine klare und einheitliche Übersicht

² Hund, Zeitschr. f. Physik, 33, 345, 1925; 34, 296, 1925.

charakteristische Frequenz dividiert durch R (Rydbergsche Zahl). Wir haben

$$\begin{array}{c}
 \nu_{K_1} \\
 \nu_{L_1} > \nu_{L_2} \\
 \vee \\
 \nu_{M_1} > \nu_{M_2} > \nu_{M_3} \\
 \vee \\
 \nu_{N_1} > \nu_{N_2} > \nu_{N_3} > \nu_{N_4} \\
 \vee \\
 \nu_{O_1} > \nu_{O_2} > \nu_{O_3} \\
 \vee \\
 \nu_{P_1} > \nu_{P_2}
 \end{array}$$

Wenn wir in Siegbahns⁴ Kurve der Energiebeträge für die einzelnen Röntgenstrahlenniveaus die Energiewerte von Term paaren wie (M_3N_1) , (N_3O_1) , (O_3P_1) vergleichen, welche in Fig. 1 einander diagonal gegenüberliegen, so finden wir, dass sich in ihrem unteren Verlauf die Kurven z. B. für M_3 und N_1 schneiden, also sind ihre Energiebeträge von der gleichen Grössenordnung, dies gilt für Elemente, für welche das M_3 -Niveau anfängt erfüllt zu sein. Daher ist die Wahrscheinlichkeit der Aufnahme des letzten Elektrons in N_1 oder in M_3 ganz gleich.

Durch das Schema wird der Elektronenaufbau der nacheinanderfolgenden Elemente sowie die Struktur der äusseren Niveaus eines jeden Elements veranschaulicht.

Die hier gegebene Struktur wird durch optische Daten bestätigt.

Es sei bemerkt, dass nach dem Schema die ersten Elemente ... H und He etwas abgesondert sind. Dieser Unterschied verschwindet, aber, wenn wir nach Schrödingers Wellenmechanik annehmen dass jede vollständige Schale im dreidimensionalen Atomraum ein kugelsymmetrisches Feld erzeugt.

1. Die regulären Gruppen: Diese bestehen aus Gruppe

1.	3	<i>Li</i>	.	.	.	10	<i>Ne</i>
2.	11	<i>Na</i>	.	.	.	18	<i>A</i>
3.	29	<i>Cu</i>	.	.	.	36	<i>Kr</i>
4.	47	<i>Ag</i>	.	.	.	54	<i>Xe</i>
5.	79	<i>Au</i>	.	.	.	86	<i>Nt</i>

Die chemischen und optischen Eigenschaften hängen vollständig von der äusseren Struktur der Elektronenschale ab. In den verschiedenen Gruppen wiederholt sich die Struktur. Jede Gruppe beginnt mit einem Elektron in L_1 (z. B. in Li) und hört mit der Zusammensetzung $(2X_1 6X_2)$ -Elektronen mit einem Elemente von der Valenz 0 auf. Ausführlicher:

1. $Li, Na, Cu, Ag, Au...$ nur ein Elektron in X_1 (das äusserste Niveau). Sie sind einwertig (Cu und Au bilden eine später zu erklärende Ausnahme).

2. Be, Mg, Zn, Cd, Hg haben zwei Elektronen in X_1 . Sie sind zweiwertig.

3. $B, Al, Ga, In, Th...$ haben die äussere Struktur $2X_1 X_2...$ Sie sind dreiwertig, da X_1 und X_2 ungefähr dieselben Energiewerte haben.

[Diese Annahme wird durch optische Daten bestätigt. Die Kombination $(X_1 2X_2)$ kommt häufig in optischen Spektren vor.]⁵

4. $C, Si, Ge, Sn, Pb...$ haben die äussere Struktur $(2X_1 2X_2)...$ Sie sind vierwertig⁶.

Die Kombination $X_1 3X_2$ wurde von Bowen im C -Spektrum entdeckt. Vgl. Phys. Rev. **29**, 231, 1927. Das bestätigt die aus chemischen Beobachtungen gezogene Folgerung, dass die X_1 -Elektronen zur chemischen Valenz beitragen können.

5. Für Elemente mit der Valenz 0 ist die äussere Struktur $2X_1 6X_2$. Wir kommen später zur Erläuterung ihrer Eigenschaften.

