

Sitzungsberichte

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen
Abteilung

der

Bayerischen Akademie der Wissenschaften

zu München

1925. Heft I

Januar- bis Junisitzung

München 1925

Verlag der Bayerischen Akademie der Wissenschaften
in Kommission des G. Franz'schen Verlags (J. Roth)



Über spektrale Gesetzmässigkeiten bei den Atomen der Eisenreihe.

Von M. A. Catalán aus Madrid, z. Z. in München.

Vorgelegt von A. Sommerfeld in der Sitzung am 7. Februar 1925.

I. Eine Beziehung zwischen der ersten und zweiten Hälfte der Eisenreihe.

Es ist zum Teil seit langem, zum Teil durch neueste Untersuchungen bekannt, daß die Grundterme der Bogenspektren von Kalium bis Vanadium die folgenden sind:

19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 Va
<i>S</i>	<i>S</i>	<i>D</i>	<i>F</i>	<i>F</i>
2	1	2	3	4

Dabei bedeuten die unter den Symbolen *S* . . . *F* geschriebenen Zahlen die Multiplizität des Systems, dem der Grundterm angehört, z. B. 2 bei *S* „Dublettsystem“.

Gehen wir nun zur zweiten Hälfte derselben Reihe des periodischen Systems über, so stoßen wir auf die bemerkenswerte Tatsache, daß sich der Charakter der Grundterme, insofern er durch das Azimutalquantum gegeben ist, in derselben Reihenfolge wiederholt:

24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co ¹⁾	28 Ni ²⁾
<i>S</i>	<i>S</i>	<i>D</i>	<i>F</i>	<i>F</i>
7	6	5	4	3

¹⁾ Vgl. F. M. Walters, Washington Acad., Okt. 1924; M. Catalán und K. Bechert, Zeitschr. f. Phys. 1925.

²⁾ Vgl. den vorangehenden vorläufigen Bericht.

Dagegen wiederholt sich, wie man sieht, die Term-Multiplizität nicht; vielmehr haben wir hier den interessanten Gegensatz, daß die Multiplizität in der zweiten Halbreihe durchweg abnimmt, während sie in der ersten Halbreihe im allgemeinen zunimmt. Die Zahl 2, in die die zweite Reihe für 29 Cu übergeht, stimmt dabei mit der ersten Zahl 2 der ersten Reihe für 19 K überein.

Aber nicht nur der Grundterm, sondern auch das gesamte spektrale Verhalten der Elemente zeigt dieselbe periodische Wiederholung. Fig. 1 möge dies illustrieren. Die Analogie in der Größe der Terme, relativ zum Grundterm aufgetragen, ist unverkennbar: Wir haben z. B. große *F*- und *P*-Terme bei Ti und ebenso bei Co, und bei beiden keine großen *G*- und *D*-Terme. Allgemein

