

Zur Deutung verwickelter Spektren, insbesondere der Elemente Scandium bis Nickel.

Von F. Hund in Göttingen.

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 22. Juni 1925.)

Auf Grund der Vorstellungen von Russell und Saunders, Pauli und Heisenberg über das Zusammenwirken mehrerer Elektronen bei der Aussendung von Spektrallinien werden die Spektraltermine einiger Elemente auf ganz bestimmte, durch Quantenzahlen gekennzeichnete Anordnungen von Elektronen zurückgeführt. Insbesondere werden bei den Elementen Sc bis Ni für die Normalzustände der Elemente und (soweit bekannt) ihrer positiven Ionen, ferner für die übrigen tiefen Terme der Elemente die Quantenzahlen aller Elektronen angegeben. Damit ist der Zusammenhang hergestellt zwischen dem Bau dieser verwickelten Spektren und der Stellung der Elemente im periodischen System.

Man kann mehrere Stufen der Erklärung eines empirisch bekannten Spektrums unterscheiden. Beim Wasserstoff liefert die Bohrsche Quantentheorie mehrfach periodischer Systeme eine quantitativ genaue Festlegung der Spektraltermine. Für die übrigen Elemente gibt es keine entsprechende strenge Theorie. Bei einer Anzahl von Elementen, im wesentlichen bei den in den ersten drei Spalten des periodischen Systems stehenden, lassen sich die Spektraltermine bestimmten Quantenbahnen eines Elektrons (des Leuchtelektrons) zuordnen (Bohr, Sommerfeld) und die Energiewerte wenigstens angenähert abschätzen. Noch weniger war bisher bei den verwickelteren Spektren, z. B. bei Sc bis Ni möglich. Catalan und die ihm gefolgte Forscher¹⁾,

¹⁾ Über Elemente der mit K beginnenden Periode: Ca: H. N. Russell und F. A. Saunders, *Astrophys. Journ.* **61**, 38, 1925. Sc: M. A. Catalan, *An. Soc. Esp. d. Fis. y Quim.* **20**, 606, 1922; **21**, 464, 1923. Ti: C. C. Kiess und H. K. Kiess, *Journ. Washington Acad. Sc.* **13**, 270, 1923; *Journ. Opt. Soc. Amer.* **8**, 607, 1924. V: W. F. Meggers, *Journ. Washington Acad. Sc.* **13**, 317, 1923; O. Laporte, *Naturwissensch.* **11**, 779, 1923; *Phys. ZS.* **24**, 510, 1923; M. A. Catalan, *An. Soc. Esp. d. Fis. y Quim.* **22**, 72, 1924; H. Gieseler und W. Grotrian, *ZS. f. Phys.* **25**, 342, 1924; K. Bechert und L. A. Sommer, *ZS. f. Phys.* **31**, 145, 1925. Cr: M. A. Catalan, *Phil. Trans. Roy. Soc. London (A)* **223**, 127, 1922; H. Gieseler, *Ann. d. Phys.* **69**, 147, 1922; C. C. und H. K. Kiess, *Science* **56**, 666, 1922, Nr. 1458; M. A. Catalan, *An. Soc. Esp. d. Fis. y Quim.* **21**, 84, 1923. Mn: M. A. Catalan, *Phil. Trans. Roy. Soc. London (A)* **223**, 127, 1922; A. Sommerfeld, *Ann. d. Phys.* **70**, 32, 1923; E. Back, *ZS. f. Phys.* **15**, 206, 1923. Fe: F. M. Walters jr., *Journ. Washington Acad. Sc.* **13**, 243, 1923; H. Gieseler und W. Grotrian, *ZS. f. Phys.* **22**, 245, 1924; **25**, 243, 1924; E. v. Angerer und G. Joos, *Naturwissensch.* **12**, 140, 1924; *Ann. d. Phys.* **74**, 743, 1924; O. Laporte, *ZS. f. Phys.* **23**, 135, 1924; **26**, 1, 1924. Co: F. M. Walters jr.,

die in letzter Zeit diese Spektren entwirrt haben, konnten die Terme, ihre Multiplizität, ihre Zugehörigkeit zu S -, P -, D - usw. Termreihen und ihre Kombinationen angeben. Der Auffindung des Zusammenhanges der Lage dieser Terme mit der Anordnung der Elektronen im Atom und dem Aufbau des periodischen Systems standen einige für die genannten Elemente charakteristische Schwierigkeiten entgegen. Als Grundterme fanden sich nicht, wie man erwartete, S - oder D -Terme, sondern teilweise F -Terme, und die tiefe Lage eines Terms, der von einem Elektron mit $k = 4$ (oder $\frac{7}{2}$) herrührt, war völlig unverständlich. Ebenso auffallend war die große Multiplettaufspaltung dieser Terme. Eine dritte Eigenheit dieser Spektren endlich war die abweichende Art, mit der die Terme kombinierten; sie wurde von Laporte in einem Auswahlprinzip formuliert¹⁾.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist nun, diese Schwierigkeiten zu beheben, den Zusammenhang der Spektren der Elemente Sc bis Ni und einiger anderer erforschter Spektren mit den in den ersten drei Spalten des periodischen Systems herzustellen und damit jene Spektren in demselben Sinne zu erklären, wie dies für die Spektren der Alkalien, Erdalkalien, Erden und der entsprechenden Nebenreihen möglich ist. Es ergibt sich dabei eine Vervollständigung des von Bohr²⁾ aufgestellten Systems der Quantenzahlen im periodischen System, und zwar bei Sc bis Ni in dem von Bohr erwarteten Sinne.

Die Möglichkeit zu dieser Untersuchung geben einige kürzlich erschienenen Arbeiten. In einer Arbeit über die Spektren der Erdalkalien³⁾ machen Russell und Saunders den Ansatz, daß die (gewöhnlich k genannte) Quantenzahl, die den Drehimpuls der Elektronenbahn angibt, nicht identisch ist mit der (gewöhnlich auch k genannten) Zahl, die in die Formel für die Zeemanaufspaltung⁴⁾ eingeht. Die letztere ist vielmehr eine Art Resultierende aus den Drehimpulsvektoren aller äußeren

Journ. Washington Acad. **14**, 407, 1924; M. A. Catalan und K. Bechert, ZS. f. Phys. **32**, 336, 1925. Ni: K. Bechert und L. A. Sommer, Ber. Bayr. Akad. d. Wissensch. Jahrg. 1925, S. 9; Ann. d. Phys. (im Druck). — Über die Funken-spektren: H. Meggers, C. C. Kiess, F. M. Walters jr., Journ. Opt. Soc. Amer. **9**, 335, 1924. — Über entsprechende Elemente in anderen Perioden: Mo: M. A. Catalan, An. Soc. Esp. d. Fis. y Quim. **21**, 213, 1923. W: O. Laporte, Naturwissensch. **13**, 627, 1925. Rh: L. A. Sommer, Naturwissensch. **13**, 392, 1925.

¹⁾ O. Laporte, ZS. f. Phys. **23**, 135, 1924.

²⁾ Siehe z. B. N. Bohr und D. Coster, ZS. f. Phys. **12**, 342, 1923, Tab. 1.

³⁾ H. N. Russell und F. A. Saunders, l. c.

⁴⁾ A. Landé, ZS. f. Phys. **15**, 189, 1923.

Elektronen. Auf diese Weise ließen sich die nicht zum gewöhnlichen Spektrum gehörigen Terme der Erdalkalien genau in dem von Bohr erwarteten und von Wentzel¹⁾ näher ausgeführten Sinne deuten. Man sieht auch, daß jetzt tiefliegende Terme, bei denen die für den Zeemaneffekt wesentliche Quantenzahl gleich 4 (oder $\frac{7}{2}$) ist, durchaus verträglich sind mit kleinen Werten des Drehimpulses der einzelnen Elektronen.

Eine kürzlich erschienene Arbeit von Pauli²⁾ erlaubt nun bei Kenntnis des Atomrumpfes (d. h. der Quantenzahlen der Rumpfelektronen) alle Möglichkeiten für die Quantenzahlen eines neu hinzukommenden Elektrons anzugeben. Pauli ordnet noch nicht die diesen Zahlen entsprechenden Terme zu Multipletts.

Dieses leistet eine Arbeit von Heisenberg³⁾. Sie gibt zugleich (unabhängig von Russell und Saunders) eine tiefere Begründung für den Zusammenhang zwischen den Drehimpulsen (azimutalen Quantenzahlen) k der Elektronen und der resultierenden Quantenzahl l , die in die Landésche Formel für die Zeemanaufspaltung einzusetzen ist. Die Anwendung der Heisenbergschen Gedanken wird nachher genauer erläutert.

Die im folgenden ausgeführten Überlegungen dürften zugleich einen Beweis geben für die Fruchtbarkeit der in den genannten drei Arbeiten gegebenen Ansätze.

Bezeichnungen und Methode.

Die Verschiedenheit von l und k führt zu einer Schwierigkeit der Bezeichnung. Soll man die spektroskopischen Namen S -, P -, D -Terme⁴⁾ den Zahlen⁵⁾ $l = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}$ zuordnen oder den Werten $k = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}$ des zuletzt gebundenen Elektrons? Beide Möglichkeiten sind sogar schon verwirklicht. Bei den Spektren der Alkalien, Erdalkalien (von den gestrichenen Termen abgesehen), Erden und der entsprechenden Nebenreihen führen beide Vorschläge zum gleichen Ergebnis. Bei den gestrichenen Termen der Erdalkalien sowie bei allen Spektren von Sc

1) G. Wentzel, Phys. ZS. **24**, 104, 1923.

2) W. Pauli jr., ZS. f. Phys. **31**, 765, 1925.

3) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. Die Möglichkeit zu der vorliegenden Arbeit verdanke ich dem Umstand, daß die Heisenbergsche Arbeit mir vor dem Erscheinen im Druck zugänglich war.

4) Führt man statt der Buchstaben je eine Zahl ein, so bleibt die Schwierigkeit natürlich bestehen.