II. Die Übergangselemente (Transitionale Gruppe). Fassen wir nun den Aufbau der Elemente K und Ca ins Auge. Sie haben den Elektronenaufbau

$$\left. \begin{array}{l} 19K...2K_1 8L 2M_1 6M_1 \dots N_1 \\ 20Ca...2K 8L 2M_1 6M_2 \dots 2N_1 \end{array} \right\}$$

Es gibt kein Elektron in M_3 . Die Elemente sind ein- und zweiwertig. Wenn wir das nächste Element, d. h. das Sc -Atom aufbauen, so tritt ein neuer Umstand hervor. Wenn wir Fig. 1 betrachten, so finden wir jetzt ein M_3 -Niveau, welches diagonal zu N_1 liegt, und das den Energiebetrag von N_2 überschreitet. Daher befindet sich das neue Elektron in M_3 , also ist die äussere Struktur $(M_3 2N_1)$. Die optische Analyse fügt dazu eine gleichwahrscheinliche Struktur $2M_3 N_1$. Wir haben daher für Sc :

$$21Sc... \text{äussere Struktur} \dots M_3 2N_1 \quad 2M_3 N_1$$

Die maximale Elektronenkapazität des M_3 -niveaus ist 10, und daher wird kein neues Elektron zu N_2 übergehen, bevor M_3 völlig besetzt ist. Wir haben daher acht Übergangselemente mit der äusseren Struktur

$$\left. \begin{array}{l} x M_3 N_1 \\ (x_1) M_3 2N_1 \end{array} \right\}$$

Beide Strukturen sind nach der optischen Analyse gleich wahrscheinlich; Nickel z. B. bildet das letzte Übergangselement mit den Strukturen

$$\begin{array}{l} 8M_3 2N_1 \dots \\ 9M_3 N_1 \end{array}$$

Die Übergangstendenz bleibt noch im Kupfer bestehen, das nach optischer Analyse neben der normalen $10M_3 N_1$ eine metastabile $9M_3 N_1$ Struktur⁷ zeigt. Diese liegt ungefähr 1,3 Volt höher als $10M_3 N_1$.

⁵ Siegbahn, loc. cit. S. 198, Fig. 89 u. 90 (englische Ausgabe. Fig. 90b, S. 201).

⁶ Vgl. P. K. Kichlu, Über die Spektren des ionisierten Siliziums. Journ. Opt. Soc. America (im Druck).

⁷ Vgl. Shenstone, Phys. Rev. **28**, 449, 1926; Sommer, Zeitschr. f. Phys. **39**, 711, 1926.

⁴ Siegbahn, The Spectroscopy of X-rays, S. 184. L_3 in Siegbahn bedeutet L_1 hier, L_1 bedeutet L_{21}, L_{22} .

Der Ursprung optischer Spektren

Um den Charakter der optischen Spektren zu bestimmen, schreibt man das volle Strukturdiagramm, d. h. man schreibt $K_1 L_1 L_2 \dots$ in ganz derselben Weise stufenartig nacheinander wie in Schema I, und schreibt unter jedes Niveau die nötige Zahl der Elektronen. Die Reihe erreicht ihr Ende, wenn die Summe die Atomzahl des betreffenden Elements erreicht, für *Mg* und *Ca* z. B. haben wir das Schema:

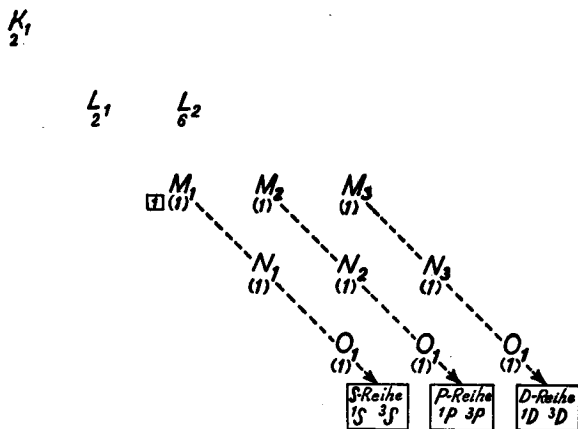


Fig. 2

In *Mg* hört man bei M_1 auf, in *Ca* bei N_1 . Jedes enthält zwei Elektronen in X_1 ($X=M$ und N). Nun halten wir ein Elektron in X_1 fest, und lassen das andere durch das höhere, leere Niveau laufen. Der normale Zustand (zwei Elektronen in X_1) gibt uns die tiefliegenden Terme, also $1S_0$. Das festgehaltene Elektron in M_1 und das laufende Elektron in X_2 (X jedes beliebige höhere Niveau), wenn deren quantenmechanische Eigenschaften addiert werden, geben uns die höheren optischen Terme. Alle durch Diagonal-verschiebung des laufenden Elektrons erhaltenen Terme, wenn diese dieselbe Quantencharakteristik besitzen, bilden eine Rydberg-Reihe. Dieser Prozess wird in Fig. 2 und 3 veranschaulicht.