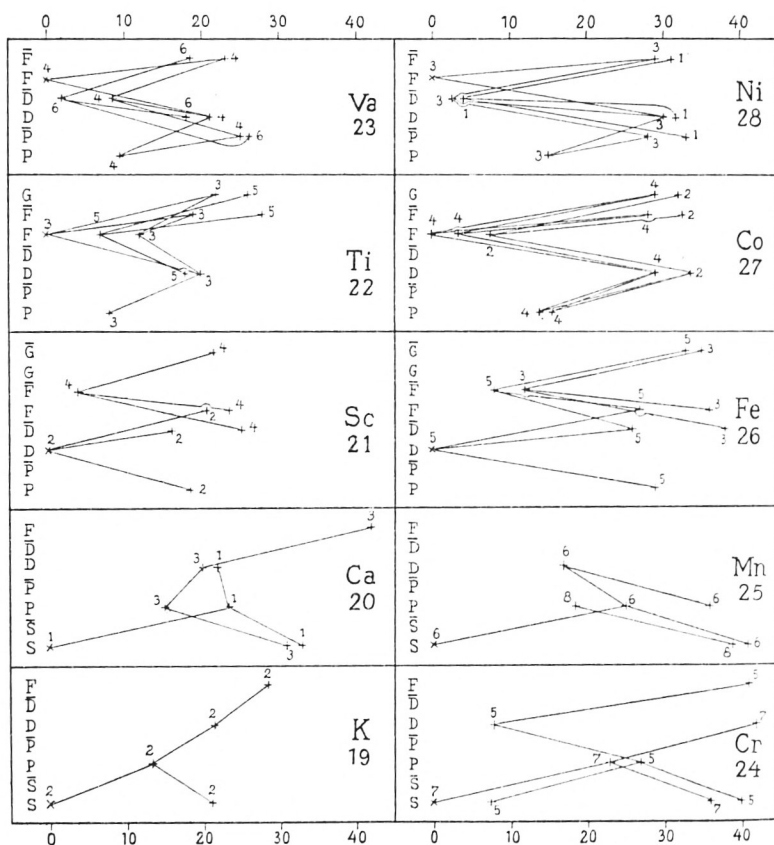


Fig. 1.

gesprochen zeigen die Schemata der rechten Spalte denselben zackenförmigen Verlauf wie die daneben stehenden Schemata der linken Spalte. Die angeschriebenen Zahlen bedeuten wieder das Termsystem, z. B. 3 „Triplettsystem“; diese Zahlen sind, wie bei den Grundtermen, rechts und links durchaus verschieden. Natürlich sind von den kleineren Termen (höheren Energieniveaus) nur einige, insbesondere die stärksten, ausgewählt und in der Figur eingezeichnet. Die Verbindungslinien der Punkte entsprechen wie üblich den Kombinationen der Terme; Interkombinationen zwischen den verschiedenen Termsystemen sind nicht eingetragen.

Auch in bezug auf das Vorkommen von Serien entsprechen sich die rechte und linke Hälfte: Bei den oberen 3 Elementen rechts und links sind zur Zeit keine Serien bekannt. Dagegen zeigen Cr und Mn Serien zum Teil von der gleichen Bauart wie K und Ca. Ebenso wie die letzteren sind die Serien im Septettssystem von Cr und im Oktettssystem von Mn durch einfache Bauart und geringe Termaufspaltung ausgezeichnet. Das Quintettssystem von Cr mit seinem auffallend großen *D*-Term andererseits weist nicht sowohl auf 19 *K* als vielmehr auf das analoge Vorkommen bei 29 Cu hin; das Sextettssystem von Mn wurde schon früher¹⁾ (1922) mit dem Singulettssystem der alkalischen Erden verglichen.

Im Falle von Sc ist die Lage der Quartett- gegen die Dublett-Terme quantitativ nicht bekannt; daß die Dublett-Terme die größeren sind, folgt aus dem Absorptionsspektrum.

Auch die Funkenspektren der Eisenreihe sind, teilweise wenigstens, zugänglich²⁾. Wir verzichten auf ihre Darstellung im Sinne der Fig. 1 und beschränken uns auf die Angabe der Grundterme:

19 Ca ⁺	20 Sc ⁺	21 Ti ⁺	22 Va ⁺	23 Cr ⁺
<i>S</i>	<i>D</i>	<i>F</i>	<i>F</i>	<i>D</i>
2	3	4	5	6
24 Mn ⁺	25 Fe ⁺	26 Co ⁺	27 Ni ⁺	28 Cu ⁺
<i>S</i>	<i>D</i>	<i>F?</i>	<i>F?</i>	<i>D?</i>
7	6	5?	4?	

¹⁾ M. A. Catalán, Phil. Trans. A. Vol. 223, 139 (1922).

²⁾ Ca⁺: E. Lorenser, Diss. Tübingen 1913. Mn⁺: M. A. Catalán, l. c. Sc⁺: M. A. Catalán, An. Soc. Esp. Vol. XXII, 497 (1924). Sc⁺, Ti⁺, V⁺, Cr⁺, Fe⁺: W. F. Meggers, C. C. Kiess, F. M. Walters jr., Journ. Opt. Soc. America. Vol. 9, 355 (1924).

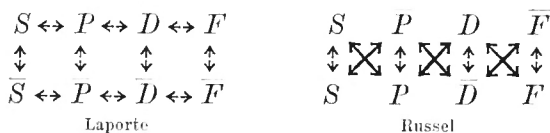
Wir sehen also auch hier, daß sich bei den beiden ersten Elementen der zweiten Hälfte der Termcharakter aus der ersten Hälfte wiederholt und gehen wohl nicht fehl, wenn wir für den Rest der zweiten Hälfte, wo Beobachtungen noch ausstehen, den Termcharakter aus der ersten Hälfte extrapolatorisch übertragen. Die Regelmäßigkeit in der Term-Multiplizität ist hier noch befriedigender als bei den Bogenspektren: Sie steigt in der ersten Hälfte schrittweise bis 6 an und fällt in der zweiten Hälfte von 7 aus ab, wobei wieder die letzten Zahlen unserer Tabelle extrapoliert sind.