5) Wir wählen l und k halbzahlig, weil dann der Zusammenhang zwischen l und den k -Werten der einzelnen Elektronen am einfachsten darstellbar ist.

bis Ni hat man die *S*-, *P*-, *D*-Terme durch die inneren Quantenzahlen und den Zeemaneffekt definiert, also damit den Werten l zugeordnet. Beim Neon hingegen und zum Teil bei den Ansätzen zur Ordnung der Spektren von Si, Sn und Pb hat man die *S*-, *P*-, *D*-Terme durch die Auswahlregel für Kombinationen ($\Delta k = \pm 1$) definiert und damit den Werten k eines Elektrons zugeordnet.

Von diesen beiden Arten der Bezeichnung entspricht die erste dem Schema III von Heisenberg¹⁾, wo das Atom geteilt wird in einen edelgasähnlichen Rumpf und eine Anzahl äußerer Elektronen (l entspricht dem gesamten Drehimpuls dieser Elektronen). Wenn die Wechselwirkung der äußeren Elektronen miteinander groß ist gegen die Wechselwirkung der Elektronen mit dem Rumpf (dem Einfluß der Relativität), so gibt dieses Schema die richtige energetische Anordnung der Terme und die richtigen Zeemaneffekte. Bei den tiefen Termen der Elemente Sc bis Ni ist dies der Fall; es gilt nicht mehr bei den meisten Termen des Neonspektrums.

Die Bezeichnung *S*, *P*, *D* nach Maßgabe der Zahl k entspricht dem Schema I von Heisenberg, wo das Atom geteilt wird in ein Leuchtelektron und einen (im allgemeinen nicht edelgasähnlichen) Rumpf (k ist der Drehimpuls der Bahn des Leuchtelektrons). Es ist das Schema, dem Landés Ordnung des Neonspektrums²⁾ und der Landé-Heisenbergsche Verzweigungssatz³⁾ entsprungen ist. Es gibt die richtige Anordnung der Terme, wenn die Wechselwirkung des Leuchtelektrons mit den übrigen äußeren Elektronen klein ist gegen die Wechselwirkung mit dem edelgasähnlichen Rumpf; es gibt z. B. eine Erklärung für die beiden Seriegrenzen des Neons.

Es ist also verständlich, daß die Bezeichnungen *S*, *P*, *D* auf Grund der Wertes von l den Elementen Sc bis Ni angemessen sind; sie sind künstlich beim Neon. Umgekehrt wären die Bezeichnungen *S*, *P*, *D* entsprechend dem Wert von k bei Sc bis Ni sogar undurchführbar, da man nicht ohne Willkür ein Elektron als Leuchtelektron herausheben kann.

Wir werden im folgenden die Bezeichnungen *S*, *P*, *D* usw. nach Maßgabe der Zahl l (des resultierenden Drehimpulses der Elektronen im Schema III) gebrauchen.

Man hat die Terme der Elemente von Ca bis Ni in gestrichene und ungestrichene eingeteilt. Die Definition gibt Laportes Auswahlregel.

¹⁾ W. Heisenberg, l. c., § 3 und 4.

²⁾ A. Landé, Phys. ZS. **22**, 417, 1921; ZS. f. Phys. **17**, 292, 1923.

³⁾ A. Landé und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **25**, 279, 1924.

Diese Einteilung hat zwar keine physikalische Bedeutung¹⁾, aber zur Erleichterung der Zuordnung der theoretisch geforderten zu den empirisch gefundenen Termen wollen wir im folgenden von dem Überstreichen Gebrauch machen. Terme, die mit einem ungestrichenen Term gleichen (oder eines um zwei verschiedenen) Wertes von l kombinieren, werden überstrichen; Terme, die mit einem ungestrichenen Term eines um 1 (oder 3) verschiedenen Wertes von l kombinieren, werden nicht überstrichen. Für die Möglichkeiten der Kombination hat Heisenberg die Regel angegeben, daß k bei einem Elektron um 1, bei einem anderen um 0 oder 2 springt.

Falls die tiefsten Terme eines Funkenspektrums gedeutet sind, d. h. falls die zugehörigen Quantenzahlen k aller äußeren Elektronen bekannt sind, so kann man auf Grund der Heisenbergschen Überlegungen ziemlich weitgehende Schlüsse ziehen auf den Bau des Spektrums, das durch Hinzufügung eines weiteren Elektrons entsteht. Wir erläutern das Verfahren am Funkenspektrum des Scandiums.

Das neutrale Ca-Atom hat zwei äußere Elektronen, die im Normalzustand in Bahnen mit $k = \frac{1}{2}$ gebunden sind. Das Sc⁺-Spektrum dagegen zeigt anderen Bau. Bohr nimmt an, daß vom Element Sc ab der Ausbau der Gruppe der 3_s-Elektronen ($k = \frac{5}{2}$) erfolgt, und zwar führt ihn eine Extrapolation der Lage der Terme 4s und 3d beim K und Ca⁺ auf die Lage bei Sc⁺⁺ zu der Vermutung, daß beim Sc⁺⁺ das äußere Elektron in einer 3_s-Bahn läuft²⁾.

Wir nehmen dementsprechend für das Elektron des Sc⁺⁺ im Normalzustand den Wert $l = k = \frac{5}{2}$ an; das gibt einen Dublett-D-Term, den wir mit ²D bezeichnen³⁾. Wir dürfen weiter voraussetzen, daß der zweitiefste Term des Sc⁺⁺-Spektrums von dem Wert $l = k = \frac{1}{2}$ herrührt, also ein ²S-Term ist. Auf Grund der Vorstellungen von Heisenberg bewirkt nun ein weiteres hinzukommendes Elektron eine Aufspaltung der Multiplizität; es entstehen Singulets und Triplets. Ferner setzen sich die Werte von k der beiden Elektronen vektoriell zu l zusammen, wobei statt der ganzzahligen Werte der Summe die dazwischenliegenden halbzahligen Werte genommen werden. Aus dem Term $l = k = \frac{5}{2}$ des Sc⁺⁺ werden bei Hinzufügen eines Elektrons mit $k = \frac{1}{2}$ die Terme mit $l = \frac{5}{2}$

¹⁾ Vgl. W. Heisenberg, l. c., § 3.

²⁾ N. Bohr, ZS. f. Phys. **9**, 1, 1922, daselbst S. 46 f.

³⁾ Die Multiplizität wird nach dem Vorschlag von Russell und Saunders durch eine links oben an die Termbezeichnung (großer Buchstabe) angefügte Zahl angegeben.

im Singulett- und Triplettssystem, 1D und 3D . Mit $k = \frac{3}{2}$ erhalten wir die Terme mit $l = \frac{3}{2}, \frac{5}{2}$ und $\frac{7}{2}$, nämlich ${}^1P {}^1\bar{D} {}^1F, {}^3P {}^3\bar{D} {}^3F$. Mit $k = \frac{5}{2}$ erhalten wir $l = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2}, \frac{9}{2}$, also ${}^1S {}^1\bar{P} {}^1D {}^1\bar{F} {}^1G, {}^3S {}^3\bar{P} {}^3D {}^3\bar{F} {}^3G$. Im Falle, daß die n beider $\frac{5}{2}$ -Elektronen gleich sind, treten von diesen nach Pauli nur ${}^1S {}^3\bar{P} {}^1D {}^3\bar{F} {}^1G$ auf¹⁾. Da wir vom Ca-Spektrum her wissen, daß zwei Elektronen ihre Quantenzahlen ändern können, müssen wir auch den zweitiefsten Energiezustand des Sc^{++} -Ions ($k = \frac{1}{2}$) berücksichtigen. Die daraus entstehenden Terme des Sc^+ sind mit den oben abgeleiteten in der Tabelle 1 zusammengestellt. Die Terme $k = \frac{1}{2}, k = \frac{5}{2}$ dürfen natürlich nur einmal gezählt werden.

Tabelle 1.

Sc^{++}		Sc^+		
K	Termbezeichnung	k	Termbezeichnung	Term bei Catalan ²⁾ (Triplettssystem)
$\frac{5}{2}$	2D	$\frac{5}{2} \frac{1}{2}$	${}^3D {}^1D$	(0—178)
		$\frac{5}{2} \frac{5}{2}$	1S	(12 073—12 154)
			${}^3\bar{P} {}^1D$ ${}^3\bar{F} {}^1G$	
$\frac{5}{2}$	2S	$\frac{5}{2} \frac{3}{2}$	${}^3P {}^1P$ ${}^3\bar{D} {}^1\bar{D}$ ${}^3F {}^1F$	(29 736—29 823) (27 917—28 160) (27 444—27 841)
		$\frac{1}{2} \frac{1}{2}$	1S	
		$\frac{1}{2} \frac{5}{2}$	$({}^3D {}^1D)$	
$\frac{1}{2}$	2S	$\frac{1}{2} \frac{3}{2}$	${}^3P {}^1P$	(39 002—39 345)

Wir betrachten das Triplettssystem. Da die 3_s - und 4_s -Bahnen ($n = 3, k = \frac{5}{2}$ und $n = 4, k = \frac{1}{2}$) ungefähr gleich stark gebunden sind, die 4_s -Bahn ($k = \frac{3}{2}$) schwächer, so erwarten wir als tiefsten Term entweder ${}^3D (\frac{5}{2} \frac{1}{2})$ oder einen der vermutlich nahe bei einander liegenden Terme ${}^3\bar{P}$ und ${}^3\bar{F} (\frac{5}{2} \frac{5}{2})$. Diese drei müssen jedenfalls die tiefsten Terme

1) Da $k = \frac{1}{2} \frac{5}{2}$ mit $k = \frac{3}{2} \frac{5}{2}$ nach der Heisenbergschen Regel kombinieren kann und wir $D (\frac{1}{2} \frac{5}{2})$ ungestrichen ließen, müssen auch $P (\frac{3}{2} \frac{5}{2})$ und $F (\frac{5}{2} \frac{5}{2})$ ungestrichen bleiben, während $D (\frac{3}{2} \frac{5}{2})$ überstrichen werden muß.

2) M. A. Catalan, l. c. Die Terme sind vom tiefsten Term ab gerechnet.

des Triplettsystems sein. Höher müssen die drei zusammengehörigen Terme 3P ${}^3\bar{D}$ 3F ($\frac{5}{2}$ $\frac{3}{2}$) und der Term 3P ($\frac{1}{2}$ $\frac{3}{2}$) liegen.

Dieses hier beschriebene Spektrum ist nun genau das empirisch bekannte Triplettssystem. Das Termschema ist in Fig. 1 angegeben¹⁾, die Verbindungslinien sind beobachtete Kombinationen.