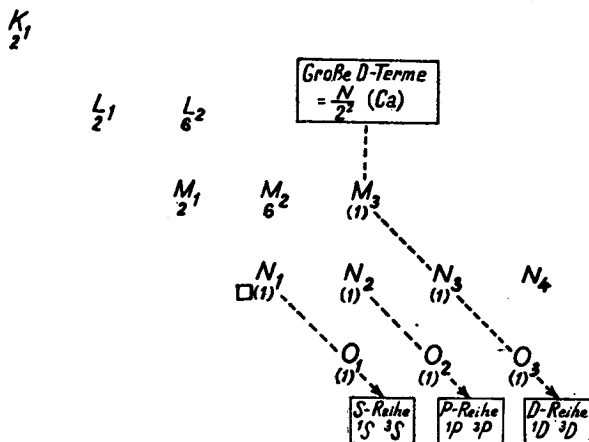
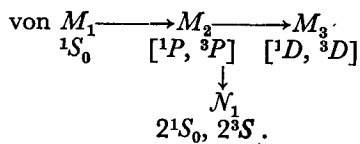


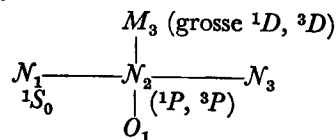
Fig. 3

Nun verfolgen wir den Lauf des optischen Elektrons durch die höheren Niveaus in beiden Figuren. Es tritt eine hauptsächlichliche Differenz hervor. In *Mg* läuft das Elektron



$1P$ ist ungefähr $\frac{R}{2^2}$, $1D$ ist ca. $\frac{R}{3^2}$

Dagegen in *Ca*:



also: In *Ca* gibt es ein leeres M_3 -Niveau, das im Energiewert das N_2 überschreitet, daher gibt $N_1 M_3 \dots$ einen $1D^3D$ -Term, der im Energiewert mindestens einem $N_1 N_2$ -Term gleichkommt. Also ist das erste *D*-Term ungefähr $=N/2^2$, und nicht $\frac{N}{3^2}$ wie in *Mg*.

Der grosse *D*-Term, den man auch als metastabil bezeichnen kann, bildet die Charakteristik des Spektrums für *Ca* (und mutatis mutandis für *Sr* und *Ba*).

Der Ursprung anomaler Terme. Wenn wir ein Elektron in M_3 festhalten und lassen das andere durch das höhere Niveau laufen, so erhalten wir die von Russell und Saunders entdeckten anomalen Terme.

In *Ca* (*Sr* und *Ba*) gibt:

$$M_3 N_1 \dots 1D, 3D$$

(die früher erwähnten Terme, also sind sie halbanomal)

$$M_3 M_3 \dots 3P, 3F, 1G, 1D, 1S_0,$$

$$M_3 N_2 \dots 3F, 3D, 3P, 1F, 1D, 1P.$$

Anomale Terme in *Mg*. Es gibt aber anomale Terme auch in *Mg* und diese erhält man, wenn ein Elektron in M_2 festgehalten wird und das andere durch das höhere Niveau läuft

$$M_2 M_2 \text{ gibt uns } \dots 3P, 1D, 1S_0^8.$$

Diese Idee findet ganz allgemeine Anwendung. Die Gedankenreihe verfolgend, hat Dr. N. K. Sur in Spektren der Übergangselemente, besonders in *Co*, Rydbergsequenzen gefunden.

Die Übergangsregel. Diese ist ganz einfach. Das Valenzelektron kann nur um eine ungerade Zahl von Niveaus springen, z. B. von L_1 zu L_2 (ein), M_2 (drei), N_3 (fünf). Geradzahlige Sprünge werden verboten. Diese Regel enthält auch die optische Auswahlregel: Kombinationen zwischen solchen Termen sind möglich, welche der Übergangsregel und der Regel für die innere Quantenzahl gehorchen.

Gang der Ionisierungsspannung. Die Ionisierungsspannung hängt von der äusseren Struktur der Atome ab,

⁸ Siehe Kichlu u. Saha, Über anomale Terme der zweiwertigen Atome. Phil. Mag. (July, 1927).

und wird in Kurve I veranschaulicht. Herr R. N. Ghosh hat im hiesigen Laboratorium die Abhängigkeit der Ionisierungsspannungen von der äusseren Struktur ausführlich studiert und er kommt zum Schlusse, dass sie mit zunehmender Anzahl der Gruppen-elektronen immer zunehmen. Wenn ein Niveau ganz besetzt ist, erreicht die Ionisierungsspannung ein Maximum. Wenn es eine statische $M_{32} M_{33}$ -Spaltung gibt, muss die Ionisierungsspannung bei Erfüllung der M_{32} -Niveau, also bei *Cr* oder *Mn*, ein Maximum erreichen. Zur Illustration fügen wir die folgende Kurve bei, die der Arbeit von R. N. Ghosh entnommen ist.