Dieselben Verhältnisse wie in der Eisengruppe erwarten wir in der Palladiumgruppe. In der Tat ist nicht nur Rb, Sr, Y in spektraler Hinsicht analog zu K, Ca, Sc; sondern, wie schon früher (1923) betont, besteht eine volle Ähnlichkeit zwischen den Bogenspektren von Cr und Mo, sowie nach Meggers, Kiess und Walters zwischen denen von Ti und Zr, Va und Nb.

Es möge nicht unerwähnt bleiben, daß die hier konstatierte Aufteilung der Eisengruppe in $5 + 5$ Elemente im Widerspruch steht mit der Unterteilung in $4 + 6$ Elemente, die wir nach den Röntgenspektren und der daran anschließenden Stonerschen Systematik des periodischen Systems erwarten würden.

2. Die verhältnismässige Grösse heteromorpher Terme.

Das Auswahlprinzip für das Azimutalquantum k , wie es aus den einfacheren Spektren abstrahiert war, ist kürzlich von O. Laporte und G. N. Russel unabhängig voneinander erweitert worden für die Anwendung auf die komplizierteren Spektren. Der Unterschied beider Formulierungen wird veranschaulicht durch die folgenden Diagramme:



Laporte schreibt die gleichartigen (isomorphen) Terme je in eine Horizontalreihe; zwei Terme derselben Horizontalreihe kombinieren dann nach der gewöhnlichen Regel $\Delta k = \pm 1$, zwei Terme aus den beiden verschiedenen Horizontalreihen (hete-

romorphe Terme) dagegen nach der Regel $\Delta k = 0$. Russel andererseits verteilt die gleichartigen Terme alternierend auf die beiden Horizontalreihen und setzt als Auswahlregel fest: Jeder Term kombiniert nur mit den Termen der gegenüber liegenden Horizontalreihe, und zwar unter $\Delta k = 0, \pm 1$, im Funken auch $\Delta k = \pm 2$.

Die Figuren zeigen, daß beide Schreibweisen dieselben Kombinationen $PP, PD, \bar{P}\bar{D}$ etc. liefern. In bezug auf den Russelschen Zusatz $\Delta k = \pm 2$ möchten wir über Russel hinausgehend bemerken, daß zweifellos auch im Bogenspektrum Kombinationen mit $\Delta k = \pm 2$ vorkommen¹⁾; wir verweisen auf

Fe-Spektrum²⁾, $D^5 \bar{G}^3, D^5 \bar{G}^5, F^5 P^5,$

Co- „ ³⁾, $P^4 F^4, P^4 \bar{F}^2,$

Ni- „ ⁴⁾, $\bar{S}^1 D^3, \bar{P}^1 F^3, \bar{P}^1 F^5, P^3 F^1, P^3 F^3, \bar{P}^3 F^3, \bar{P}^3 F^5,$
 $\bar{D}^1 G^3, \bar{D}^1 G^5, \bar{D}^3 G^3, D^3 G^5.$

Wenn wir auf die Diagramme im oberen Teile von Fig. 1 zurückblicken, so können wir eine Bemerkung Laportes, die ursprünglich nur für das Fe-Spektrum gelten sollte, auf die ganze Eisengruppe ausdehnen: „In Bezug auf die Lage der Terme mit demselben k gleichen sich nicht — wie man zuerst glauben sollte — die entsprechenden gestrichenen und ungestrichenen Terme; vielmehr liegen die Terme $P, D, \bar{F}, G \dots$ in gleicher Weise besonders tief, während die einzelnen Terme vom Typus $S P D F G$ bedeutend höher und näher beieinander liegen.“ Man betrachte z. B. Vanadium: die Terme $P \bar{D} F$ (teils dem Sextett-, teils dem Quartettsystem angehörig) sind groß, die Terme $\bar{P} D \bar{F}$ klein.