Der Term 3D ($\frac{1}{2}$ $\frac{5}{2}$) ist der Grundterm des ganzen Spektrums. Die Regel, daß bei gleichen Quantenzahlen der Triplettterm tiefer liegt als der Singulettterm, gilt mit geringfügigen Ausnahmen im ganzen periodischen System²⁾. Wir werden auch bei Sc bis Ni die Regel, daß der Term höchster

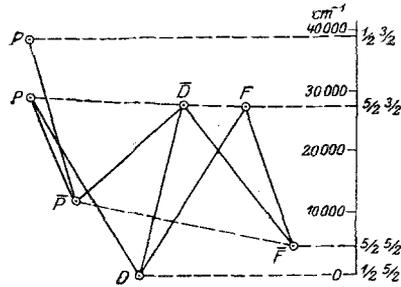


Fig. 1. Termschema des Sc⁺.

Multiplizität bei gleichen k -Werten am tiefsten liegt, stets bestätigt finden. Ebenso scheint die Tatsache, daß von Termen gleicher k und r die Terme mit größerem l tiefer liegen, eine allgemeinere Regel zu sein.

Die beobachteten Triplettaufspaltungen geben uns nach Deutung der Terme die Möglichkeit, die von Heisenberg³⁾ angegebene Formel

$$j(j+1) \left[c_1 \frac{k_1^2 - k_2^2 + l^2 - \frac{1}{4}}{6 k_1 (l^2 - \frac{1}{4})} + c_2 \frac{k_2^2 - k_1^2 + l^2 - \frac{1}{4}}{6 k_2 (l^2 - \frac{1}{4})} \right]$$

für die Termwerte in einem Triplett nachzuprüfen. k_1 und k_2 sind die k -Werte der beiden Elektronen; c_1 und c_2 sind den Elektronenbahnen eigentümliche Konstanten, und zwar ist $\frac{4}{3} c_1$ ($\frac{4}{3} c_2$) die (relativistische) Aufspaltung, die ein k_1 (k_2)-Elektron allein hervorrufen würde. Wenn ein k gleich $\frac{1}{2}$ ist, verschwindet das entsprechende Glied in der Formel, wir brauchen daher c nur für $k = \frac{3}{2}$ und $k = \frac{5}{2}$ zu berechnen. Aus den Aufspaltungen 110 und 68 des Termes 3D ($\frac{1}{2}$ $\frac{5}{2}$) folgt $c(\frac{5}{2}) \approx 135$; aus den Aufspaltungen 230, 113 des Terms 3P ($\frac{1}{2}$ $\frac{3}{2}$) folgt $c(\frac{3}{2}) \approx 255$. Wenn wir vernachlässigen, daß die c noch von der effektiven Quantenzahl abhängen⁴⁾, so können wir die Aufspaltung der übrigen Terme berechnen und erhalten.

¹⁾ Nach Meggers, Kiess, Walters jr., l. c.

²⁾ Man vergleiche die Triplett- und Singulettterme der Erdalkalien und von Zn, Cd und Hg.

³⁾ W. Heisenberg, l. c.

⁴⁾ c geht mit $\frac{1}{n_{\text{eff}}^3}$; eine Berücksichtigung dieses Einflusses wäre auch nur genähert möglich, da wir die absoluten Termwerte nicht kennen.

Tabelle 2. Aufspaltungen im S^+ .

Term	Aufspaltung	
	berechnet	beobachtet
$P \left(\frac{5}{2} \frac{5}{2} \right)$	71, 36	53, 27
$F \left(\frac{5}{2} \frac{5}{2} \right)$	142, 107	104, 81
$P \left(\frac{5}{2} \frac{3}{2} \right)$	- 8, - 4	82, 6
$D \left(\frac{5}{2} \frac{3}{2} \right)$	146, 98	140, 104
$F \left(\frac{5}{2} \frac{3}{2} \right)$	247, 185	239, 159

Wir erhalten einige Übereinstimmung. Genauer ist sie kaum zu verlangen, da Heisenbergs Formel nur in der gleichen Näherung gilt, mit der die bekannte Intervallregel für Multipletts gilt, und diese ist z. B. bei ${}^3P \left(\frac{5}{2} \frac{3}{2} \right)$ sehr schlecht erfüllt.

Ehe wir Anwendungen auf andere Spektren machen können, müssen wir allgemein untersuchen, was aus dem Zustand (R, L) eines positiven Ions wird, wenn wir ein neues Elektron mit gegebenem k hinzufügen.

Die Multiplizität $(2R)$ des Ions spaltet in die beiden benachbarten Multiplizitäten auf, und der Vektor k wird zu dem Vektor L des Ions addiert. Statt der ganzzahligen Werte $|L - k| \dots L + k$ werden dabei die halbzahligen Werte $|L - k| + \frac{1}{2} \dots L + k - \frac{1}{2}$ genommen. Aus einem Term (R, L) des Ions entstehen bei Hinzufügung eines Elektrons (k) alle Terme (r, l) , wo $r = R \pm \frac{1}{2}$ ist und l die halbzahligen Werte $|L - k| + \frac{1}{2}, |L - k| + \frac{3}{2} \dots L + k + \frac{1}{2}$ durchläuft.

Aus einem Sextett- D -Term (6D) entstehen z. B. bei Hinzufügung eines Elektrons mit $k = \frac{1}{2}$ die Terme ${}^5D, {}^7D$, mit $k = \frac{3}{2}$ die Terme

$${}^5P \quad {}^5\bar{D} \quad {}^5F, \quad {}^7P \quad {}^7\bar{D} \quad {}^7F,$$

mit $k = \frac{5}{2}$ die Terme

$${}^5S \quad {}^5\bar{P} \quad {}^5D \quad {}^5\bar{F} \quad {}^5G, \quad {}^7S \quad {}^7\bar{P} \quad {}^7D \quad {}^7\bar{F} \quad {}^7G.$$

Im Falle äquivalenter Elektronen sind nach Pauli noch Einschränkungen zu machen. Aus dem Paulischen Prinzip, daß keine zwei Elektronen die gleichen Werte von n, k_1, k_2, m_1 oder n, k_1, m_1, m_2 haben können¹⁾, folgt zunächst die Regel: Wenn im Ion ein Term (R, L) verboten ist, so sind alle nach der oben angegebenen Vorschrift daraus ab-

¹⁾ W. Pauli jr., l. c. n ist die Hauptquantenzahl, k_1 ist unser k ,

$$k_2 = k_1 \pm \frac{1}{2} (\neq 0),$$

m_1 gibt die Stellung in einem äußeren Feld an und geht in die Landésche g -Formel ein, m_2 gibt die Energie in einem starken Magnetfeld.

geleiteten Terme (r, l) des neutralen Atoms ebenfalls verboten, ganz gleich, welcher Art das hinzukommende Elektron ist. Das Umgekehrte, daß im Falle des Vorkommens von (R, L) auch alle abgeleiteten Terme (r, l) auftreten, gilt nur dann, wenn das hinzukommende Elektron mit keinem vorhandenen gleiches n und k_1 hat. Man sieht ferner ein, daß die Hinzufügung von zwei Elektronen in äquivalenten Bahnen mit $k = \frac{1}{2}$ an Zahl und Art der Terme gar nichts ändert.

Auf Grund dieser Regeln ist nur notwendig, die Möglichkeiten für solche Anordnungen zu untersuchen, die aus lauter Elektronen mit gleichem n und k_1 bestehen. Man kann dies so machen, daß man zu den gegebenen Werten der k_1 alle mit dem Paulischen Prinzip verträglichen Möglichkeiten für m_1 und m_2 aufschreibt, die Resultierenden \bar{m}_1 und \bar{m}_2 ausrechnet und zu diesen mit Hilfe der Tabellen der Aufspaltung in starken Feldern¹⁾ die Werte von r, l und j aufsucht²⁾. Für äquivalente Bahnen mit $k = \frac{3}{2}$ (n_2 -Elektronen nach Bohr) ergeben sich dabei folgende Terme:

Tabelle 3. Terme bei äquivalenten $\frac{3}{2}$ -Elektronen.

Zahl der Elektronen	Terme
1	2P
2	$^1S \quad ^1D \quad ^3P$
3	$^2P \quad \quad \quad ^2D \quad ^4S$
4	$^1S \quad \quad \quad ^1D \quad ^3P$
5	2P
6	1S

In der Tabelle spricht sich der von Pauli angegebene und begründete Satz aus, daß eine bestimmte Elektronenanordnung dieselben Terme liefert, wie eine andere, bei der die besetzten Stellen mit den freien Stellen vertauscht sind. Da die Elektronenschale mit $k = \frac{3}{2}$ im ganzen 6 Elektronen enthalten kann, sind die Anordnungen mit 1 und 5, mit 2 und 4 Elektronen einander gleichwertig. Ferner sieht man auch eine gewisse Reziprozität zwischen 1 und 3, 3 und 5 Elektronen, entsprechend der Untergruppe zu 4 Elektronen.

¹⁾ W. Pauli jr., ZS. f. Phys. **16**, 161, 1923.

²⁾ Anm. bei der Korrektur. Ein kürzlich von Goudsmit (ZS. f. Phys. **32**, 794, 1925) angegebenes Verfahren ist im wesentlichen mit dem hier angegebenen identisch.

Tabelle 4. Terme bei äquivalenten $\frac{5}{2}$ -Elektronen.

Zahl der Elektronen	Terme
1	2D
2	1S 1D 1G 3P 3F
3	2D 2P 2D 2F 2G 2H 4P 4F
4	1S 1D 1G 3P 3F 1S 1D 1F 1G 1J 3P 3D 3F 3H 5D
5	2D 2P 2D 2F 2G 2H 4P 4F 2D 2F 2G 2J 4D 4G 6S
6	1S 1D 1G 3P 3F 1S 1D 1F 1G 1J 3P 3D 3F 3H 5D
7	2D 2P 2D 2F 2G 2H 4P 4F 2D 2F 2G 2H 4P 4F
8	1S 1D 1G 3P 3F 1S 1D 1F 1G 1J 3P 3D 3F 3H 5D
9	2D 2P 2D 2F 2G 2H 4P 4F 2D 2F 2G 2H 4P 4F
10	1S

Für äquivalente Bahnen mit $k = \frac{5}{2}$ (n_s -Elektronen) ergeben sich die Terme der Tabelle 4. Sie sind so angeordnet, daß die bestehenden Reziprozitäten deutlich werden.