Es erhellt aus dieser Kurve, dass für Elemente wie *O* und *Fl*, für welche das Niveau ungefähr voll besetzt ist, die Ionisierungsspannung sehr gross ist; und diese Elemente nehmen teichter ein oder zwei neue Elektronen auf, als dass sie eines abgeben. Sie haben die negativen Valenzen zwei und eins. Zu positiver Valenz sind sie unfähig. Bei *Ne* ist die Schale ganz erfüllt, also es ist sehr schwer von *Ne* ein Elektron abzureissen oder anzuregen, und noch schwerer, ein neues Elektron dort anzuheften. Es ist weder zu positiver noch auch zu negativer Valenz fähig.

In allen Elementen, von *B* bis *Fl*, haben wir optische Terme, die zur Kombination

$$L_1(x+1)L_2 \text{ (normal } 2L_1xL_2)$$

gehören. Das L_1 -Elektron kann leicht zu L_2 übergehen.

Übergangsgruppe II, III, IV. Ihr Aufbau ist ganz analog der Gruppe *Sc* bis *N*. Aber die optische Analyse zeigt kleine Unterschiede. In Gruppe I ist die Struktur des äusseren Niveaus

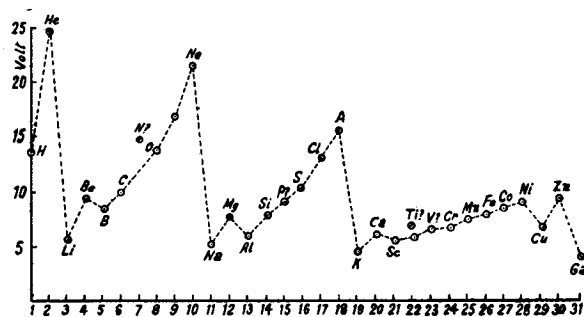


Fig. 4. Ionisierungsspannungs-Kurve.

$$\left. \begin{matrix} xM_2N_1 \\ (x-1)M_32N_1 \end{matrix} \right\}$$

In Gruppe II ist es bei einigen Elementen

$$\left. \begin{matrix} (x+1)M_3 \\ xM_3 \cdot N_1 \end{matrix} \right\}$$

Vergleicht man z. B. *Ni* und *Pd*

$$\left. \begin{matrix} Ni & \dots & 8M_32N_1 \\ Ni & \dots & 9M_3N_1 \end{matrix} \right\} \quad \left. \begin{matrix} Pd & \dots & 9N_3O_1 \\ Pd & \dots & 10N_3 \end{matrix} \right\}$$

Ag⁺ ist palladiumähnlich, der tiefstliegende Term rührt von $10 N_3$ her, daher überschreitet für *Ag* der normale $10 N_3O_1$ in seinem Energiewert das $9N_32O_1$, wenn es existiert, bedeutend. Daher ist *Ag* gegen *Cu* immer einwertig.

Auch für die seltenen Erden und die Übergangsgruppe III kann man Strukturen angeben; aber die Untersuchung ihrer optischen Spektren ist nur teilweise durchgeführt, und deshalb sind die Strukturen hier nicht gegeben.

Allahabad (Indien), 7. April 1927.

(Eingegangen 28. April 1927).

38. ON THE DETAILED EXPLANATION OF SPECTRA OF THE METALS OF THE SECOND GROUP*

(*Phil. Mag., Sr. VII, 3, 1265, 1927*)

The explanation of the spectra of elements is now making very rapid strides, thanks to the work on the arrangement of electrons inside the atom on the one hand, and development of the principles of non-mechanical vector addition of quantum numbers on the other hand, which we owe to Landé, Russell, Pauli, Heisenberg, Hund¹, and others. The latter authors have so far confined their attention to the fundamental levels of the atom, though in some papers the higher levels have been accounted for on similar lines. In the present paper, an attempt has been made to show that these principles can be extended for finding out all

the higher terms, and in the case of metals of the second group all details of their spectra are explained in a very satisfactory way. The following is a brief sketch of the method of working:—In accordance with Pauli's Principle, we assign to each electron the characteristics of a doublet spectrum. Applied to alkalis, the explanation of the spectrum is very easy. The vibrating electron always comes after a sublevel has been completely closed, hence the atomic residue contributes nothing towards the resultant spectrum. The electron may be supposed to run through all the higher levels, beginning from X_1 . We thus get 2S , 2P , 2D , ... terms,—i.e. a completely developed doublet spectrum. The higher terms arise when the electrons run through the possible higher levels. In the case of alkaline

* Communicated by the Author.

¹ For a complete bibliography, see a paper by Otto Laporte, *Journ. Opt. Soc. Amer.*, July, 1926.