Die Russelsche Schreibweise bringt den Vorteil mit sich, daß alle großen Terme in die eine, die kleinen in die andere Horizontalreihe zu stehen kommen. Aber wir müssen im Auge

1) Dies ist auch die jetzige Meinung von Herrn Laporte, wie wir aus einem Briefe desselben entnehmen.

2) Laporte, Zeitschr. f. Phys. 26, 1, 1924; vgl. die Multipletts Nr. 46 b, 46 a und 40. Abweichend von Laporte haben wir hier und im folgenden die Multiplizität des Termsystems durch obere Indices angedeutet.

3) Näheres in der eingangs genannten Note vom Verfasser und Herrn Bechert.

4) Vgl. die vorangehende Mitteilung.

behalten, daß trotzdem die in solcher Weise zusammengeordneten Terme physikalisch nicht zusammengehören. Z. B. sind bei Ca die Terme $p\bar{d}$. . . einerseits und p' , d' andererts aufgebaut auf verschiedenen Konfigurationen des Atomrumpfes, wie man nach G. Wentzel¹⁾ durch den Vergleich mit dem Funkenspektrum zeigen kann. Für die Alkalien würde eine Trennung der Terme in zwei Horizontalreihen sogar dazu führen, die Dublettreihe zu zerreißen, um sie alternierend beiden Reihen zuzuweisen.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Sommerfeld zu danken für wertvolle Ratschläge bei der Abfassung dieser Note.

München, den 6. Februar 1925.

Institut für theoretische Physik.

Zusatz während des Druckes.

Für das Funkenspektrum des Eisens haben Meggers, Kiess und Walters jr.²⁾ Multipllettbeispiele aus dem Quartett- und Sextettsystem veröffentlicht. Die Verfasser schließen aus ihren Ergebnissen, daß der D^6 -Term mit den Aufspaltungen 114,38; 194,98; 282,88; 384,80 wahrscheinlich das Grundniveau von Fe^+ darstellt. Es war von Interesse, festzustellen, ob die „raies ultimes“, deren Einordnung noch nicht bekannt war und die als oft benutzte Wellenlängen-Normalen besonders wichtig sind, nämlich λ 2382,04 und λ 2395,63 Å, ebenfalls zu einem Multipllett gehörten, das den eben erwähnten D^6 -Term als Kombinations-term enthielte. Dies ist tatsächlich der Fall: In der Nähe dieser „raies ultimes“ ließ sich eine Gruppe von weiteren Linien auffinden von etwas geringerer Intensität, aber ähnlichem Verhalten, die wir alle zu einem Multipllett folgendermaßen zusammenfassen³⁾:

¹⁾ Wentzel, Phys. ZS. 24, 104 (1923); 25, 182 (1924).

²⁾ Kiess, Meggers, Walters jr., Journ. Opt. Soc. Ann. Vol. 9, No. 4, p. 370 (1924).

³⁾ Das Multipllett bestätigt die Bemerkung von Meggers, Kiess und Walters (l. c., S. 373), daß „raies ultimes“ fast nie in Kombinationen zwischen Termen gleichen Azimutalquantums („terms of the same type“) erscheinen.

	D_1^6	114.43	D_2^6	194.87	D_3^6	282.85	D_4^6	384.87	D_5^6
F_6^6									8
146.83									*2382.039 II 41968.02
F_5^6							8		4
127.27							*2395.628 41729.98		2373.733 II 42114.85
F_4^6					6		6		ber.
97.56					2404.886 41569.36		2388.631 41852.21		
F_3^6			6		6		2		
66.60			2410.526 41472.10		2399.244 41666.92		2383.06 41950.0		
F_2^6	6		6		4				
38.50	2413.313 41424.21		2406.663 41588.65		2395.423 41733.57				
F_1^6	6		4						
	2411.071 41462.72		2304.435 41577.15						* „raies ultimes“

Es kann also wohl mit Recht der D^6 -Term (mit den hier angegebenen Aufspaltungen) als das tiefste Niveau des Fe^+ -Spektrums angesehen werden; die von uns S. 17 gezogenen Schlüsse erhalten dadurch eine starke Stütze, da nunmehr unsere Vermutung im Falle des Fe^+ sich vollständig bestätigt hat, sowohl was die azimutale Quantenzahl als was die Multiplizität angeht.

München, den 14. Februar 1925.

Institut für theoretische Physik.