Die Spektren einer kleinen Periode.

Die Tabelle 3 der Terme, die bei äquivalenten Elektronen mit $k = \frac{3}{2}$ möglich sind, bildet den Schlüssel zum Verständnis der Spektren einer kleinen Periode, also der Elemente Li bis Ne oder Na bis Ar oder auch Cu bis Kr, Ag bis X, Au bis Nt. Nach Stoner¹⁾ werden die ersten zwei Elektronen außerhalb der Edelgaschale in Bahnen mit $k = \frac{1}{2}$ gebunden, die nächsten sechs in Bahnen mit $k = \frac{3}{2}$. Das gibt auf Grund des oben angegebenen Verzweigungssatzes und der Tabelle 3 folgende tiefsten Terme (Tabelle 5); sie entsprechen natürlich den von Pauli²⁾ angegebenen.

Die Spektren der ersten drei Elemente der Periode sind schon lange gedeutet und mit Tabelle 5 in Einklang. In der vierten Spalte des periodischen Systems sind einige Terme des Si, Sn und Pb be-

¹⁾ C. Stoner, Phil. Mag. 48, 719, 1924.

²⁾ W. Pauli jr., l. c.

kannt. Wir überlegen uns zunächst theoretisch den Bau eines solchen Spektrums. Tabelle 6 gibt diejenigen Terme, die aus dem Grundterm

Tabelle 5.

Element	k	Grundterme
11 Na	$\frac{1}{2}$	2S
12 Mg	$\frac{1}{2} \frac{1}{2}$	1S
13 Al	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{3}{2}$	2P
14 Si	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2}$	$^3P \ ^1D \ ^1S$
15 P	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2}$	$^4S \ ^2D \ ^2P$
16 S	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2}$	$^3P \ ^1D \ ^1S$
17 Cl	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2}$	2P
18 Ar	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2}$	1S

des Funkenspektrums (bei C und Si bekannt), aus 2P mit der Elektronen-anordnung $k = \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{3}{2}$ durch Hinzufügung eines Elektrons entstehen. Bei $k = \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2}$ treten die in Klammern gesetzten Terme nur auf, wenn die beiden $\frac{3}{2}$ -Elektronen nicht äquivalent sind. Die letzte Spalte der Tabelle geht uns vorläufig noch nichts an.

Tabelle 6.

Si ⁺		Si		
k	Term	k	Term	Terme bei McLennan und Shaver
$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{3}{2}$	2P	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2}$	$(^3\bar{S})$ 3P $(^3\bar{D})$ $^1\bar{S}$ $(^1\bar{P})$ $^1\bar{D}$	$V_5 \ V_4 \ V_3$ (64 275—64 051) V_1 (48 880) V_2 (57 975)
		$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{3}{2} \frac{1}{2}$	$^3\bar{P}$ $^1\bar{P}$	$mp' = H_1 \ H_2 \ H_3$ (24 592—24 320) $mS = H_4$ (23 283)
		$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{3}{2} \frac{5}{2}$	$^3\bar{P}$ $^3\bar{D}$ $^3\bar{F}$ $^1\bar{P}$ $^1\bar{D}$ $^1\bar{F}$	$3d = H_5 \ H_6 \ H_7$ (18 998—18 953) D bei Fowler

Wir erwarten als tiefste Terme die zu $k = \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2}$ gehörigen, dann die Terme mit $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{3}{2} \frac{1}{2}$, dann die mit $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{3}{2} \frac{5}{2}$ (dies ist ja auch die Reihenfolge bei Al, Ga, In, Tl).

Im Si-Spektrum sind von McLennan und Shaver¹⁾ sowie von Fowler²⁾ einige Terme festgestellt. Wir erblicken in den fünf tiefsten Termen von McLennan und Shaver unsere Terme ${}^3P \ 1\bar{D} \ 1\bar{S}$ ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2}$); die beiden nächst höheren sind offenbar ${}^3\bar{P}$ und ${}^1\bar{P}$ ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{3}{2} \frac{1}{2}$), der nächste Term und der 1D -Term von Fowler sind 3D und 1D ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{3}{2} \frac{5}{2}$). Dann kommen höhere Serienglieder. Die Fig. 2 gibt die Lage der Terme.

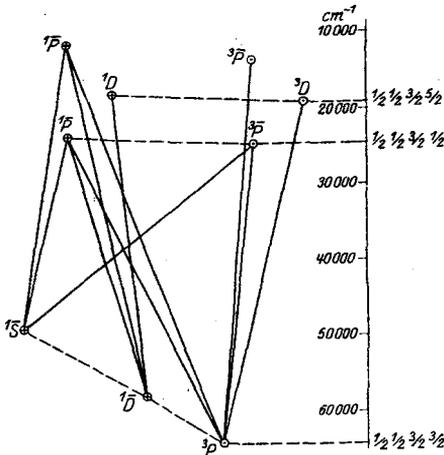


Fig. 2. Termschema des Si.

In Sn gibt es fünf tiefe Terme, die nach H. Sponer³⁾ die inneren Quantenzahlen 0, 1, 2, 2, 0 haben. Sie sind unser ${}^3P \ 1\bar{D} \ 1\bar{S}$. Im Pb sind vier davon mit Sicherheit festgestellt. Die Zuordnung der übrigen Terme läßt sich nicht ohne Willkür angeben.

In der fünften Spalte ist sehr wenig bekannt. Die Termangaben von Ruark, Mohler, Foote, Chenault⁴⁾

weisen wenigstens beim Sb auf fünf Grundterme mit den Quantenzahlen 2, 2, 1, 3, 2 hin⁵⁾, wie sie von Pauli erwartet sind. Die fünf Paulischen Terme sind unsere Terme 4S ($j = 2$), 2D ($j = 2,3$), ${}^2\bar{P}$ ($j = 1,2$).

In der sechsten Spalte können wir unsere Vermutung genau nachprüfen. Von den Grundtermen des O^+ ($S^+ \dots$) nehmen wir 4S als tiefsten an, entsprechend der Regel, daß unter Termen mit gleichen k der Term höherer Multiplizität tiefer liegt. Aus ihm entstehen durch Hinzufügung eines weiteren Elektrons folgende Terme (der in Klammern gesetzte 5P -Term kommt nur als höherer Term vor).

¹⁾ J. C. McLennan u. W. W. Shaver, Trans. Roy. Soc. Canada 18, 1, 1924.

²⁾ A. Fowler, Phil. Trans. Roy. Soc. London (A) 225, 1, 1925.

³⁾ H. Sponer, ZS. f. Phys. 32, 19, 1925.

⁴⁾ A. E. Ruark, F. L. Mohler, P. D. Foote, R. L. Chenault, Scient. Pap. Bur. of Stand. 19, 463, 1924.

⁵⁾ Ich verdanke diese Zahlen Frl. H. Sponer, die sie aus den Kombinationen geschlossen hat.

Tabelle 8. Neon.

k	j	Landé	Paschen	Unsere Bezeichnung	Erwarteter g -Wert	Empirischer g -Wert für $n = 2$
$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2}$	1	$\frac{1335}{n_{11}}$	s_2	$1P$	1	1,03
$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2}$	0 1 2	$\frac{1335}{n_{10}} \frac{1335}{n_{11}} \frac{1335}{n_{12}}$	$s_3 \ s_4 \ s_5$	$3P$	$\frac{0}{0} \frac{3}{2} \frac{3}{2}$	$\frac{0}{0} 1,46 1,50$
$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2}$	0	$\frac{1335}{n_{20}}$	p_1	$1S$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$
$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2}$	1	$\frac{1335}{n_{21b}}$	p_5	$1P$	1	0,99
$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2}$	2	$\frac{1335}{n_{22b}}$	p_8	$1D$	1	1,14
$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2}$	1	$\frac{1335}{n_{21b}}$	p_{10}	$3S$	2	1,98
$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2}$	0 1 2	$\frac{1335}{n_{20}} \frac{1335}{n_{21a}} \frac{1335}{n_{22}}$	$p_3 \ p_2 \ p_4$	$3P$	$\frac{0}{0} \frac{3}{2} \frac{3}{2}$	$\frac{0}{0} 1,34 1,30$
$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2}$	1 2 3	$\frac{1335}{n_{21a}} \frac{1335}{n_{22a}} \frac{1335}{n_{23}}$	$p_7 \ p_6 \ p_9$	$3D$	$\frac{1}{2} \frac{7}{6} \frac{4}{3}$	$0,67 1,23 1,33$
$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2}$	1	n_{31}	} d, s_1	$1P$	1	
$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2}$	2	n_{32}		$1D$	1	
$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2}$	3	n_{33}		$1F$	1	
$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2}$	0 1 2	$n_{30} \ n_{31} \ n_{32}$		$3P$	$\frac{0}{0} \frac{3}{2} \frac{3}{2}$	$\frac{0}{0} \frac{3}{2} \frac{3}{2}$
$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2}$	1 2 3	$n_{31} \ n_{32} \ n_{33}$	$3D$	$\frac{1}{2} \frac{7}{6} \frac{4}{3}$	$\frac{1}{2} \frac{7}{6} \frac{4}{3}$	
$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2}$	2 3 4	$n_{32} \ n_{33} \ n_{34}$	$3F$	$\frac{3}{2} \frac{13}{12} \frac{5}{4}$	$\frac{3}{2} \frac{13}{12} \frac{5}{4}$	

nebeneinander stellt (die beiden letzten Spalten gehen uns vorläufig nichts an). Bei den tiefsten s -Termen ($2s_2, 2s_3, 2s_4, 2s_5$) von Paschen gibt unsere Überlegung noch die richtige Anordnung der Terme: $2s_2$ liegt etwas höher (38041 cm^{-1}) als die drei nahe beieinander liegenden Terme s_3, s_4, s_5 ($39111, 39470, 39888$). Hier ist eben die Wechselwirkung der äußeren Elektronen untereinander noch nicht klein gegen die relativistische Wechselwirkung. Für diese Terme gibt unsere Überlegung (das Heisenbergsche Schema III) auch genähert die richtigen Zeeman-Aufspaltungen. Die sechste Spalte der Tabelle 8 gibt die nach Landés gewöhnlicher g -Formel bestimmten g -Werte; die letzte Spalte gibt die von Back¹⁾ festgestellten empirischen g -Werte.

Bei den tiefsten p -Termen ($2p$) von Paschen gibt unsere Überlegung nur ungefähr die richtige Anordnung. Die Zuordnung der einzelnen p -Terme zu unseren SPD -Termen ist zunächst gar nicht eindeutig. Es lassen sich aber die empirischen Terme im Einklang mit ihrer inneren Quantenzahl so zuordnen, daß die g -Werte aus Landés Formel mit den empirischen einigermaßen übereinstimmen. Diese Zuordnung ist in der Tabelle 8 gewählt²⁾.

Unsere Überlegungen über das Neon bestätigen die Erwartung, daß bei niedrigen Termen, wo der Relativitätseinfluß klein ist gegen die Wechselwirkung der äußeren Elektronen, Heisenbergs Schema III die richtige Anordnung der Terme gibt; für die höheren Terme, wo die Wechselwirkung klein wird gegen den Einfluß der Relativität, gibt Heisenbergs Schema I die richtige Anordnung. Man sieht auch die wesentliche Verschiedenheit in der Bedeutung der beiden Seriengrenzen bei Neon und etwa bei Ca. Beim Neon entsprechen sie dem Dublett des Ne^+ , im Ca zwei Termen des Ca mit verschiedenem n und k .

Die Grundterme der Bogen- und Funkenspektren von Kalium bis Kupfer.

Der Grundterm des K und des Ca^+ entspricht der Elektronenbahn mit $k = \frac{1}{2}$; im Grundterm des Ca haben wir die Werte $\frac{1}{2} \frac{1}{2}$; im Grundterm des Sc^+ fanden wir oben die Werte $\frac{1}{2} \frac{5}{2}$.

Das beim Übergang vom Sc^+ zum Sc hinzukommende dritte Elektron wird im Grundzustande entweder in einer 4_1 - oder 3_3 -Bahn gebunden sein. Im ersten Falle erhalten wir die k -Werte $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{5}{2}$; das gibt

¹⁾ Siehe E. Back und A. Landé, Zeeman-Effekt und Multiplettstruktur, Berlin 1925, S. 185.

²⁾ Die Triplets 3P und 3D sind dann partiell verkehrt.

einen 2D -Term. Im zweiten Falle erhalten wir die k -Werte $\frac{1}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2}$ und die Terme ${}^2S \ {}^2D \ {}^2G$, ${}^4\bar{P} \ {}^4\bar{F}$; wenn die oben aufgestellte Regel richtig ist, daß die Terme höherer Multiplizität und ebenso die Terme mit größerem l tiefer liegen, so erhalten wir ${}^4\bar{F}$ als Grundterm. Von diesen beiden Möglichkeiten der Anlagerung des dritten Elektrons außerhalb der Argon-schale ist die eine beim Sc, die andere beim Ti^+ verwirklicht. Sc hat 2D , Ti^+ hat ${}^4\bar{F}$ als Grundterm. Zwischen Sc und Ti^+ besteht somit ein ähnliches Verhältnis wie zwischen Ca und Sc^+ : Bei gleicher Elektronenzahl hat das Funkenspektrum eine 3_3 -Bahn mehr als das Bogenspektrum. Der Grund ist offenbar der, daß bei höherer Kernladung der Unterschied des Kraftfeldes vom Coulombschen Felde geringer wird und damit die Terme wasserstoffähnlicher werden; im Coulombfelde ist die 3_3 -Bahn fester gebunden als die 4_1 -Bahn.

Gehen wir zur Bindung des vierten Elektrons über (Ti , V^+), so erhalten wir aus $\frac{1}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2}$ (4F) die Anordnung $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2}$, d. h. den Term 3F , oder die Anordnung $\frac{1}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2}$, d. h. die Terme ${}^3P \ {}^3\bar{D} \ {}^3F \ {}^3\bar{G} \ {}^3H$, ${}^5P \ {}^5F$. Nach unserer Regel wäre im letzteren Falle 5F der tiefste. Die Natur hat wieder beide Möglichkeiten verwirklicht; wir finden 3F als Grundterm des Ti und 5F als Grundterm des V^+ .

Wir vermuten jetzt, daß es so weiter geht. Wir machen also die Annahme, daß der Grundterm des Bogenspektrums von einer Anordnung herrührt, die außerhalb der Ar-Schale zwei Elektronen mit $k = \frac{1}{2}$ und sonst lauter Elektronen mit $k = \frac{5}{2}$ hat. Wir machen weiter die Annahme, daß im Grundzustande des Funkenspektrums ein Elektron mit $k = \frac{1}{2}$ und die übrigen mit $k = \frac{5}{2}$ gebunden sind. Drittens nehmen wir wie oben an, daß bei gleichen Quantenzahlen die Terme höherer Multiplizität tiefer liegen und unter diesen der Term mit größtem l der tiefste ist. Die Tabelle 9 gibt die so bestimmten Werte von k und die daraus mit Hilfe der oben aufgestellten Verzweigungsregel und der Tabelle 4 gewonnene Annahme für den Grundterm. Die letzte Spalte enthält den aus dem beobachteten Spektrum gewonnenen Grundterm¹⁾.

Unsere Erwartung zeigt sich erfüllt bis auf zwei Ausnahmen. Cr hat einen 7S -Term und Cu einen 2S -Term (es hat ja ein alkaliähnliches Spektrum). Der 7S -Term von Cr kann nur von der An-

¹⁾ Die Grundterme der Bogenspektren sind fast alle durch Absorptionsversuche gestützt. Die Grundterme der Funkenspektren sind weniger sicher, sie sind von Meggers, Kiess, Walters jr. aus dem „raies ultimes“ und aus dem bisher bekannten Termschema bestimmt.

Tabelle 9.

Element	Vermutete Elektronenanordnung	Vermuteter Grundterm	Beobachteter Grundterm
19 K	$\frac{1}{2}$	$2S$	$2S$
20 Ca	$\frac{1}{2} \frac{1}{2}$	$1S$	$1S$
21 Sc	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{5}{2}$	$2D$	$2D$
22 Ti	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2}$	$3F$	$3F$
23 V	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2}$	$4F$	$4F$
24 Cr	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2}$	$5D$	$7S$
25 Mn	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2}$	$6S$	$6S$
26 Fe	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2}$	$5D$	$5D$
27 Co	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2}$	$4F$	$4F$
28 Ni	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2}$	$3F$	$3F$
29 Cu	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2}$	$2D$	$2S$
30 Zn	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2}$	$1S$	$1S$
Ca ⁺	$\frac{1}{2}$	$2S$	$2S$
Sc ⁺	$\frac{1}{2} \frac{5}{2}$	$3D$	$3D$
Ti ⁺	$\frac{1}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2}$	$4F$	$4F$
V ⁺	$\frac{1}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2}$	$5F$	$5F$
Cr ⁺	$\frac{1}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2}$	$6D$	$6D$
Mn ⁺	$\frac{1}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2}$	$7S$	$7S$
Fe ⁺	$\frac{1}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2}$	$6D$	$6D$
Co ⁺	$\frac{1}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2}$	$5F$	
Ni ⁺	$\frac{1}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2}$	$4F$	
Cu ⁺	$\frac{1}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2}$	$3D$	
Zn ⁺	$\frac{1}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2}$	$2S$	$2S$

ordnung $\frac{1}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2}$ herrühren, wie es beim Mn⁺ der Fall ist¹⁾. Der $2S$ -Term des Cu rührt natürlich von einem Elektron mit $k = \frac{1}{2}$ und der abgeschlossenen Zehnerschale mit $k = \frac{5}{2}$ her. Von diesen Ausnahmen abgesehen, liefert unsere Annahme die empirisch bekannte Reziprozität zwischen dem Anfang und dem Ende der Gruppe Sc bis Ni: Ti entspricht Ni, V entspricht Co; ferner die den Untergruppen entsprechende Reziprozität: Ti entspricht V, Co entspricht Ni, Sc⁺ entspricht Cr⁺. Weiter

¹⁾ Mo hat ebenfalls $7S$ als Grundterm. Nach einer eben erschienenen Notiz von O. Laporte (Naturwissensch. **13**, 627, 1925) liegt aber bei W eine Komponente von $5D$ tiefer als $7S$ (Anm. bei der Korrektur).

erhalten wir eine Erklärung für die Beziehung zwischen Bogen- und Funkenspektrum. Das Funkenspektrum eines Elements gleicht hier nicht dem Bogenspektrum des vorangehenden Elements; der Grundterm ist vielmehr bis auf die Multiplizität der Grundterm des Bogenspektrums desselben Elements. Fragt man umgekehrt, ob aus den empirisch bekannten Grundtermen die hier angegebene Elektronenanordnung folgt, so ist zu sagen: Unter Benutzung der oben angegebenen Regel über die Term- lage erhält man alle Anordnungen eindeutig; nur der 4F -Term des Co kann mit $\frac{1}{2} \frac{1}{2}$, siebenmal $\frac{5}{2}$ und mit $\frac{1}{2}$, achtmal $\frac{5}{2}$ (vgl. Ni⁺) erhalten werden. In der Tat hat Co zwei tiefliegende 4F -Terme.

Bohr gibt eine Tabelle der Besetzungszahlen der einzelnen Quantenbahnen im periodischen System¹⁾. Wir können diese Tabelle für die Elemente Sc bis Ni vervollständigen. Wenn wir die Verteilung auf die Untergruppen im Sinne von Stoner vornehmen, erhalten wir Tabelle 10.

Tabelle 10. Besetzungszahlen der Elektronengruppen.

	1 ₁	2 ₁ 2 ₂	3 ₁ 3 ₂ 3 ₃	4 ₁ 4 ₂
18 Ar	2	2 6	2 6 —	— —
19 K	2	2 6	2 6 —	1 —
20 Ca	2	2 6	2 6 —	2 —
21 Sc	2	2 6	2 6 1	2 —
22 Ti	2	2 6	2 6 2	2 —
23 V	2	2 6	2 6 3	2 —
24 Cr	2	2 6	2 6 5	1 —
25 Mn	2	2 6	2 6 5	2 —
26 Fe	2	2 6	2 6 6	2 —
27 Co	2	2 6	2 6 7	2 —
28 Ni	2	2 6	2 6 8	2 —
29 Cu	2	2 6	2 6 10	1 —
30 Zn	2	2 6	2 6 10	2 —
31 Ga	2	2 6	2 6 10	2 1

Die Spektren von Scandium bis Kupfer.

Wir versuchen jetzt die übrigen bekannten Terme der Elemente von Sc bis Ni zu deuten. Dazu bilden wir uns rein theoretisch das zu erwartende Termschema und vergleichen es dann mit dem empirischen. Als tiefste Terme erwarten wir die der Anordnung $(n - 2)$ mal $\frac{5}{2}, \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ und der Anordnung $(n - 1)$ mal $\frac{5}{2}, \frac{1}{2}$; von diesen dürften wieder diejenigen tiefer liegen, die aus tieferen Termen des Funkenspektrums durch Hinzufügung eines Elektrons mit $k = \frac{1}{2}$ oder $\frac{5}{2}$ entstehen. Von den Termen

¹⁾ N. Bohr und D. Coster, l. c., Tabelle 1.

der Anordnung $(n - 1)$ mal $\frac{5}{2}, \frac{1}{2}$ beschränken wir uns ferner auf die, die aus dem tiefsten Term der Anordnung $(n - 1)$ mal $\frac{5}{2}$ durch Hinzufügung eines Elektrons mit $k = \frac{1}{2}$ entstehen. Die bisherigen Terme kombinieren nicht miteinander. Als höhere Terme, die mit diesen kombinieren, erwarten wir die zu den Anordnungen $(n - 2)$ mal $\frac{5}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$ und $(n - 1)$ mal $\frac{5}{2}, \frac{3}{2}$ gehörenden. Von diesen sind wieder die bevorzugt, die aus tieferen Termen der Anordnung $(n - 2)$ mal $\frac{5}{2}, \frac{1}{2}$ bzw. $(n - 1)$ mal $\frac{5}{2}$ entstehen.

1. Scandium. Wir erwarten als tiefe Terme die, die aus 3D ($\frac{1}{2}, \frac{5}{2}$) des Sc^+ entstehen; sie sind in Tabelle 11 zusammengestellt.

Tabelle 11.

Sc ⁺		Sc		
<i>k</i>	Term	<i>k</i>	Term	Beobachteter Term
$\frac{1}{2}, \frac{5}{2}$	3D	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{5}{2}$	2D	bei Sc vorhanden
		$\frac{1}{2}, \frac{5}{2}, \frac{5}{2}$	${}^4\bar{P}, {}^2\bar{P}$ ${}^4\bar{F}, {}^2\bar{F}$	— ${}^4\bar{F}$ bei Sc (?) und Ti ⁺ ${}^2\bar{F}$ „ Ti ⁺

Von diesen sind 2D und vielleicht 4F bekannt, beim Ti⁺ ${}^4\bar{F}$ und ${}^2\bar{F}$ ¹⁾. Für die Deutung der höheren Terme sind zu wenig Anhaltspunkte vorhanden. Vor allem kann man nicht eindeutig angeben, welches höhere Serienglieder sind.

Die Deutung des tiefsten bekannten Quartetterms im Sc als ${}^4\bar{F}$ ($\frac{1}{2}, \frac{5}{2}, \frac{5}{2}$) erscheint unsicher angesichts der Tatsache, daß seine Aufspaltung im Vergleich zu der von 2D ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{5}{2}$) zu klein ist, wenn man die Werte mit der Heisenbergschen Formel vergleicht (das eine Elektron mit $k = \frac{1}{2}$ kann außer Betracht bleiben). Berechnet man sich jedoch die Aufspaltungen von ${}^2\bar{F}$ und ${}^4\bar{F}$ ($\frac{1}{2}, \frac{5}{2}, \frac{5}{2}$) des Ti⁺, so erhält man für den Komponentenabstand von ${}^2\bar{F}$ den doppelten Betrag wie für das mittlere der drei Intervalle von ${}^4\bar{F}$. Dies stimmt gut zu den empirischen Werten 269 und 132 der mittleren Intervalle.

2. Titan. Der tiefste Term des Ti⁺ war ein 4F ($\frac{1}{2}, \frac{5}{2}, \frac{5}{2}$)-Term. Weitere tiefe Terme sind vermutlich ${}^4P, {}^2F, {}^2P$ ($\frac{1}{2}, \frac{5}{2}, \frac{5}{2}$) und 2D ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{5}{2}$). Als tiefe metastabile Terme des Ti erwarten wir die hieraus durch Hinzufügung eines Elektrons mit $k = \frac{1}{2}$ oder $\frac{5}{2}$ entstehenden. Sie sind in Tabelle 12 angegeben. Da aus ${}^2F, {}^2P, {}^2D$ außer den schon anderweit abgeleiteten Termen 3F und 3P nur Singuletterme entstehen und das Singulettssystem nicht bekannt ist, lassen wir sie weg.

¹⁾ M. A. Catalan, l. c.; H. Meggers, C. C. Kiess, F. M. Walters jun., l. c.

Tabelle 12.

Ti ⁺		Ti		
<i>k</i>	Term	<i>k</i>	Term	Empirischer Term
$\frac{1}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2}$	4F	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2}$	3F	0— 387
		$\frac{1}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2}$	5F 3F	6 170—6 456 11 145—11 390
$\frac{1}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2}$	4P	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2}$	3P	8 050— 8 216

Diese vier Terme sind in der Tat die vier tiefsten Terme des empirischen Schemas ¹⁾. Von V⁺ sind ${}^5F(\frac{1}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2})$ und ${}^3F(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2})$ bekannt

Wir können die Verhältnisse der Aufspaltungen von ${}^3F(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2})$ und ${}^3P(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2})$ nach Heisenbergs Formel berechnen. Die Intervalle zwischen ${}^3P(j=0)$ und ${}^3P(1)$, ${}^3P(1)$ und ${}^3P(2)$, ${}^3F(2)$ und ${}^3F(3)$, ${}^3F(3)$ und ${}^3F(4)$ verhalten sich danach wie 1:2:3:4. Die empirischen Werte sind 56, 110, 170, 217.

An höheren Termen mit $\frac{1}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{3}{2}$ entstehen aus ${}^4F(\frac{1}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2})$ die Terme 3D , ${}^5\bar{F}$, 5G und 3D , ${}^3\bar{F}$, 3G , aus ${}^4P(\frac{1}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2})$ die Terme 3D , ${}^3\bar{F}$, 3G und 1D , ${}^1\bar{F}$, 1D . An Termen mit $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{5}{2} \frac{3}{2}$ erhalten wir aus ${}^2D(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{5}{2})$ die Terme ${}^3\bar{P}$, 3D , ${}^3\bar{F}$ und ${}^1\bar{P}$, 1D , ${}^1\bar{F}$. Wir sehen im Termschema solche Gruppen angedeutet. Die Zuordnung läßt sich aber nicht eindeutig machen; vor allem ist die Ordnung der Terme in Serien nicht ohne Willkür ausführbar.

Die Tatsache, daß zu einer Konfiguration (z. B. $\frac{1}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{3}{2}$) mehrere Terme mit gleichem *r* und *l* gehören können, spricht sich im empirischen Termschema darin aus, daß mehrere Terme fast gleiche Aufspaltungen haben; vgl. die Aufspaltungen 126, 98; 126, 93 und 166, 120; 161, 116.

3. Vanadium. Als tiefste Terme erwarten wir die, die aus 3F und ${}^5P(\frac{1}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2})$ des V⁺ entstehen. Aus 3F und ${}^3P(\frac{1}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2})$ entstehen keine neuen Quartetterme.

(Genau diese Terme sind auch festgestellt [s. letzte Spalte ²⁾]. Die Terme ${}^6\bar{D}$ und ${}^4\bar{D}$ finden wir auch im Cr⁺.

An höheren Termen $\frac{1}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{3}{2}$ entstehen aus 5F und ${}^3F(\frac{1}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2})$ die Terme 6D , ${}^6\bar{F}$, 6G , 4D , ${}^4\bar{F}$, 4G , 4D , ${}^4\bar{F}$, 4G , 2D , ${}^2\bar{F}$, 2G . Aus 5P und ${}^3P(\frac{1}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2})$ entstehen 6S , ${}^6\bar{P}$, 6D , 4S , ${}^4\bar{P}$, 4D , 4S , ${}^4\bar{P}$, 4D , 2S , ${}^2\bar{P}$, 2D . Solche Gruppen treten im Termschema auf, z. B. $D^2 \bar{F}^1 G^1$, $D^3 \bar{F}^3 G^2$; die Zuordnung zu den erwarteten Termen ist aber noch nicht eindeutig möglich. Auch aus

¹⁾ C. C. Kiess und H. K. Kiess, l. c. Die Termwerte sind vom Grundterm aus gezählt.

²⁾ K. Bechert und L. A. Sommer, l. c.

${}^3F(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2})$ entstehen Gruppen ${}^4D \overline{{}^4F} {}^4G$ und ${}^2D \overline{{}^2F} {}^2G$. Zu irgendwelchen der hier genannten Gruppen gehören auch die höheren Terme ${}^4\overline{P} {}^4D \overline{{}^4F}$, ${}^6\overline{P} {}^6F$, die im Cr^+ festgestellt sind.

Tabelle 13.

V+		V		
<i>k</i>	Term	<i>k</i>	Term	Empirischer Term (Bechert u. Sommer)
$\frac{1}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2}$	5F	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2}$	4F	F^1 (0— 553)
		$\frac{1}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2}$	${}^6\overline{D}$ ${}^4\overline{D}$	\overline{d}^1 (2112—2425) \overline{D}^1 (8413—8716)
$\frac{1}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2}$	5P	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2}$	4P	P^2 (9545—4825)

4. Chrom. Aus dem Term ${}^6D(\frac{1}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2})$ des Cr^+ entstehen die Terme der Tabelle 14 (4D liefert keine neuen Quintetterme).

Tabelle 14.

Cr+		Cr (Mo)			
<i>k</i>	Term	<i>k</i>	Term	Term bei	
				Gieseler (Cr)	Catalan (Mo)
$\frac{1}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2}$	6D	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2}$	5D	d^5 (7750 —8307)	d^a (10966 —12346)
		$\frac{1}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2}$	7S 5S	s^7 (0) s^5 (7593)	s (0) s^a (10647)

Diese sind die drei tiefsten Terme des Cr- und des Mo-Spektrums¹⁾. Im Spektrum des Mn^+ ist ein tiefer 7S - und 5S -Term nachgewiesen.

Der Term ${}^6D(\frac{1}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2})$ des Cr^+ gibt an höheren Termen ($\frac{1}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2}$) des Cr folgende: ${}^7P \overline{{}^7D} {}^7F$, ${}^5P \overline{{}^5D} {}^5F$. Empirisch sind aber (abgesehen von höheren Seriengliedern) vier Quintett-*P*-, zwei oder drei Quintett-*D*- und zwei Septett-*P*-Terme bekannt. Den zweiten 7P -Term kann man nur aus einem Sextetterm des Cr^+ erhalten; dafür kommt nur ${}^6S(\frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2})$ in Frage. Aus ihm entstehen ein 7P - und ein 5P -Term. Aus dem Term ${}^4D(\frac{1}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2})$ des Cr^+ endlich können die Terme ${}^5P \overline{{}^5D} {}^5F(\frac{1}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{5}{2})$ entstehen. Eine eindeutige Zuordnung der empirischen Terme zu den

¹⁾ H. Gieseler, l. c.; M. A. Catalan, An. Soc. Esp. d. Fis. y Quim. **21**, 213, 1923; vgl. auch das in Fußnote 1, S. 361 über das W gesagte.

abgeleiteten ist aber nicht möglich. Ebenso lassen sich die beiden bekannten Seriengrenzen nicht ganz ohne Willkür erklären.

5. Mangan. Aus 7S des Mn^+ entstehen die Terme 6S ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$, 5 mal $\frac{5}{2}$) und 6D ($\frac{1}{2}$, 6 mal $\frac{5}{2}$). Sie sind die beiden tiefsten Terme des Mn-Spektrums. Da beim Mn viele höhere Serienglieder bekannt sind, sind in Tabelle 15 auch die Terme angegeben, die nur in höheren Gliedern auftreten, wo das äußere Elektron keinem anderen äquivalent ist; solche Terme sind in Klammern gesetzt. Außerdem sind die Terme mit $\frac{3}{2}$ - und $\frac{7}{2}$ -Elektronen angegeben.

Tabelle 15.

Mn ⁺		Mn		
<i>k</i>	Term	<i>k</i>	Term	Empirische Terme
$\frac{1}{2}$, 5 mal $\frac{5}{2}$	7S	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$, 5 mal $\frac{5}{2}$	(8S)	— 20497 9771 \sim 6000 \sim 3000
			6S	59932
		$\frac{1}{2}$, 5 mal $\frac{5}{2}$, $\frac{3}{2}$	8P	41222—41525 \sim 12000 \sim 7200
			6P	35123—35146 9838—10049
$\frac{1}{2}$, 6 mal $\frac{5}{2}$		(8D)	— 13219 7225 4554	
		6D	42300—42885	
$\frac{1}{2}$, 5 mal $\frac{5}{2}$, $\frac{7}{2}$		8F	\sim 7000 \sim 4000	
		6F		

Vergleichen wir hiermit das empirische Termschema¹⁾, so erkennen wir die Serie der 6S -Terme, der 6P -Terme und der 8F -Terme. Von 6P ist das erste Glied und wahrscheinlich ein zweites vorhanden; von 6D ist ebenfalls ein Glied vorhanden. Weiter ist eine Serie 6S und 8D sehr gut bekannt; sie gehören zu den Anordnungen $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$, 5 mal $\frac{5}{2}$ und $\frac{1}{2}$, 6 mal $\frac{5}{2}$, wo das letzte Elektron jetzt in einer höheren (und daher keiner anderen äquivalenten) Bahn läuft. Vorläufig ungedeutet sind die Terme 6P bei 24200 und 14800, die beiden 6D -Terme und der 6F -Term (für 5 mal $\frac{5}{2}$, $\frac{1}{2}, \frac{7}{2}$ liegt er zu tief). Sie könnten zum Teil zur Anordnung $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$, 5 mal $\frac{5}{2}, \frac{3}{2}$ gehören, die gerade 6P 6D 6F liefert.

6. Eisen. Die aus 6D und 4D des Fe^+ entstehenden Terme gibt Tabelle 16.

¹⁾ Am besten zu übersehen in der Fig. 145 bei A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 4. Auflage, S. 702. Braunschweig 1924. Da mir kein vollständiges Verzeichnis der Termwerte zur Verfügung stand, habe ich oben teilweise abgerundete Werte eingesetzt.

Tabelle 16.

Fe ⁺		Fe		
<i>k</i>	Term	<i>k</i>	Term	Term bei Laporte
$\frac{1}{2}$, 6 mal $\frac{5}{2}$	⁶ D	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$, 6 mal $\frac{5}{2}$	⁵ D	<i>d</i> ¹ (0—978)
		$\frac{1}{2}$, 7 mal $\frac{5}{2}$	⁵ \bar{P} ⁵ \bar{F}	\bar{p}^1 (175 550—17 927) \bar{f}^1 (6 928— 8 155)
$\frac{1}{2}$, 6 mal $\frac{5}{2}$	⁴ D	$\frac{1}{2}$, 7 mal $\frac{5}{2}$	³ \bar{F}	\bar{F}^1 (11 976—12 968)

Es sind dies die vier tiefsten der bekannten Terme¹⁾. An höheren Termen entstehen aus ⁶D ($\frac{1}{2}$, 6 mal $\frac{5}{2}$) die Terme ⁷P ⁷ \bar{D} ⁷F und ⁵P ⁵ \bar{D} ⁵F ($\frac{1}{2}$, 6 mal $\frac{5}{2}$, $\frac{3}{2}$). Aus ⁴D ($\frac{1}{2}$, 6 mal $\frac{5}{2}$) entstehen ⁵P ⁵ \bar{D} ⁵F und ³P ³ \bar{D} ³F. Solche Gruppen sind im Triplett-, Quintett und Septettsystem bekannt. Im Triplettssystem ist außerdem noch ein \bar{G} -Term, im Quintettsystem ein \bar{S} - und ein \bar{G} -, zwei P-, zwei \bar{D} - und ein F-Term vorhanden. Man kann sie entstanden erklären aus ⁴F ($\frac{1}{2}$, 6 mal $\frac{5}{2}$) und ⁴P ($\frac{1}{2}$, 7 mal $\frac{5}{2}$). Aus ⁴F entsteht ⁵ \bar{D} ⁵F ⁵ \bar{G} , ³ \bar{D} ³F ³ \bar{G} ; aus ⁴P entsteht ⁵ \bar{S} ⁵P ⁵ \bar{D} , ³ \bar{S} ³P ³ \bar{D} . Alle diese Terme gehören zur gleichen Anordnung $\frac{1}{2}$, 6 mal $\frac{5}{2}$, $\frac{3}{2}$. Dem entspricht die fast gleiche Aufspaltung der beobachteten ⁵P-Terme untereinander, der ⁵ \bar{D} - und ⁵F-Terme. Unerklärt bleibt dann noch ein (bei Laporte als zweifelhaft angegebener) ⁵P-Term.

Außerdem enthält das Termschema noch Terme, die wahrscheinlich höhere Serienglieder sind. So können wir δ als ⁷D ($\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$, 6 mal $\frac{5}{2}$); *d*² und *d*³ nach Gieseler und Grotrian²⁾ als ⁵D ($\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$, 6 mal $\frac{5}{2}$) und \bar{f}^2 als ⁵F ($\frac{1}{2}$, 7 mal $\frac{5}{2}$) deuten.

7. Kobalt. Aus den Termen ⁵F ⁵P ³F und ³P ($\frac{1}{2}$, 7 mal $\frac{5}{2}$) entstehen die Terme der Tabelle 17.

Von diesen acht tiefsten Termen sind die sechs in der letzten Spalte angegebenen bekannt³⁾. Die zwei noch bekannten F-Terme φ^1 und f^2 lassen sich zwanglos als höhere Serienglieder ⁶F und ⁴F deuten. Wir erhalten (nach einer Rydbergformel) als absoluten Termwert von ⁴F (Grundterm) etwa die Wellenzahl 70 000 ($n_{\text{eff}} = 1,25$). Alle anderen bekannten Terme sind Gruppen D \bar{F} G im Dublett-, Quartett- und Sextettsystem. Die tiefsten davon dürften die aus ⁵F ($\frac{1}{2}$, 7 mal $\frac{5}{2}$) entstehenden sein,

1) O. Laporte, l. c. Siehe auch die Fig. 144 bei A. Sommerfeld, Atom-
bau und Spektrallinien, 4. Auflage, S. 700.

2) H. Gieseler und W. Grotrian, ZS. f. Phys. **25**, 165, 1924.

3) M. A. Catalan und K. Bechert, l. c.

Tabelle 17.

Co ⁺		Co		
k	Term	k	Term	Term bei Catalan u. Bechert
$\frac{1}{2}$, 7 mal $\frac{5}{2}$	5F	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$, 7 mal $\frac{5}{2}$	4F	f^1 (0—1809)
		$\frac{1}{2}$, 8 mal $\frac{5}{2}$	4P 4F	p^2 (15 183—16 196) f^2 (3 482— 5 075)
$\frac{1}{2}$, 7 mal $\frac{5}{2}$	5P	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$, 7 mal $\frac{5}{2}$	4P	p^1 (13 795—14 399)
$\frac{1}{2}$, 7 mal $\frac{5}{2}$	3F	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$, 7 mal $\frac{5}{2}$	2F	F^1 (7442—8461)
		$\frac{1}{2}$, 8 mal $\frac{5}{2}$	2P 2F	
$\frac{1}{2}$, 7 mal $\frac{5}{2}$	3P	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$, 7 mal $\frac{5}{2}$	2P	$P^1?$ (16 471)

nämlich 6D ${}^6\bar{F}$ 6G , 4D ${}^4\bar{F}$ 4G . Wir erkennen darin $\delta^1 \bar{\varphi}^1 \gamma^1$ und $d^1 \bar{f}^1 g^1$. (Sie sind in der Figur bei Catalan und Bechert durch gestrichelte Linien verbunden.) Dann dürften die aus 3F ($\frac{1}{2}$, 7 mal $\frac{5}{2}$) entstehenden

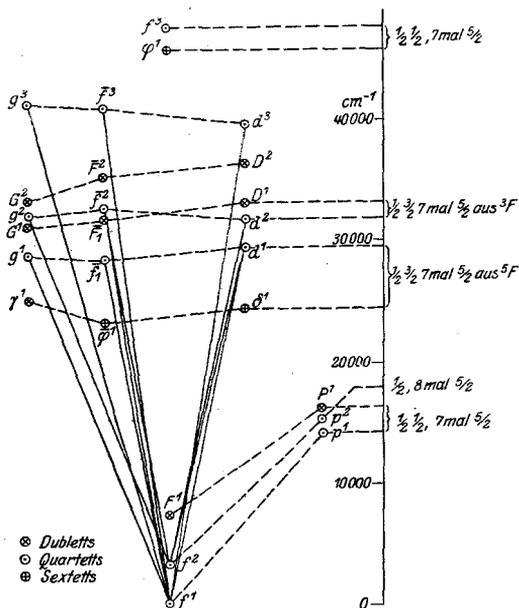


Fig. 3. Termschema des Co.

kommen, also 4D ${}^4\bar{F}$ 4G und 2D ${}^2\bar{F}$ 2G . Wir haben sie vielleicht in $d^2 \bar{f}^2 g^2$ und $D^1 \bar{F}^1 G^1$ vor uns. Für die Erklärung der nächsten beiden Gruppen müßte man eine andere Anordnung des Co⁺ heranziehen; es muß z. B. noch einen zweiten 3F -Term ($\frac{1}{2}$, 7 mal $\frac{5}{2}$) des Co⁺ geben, und der würde gerade die verlangten Terme liefern. Diese Deutung ist natürlich ziemlich unsicher.

Wir geben hier noch einmal das Termschema wieder, wie es Catalan

und Bechert angegeben haben, und schreiben die k -Werte der Elektronen hinzu.

8. Nickel. Die tiefsten Terme, die aus 4F , 4P und 2F ($\frac{1}{2}$, 8mal $\frac{5}{2}$) sowie aus ${}^2\bar{D}$ (9mal $\frac{5}{2}$) des Ni^+ entstehen, sind in Tabelle 18 zusammengestellt. 2P ($\frac{1}{2}$, 8mal $\frac{5}{2}$) und 4F ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, 7mal $\frac{5}{2}$) geben keine davon verschiedenen Terme.

Tabelle 18.

Ni^+		Ni		
k	Term	k	Term	Term bei Bechert und Sommer
$\frac{1}{2}$, 8mal $\frac{5}{2}$	4F	$\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, 8mal $\frac{5}{2}$	3F	f^1 (0—2216)
		$\frac{1}{2}$, 9mal $\frac{5}{2}$	${}^3\bar{D}$	\bar{d}^1 (204—1712)
$\frac{1}{2}$, 8mal $\frac{5}{2}$	2F	$\frac{1}{2}$, 9mal $\frac{5}{2}$	${}^1\bar{D}$	\bar{D}^1 (3409)
$\frac{1}{2}$, 8mal $\frac{5}{2}$	4P	$\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, 8mal $\frac{5}{2}$	3P	p^1 (16 709—17 117)
9mal $\frac{5}{2}$	${}^2\bar{D}$	10mal $\frac{5}{2}$	${}^1\bar{S}$	\bar{S}^1 (15 728)

Die angegebenen Terme sind empirisch festgestellt¹⁾. Außer diesen ist noch ein metastabiler Term \bar{D}^1 vorhanden, den wir nicht deuten können. Möglicherweise entsteht er aus einem anderen Term des Ni^+ . In der Gegend, wo die Terme der Anordnungen $\frac{1}{2}$, 8mal $\frac{5}{2}$, $\frac{3}{2}$ und 9mal $\frac{5}{2}$, $\frac{3}{2}$ zu erwarten sind, sind eine Anzahl Terme bekannt, die aber nicht zu einer sicheren Zuordnung ausreichen. In noch höherer Lage findet sich ein ${}^3\bar{D}$ - und ein ${}^1\bar{D}$ -Term (\bar{d}^2 und \bar{D}^3). Unter der Annahme, daß es höhere Serienglieder sind (zu \bar{d}^1 und \bar{D}^1), erhalten wir als absoluten Wert des tiefsten Terms etwa 62 000. In der gleichen Gegend liegen zwei 1F -Terme (F^1 und F^2). Sie können zu den Anordnungen $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, 8mal $\frac{5}{2}$ und $\frac{1}{2}$, 9mal $\frac{5}{2}$ gehören (das äußere Elektron ist jetzt keinem anderen äquivalent).

9. Kupfer. Wie wir oben zeigten, entspricht der Grundterm 2S des Cu-Spektrums der Anordnung $\frac{1}{2}$, 10mal $\frac{5}{2}$, während man bei Fortsetzung des bisherigen Schemas einen 2D -Term mit $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, 9mal $\frac{5}{2}$ erwarten sollte (reziprok zum Sc). Die in Serien geordneten Terme des alkali-

¹⁾ K. Bechert und A. L. Sommer, l. c. Die beiden Autoren haben mir freundlicherweise erlaubt, in die Arbeiten vor dem Erscheinen im Druck Einsicht zu nehmen.

ähnlichen Cu-Spektrums gehören zu den Anordnungen $10 \text{ mal } \frac{5}{2}, k$, wo k die Werte $\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2} \dots$ hat. Man wird aber auch die Terme zu erwarten haben, die entstehen, wenn zu $\frac{1}{2}$, $9 \text{ mal } \frac{5}{2}$ ein weiteres Elektron hinzutritt. Die tiefsten unter ihnen sind folgende (Tabelle 19):

Tabelle 19.

Cu ⁺		Cu	
k	Term	k	Term
$\frac{1}{2}$, 9 mal $\frac{5}{2}$	3D	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$, 9 mal $\frac{5}{2}$	2D
		$\frac{1}{2}$, 9 mal $\frac{5}{2}, \frac{3}{2}$	4P 2P $^4\bar{D}$ $^2\bar{D}$ 4F 2F

Wir erwarten also noch Dublett- und Quartetterme. 2D dürfte etwas oberhalb von 1^2S liegen und die übrigen angegebenen Terme etwas oberhalb von 2^2P . Bekannt sind einige Kombinationen mit einem Term x , der der Zeemanaufspaltung nach die eine Komponente eines D -Dubletts ist¹⁾. Er liegt an einer Stelle, wo man den 2D -Term erwarten könnte ($x = 49\,064$, $1s = 62\,306$). N. Bohr²⁾ gibt auch die andere Komponente eines 2D -Terms an.

Verhältnisse in den anderen großen Perioden. Ganz entsprechende Verhältnisse wie bei den Elementen von Sc bis Ni sind bei den Elementen von Y bis Pd und von La bis Pt zu erwarten, wo die Schale der 4_s - und 5_s -Elektronen ausgebaut wird. Wir haben oben schon das Mo-Spektrum erwähnt, das dem Cr-Spektrum sehr ähnlich ist. Weiter hat Sommer³⁾ im Rh-Spektrum einen 4F -Term als Grundterm festgestellt (wie im Co).

Sehr interessant wäre die Analyse des Spektrums einer seltenen Erde. Bei den Elementen Ce bis Cp findet nach der Annahme von Bohr die Anlagerung der 4_s -Elektronen ($k = \frac{5}{2}$) statt. Wir vermuten danach für die ersten Elemente der mit Cs beginnenden Periode die in Tabelle 20 angegebenen Anordnungen der äußeren Elektronen im Grundzustand. Die letzte Spalte der Tabelle 20 gibt die dazugehörigen Terme. Unter ihnen muß der Grundterm sein. Wenn die von Sc bis Ni erfüllten

¹⁾ F. Paschen und R. Götze, Seriengesetze der Linienspektren, Berlin 1922, S. 68.

²⁾ N. Bohr, Ann. d. Phys. **71**, 228, 1923.

³⁾ L. A. Sommer, l. c.

Regeln über die Lage der Terme auch hier gelten, ist der mit größtem l und größtem r der tiefste (er ist unterstrichen)¹⁾.

Tabelle 20.

	k	Tiefe Terme
55 Cs	$\frac{1}{2}$	2S
56 Ba	$\frac{1}{2} \frac{1}{2}$	1S
57 La	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{5}{2}$	2D
58 Ce	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{5}{2} \frac{7}{2}$	$^3P \ ^3\bar{D} \ ^3F \ ^3\bar{G} \ \underline{^3H} \ ^1P \ ^1\bar{D} \ ^1F \ ^1\bar{G} \ ^1H$
59 Pr	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{5}{2} \frac{7}{2} \frac{7}{2}$	$^4P \dots \ \underline{^4K} \ ^2\bar{S} \dots \ ^2M$

Wir hätten also schon beim Ce recht viele metastabile tiefe Terme zu erwarten, von denen vielleicht 3H der tiefste ist.

In der vorliegenden Arbeit sind die tieferen Terme in den Spektren einiger Elemente zu Quantenzahlen zugeordnet und damit bestimmten Elektronenanordnungen zugeschrieben. Die Zuordnung mag vielleicht bei dem einen oder anderen Term noch falsch sein. Im ganzen aber ist auch für die verwickelten Spektren der Zusammenhang hergestellt zwischen dem Bau des Spektrums und der Stellung des Elements im periodischen System. Die bisher scheinbar bestehenden Widersprüche zwischen den empirischen Spektren (insbesondere von Sc bis Ni) und ihrer Deutung im Sinne Bohrs sind damit beseitigt.

Herrn W. Heisenberg bin ich für das fördernde Interesse an dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

Göttingen, Institut für theoretische Physik.

¹⁾ Die Bezeichnungen $HJKLM$ entsprechen den Werten $l = \frac{11}{2} \frac{13}{2} \frac{15}{2} \frac{17}{2} \frac{19}{2}$. In einer folgenden Arbeit werden die Magnetisierungszahlen der Ionen der seltenen Erden untersucht. Sie geben eine Stütze für obige Annahme.