

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

Mathematisk-fysiske Meddelelser. **VII**, 12.

DIE STÄRKE DER
ANOMALEN DISPERSION IN NICHT
LEUCHTENDEM DAMPFE VON
THALLIUM UND CADMIUM

VON

W. KUHN

MIT 1 TAFEL



KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1926

Einleitung.

Unter den Dispersionserscheinungen versteht man seit langem diejenige Gruppe von Effekten, welche erhalten werden, wenn Atome oder Moleküle von Licht irgendwelcher Frequenz und Polarisationsart getroffen werden. Sie nehmen unter den Erscheinungen, in welchen das Verhalten von Atomen und Molekülen gegenüber äusseren Einflüssen zum Ausdrucke kommt, eine in mehrfacher Hinsicht interessante Stellung ein.

Auf der einen Seite lassen sie sich ja in engem Anschluss an die Begriffe der klassischen Theorie beschreiben, wenigstens für den Fall, dass die Frequenz des einfallenden Lichtes nicht gerade mit einer Absorptionsfrequenz des betroffenen Stoffes zusammenfällt; eine solche Beschreibbarkeit mittels klassischer Begriffe ist bei der Reaktion der Atome auf anders geartete Störungen, z. B. auf Stösse nicht oder oft nur in geringerem Masse vorhanden und es stimmt mit einer gewissen Sonderstellung der Dispersion überein, dass sich hier korrespondenzmässige Betrachtungen in besonders eingehendem und tief greifendem Masse haben durchführen lassen.

Auf der andern Seite besteht aber eben der besonders wichtige Fall, wo die Frequenz der störenden Wellen mit einer der Absorptionsfrequenzen des Systems zusammenfällt, ein Fall, für den eine Beschreibung der eintretenden Vorgänge mittels klassischer Begriffe bisher nicht möglich

gewesen ist, wenn auch ein Parallelismus zwischen den klassisch zu erwartenden und den in Wirklichkeit eintretenden Erscheinungen nicht zu verkennen ist. Es ist nun auch gerade dieser Parallelismus, welcher, in quantitativer Weise gefasst, ein Hilfsmittel bietet, um aus den übersichtlichen und verhältnismässig leicht messbaren Dispersionserscheinungen in der Umgebung von Spektrallinien auf die Grössen zu schliessen, durch welche die Intensität der Spektrallinien nach der Sprache der Quantentheorie zu definieren wäre. Es scheint in der Tat möglich zu sein, das ganze Verhalten einer Spektrallinie, was deren Intensität in Absorption sowohl wie in Emission betrifft, durch Angabe einer einzigen Konstanten, welche auch für die Dispersion charakteristisch ist, zu kennzeichnen.

Es ist nun klar, dass die somit messbare absolute und relative Intensität der verschiedenen Spektrallinien in hohem Masse durch die Eigenschaften der stationären Zustände der Atome bedingt sein muss und dass darum umgekehrt die Kenntnis der Linienintensitäten Rückschlüsse auf die Art der stationären Zustände gestatten wird. Wenn es auch gegenwärtig nicht ganz klar ist, in welcher Weise solche Schlüsse gezogen werden sollen, indem das Korrespondenzprinzip in diesem Falle nur recht qualitative Gesichtspunkte zu geben vermag, so ist es vielleicht gerade angesichts der Wichtigkeit des vorliegenden Problems wünschenswert, derartige, etwa vorhandene Gesichtspunkte an Hand von Versuchen zu erhärten oder aber durch neue zu ersetzen.

Der spezielle Zweck der vorliegenden Untersuchung wird eine Bestimmung der absoluten und relativen Intensität einiger Linien von *Tl* und *Cd* sein, und zwar ist als Methode für die Intensitätsmessung eine Bestimmung der

anomalen magnetischen Rotationsdispersion in der Nähe der Absorptionslinien der nicht leuchtenden Dämpfe dieser Metalle verwendet worden. Ueber die Hauptresultate ist bereits in zwei kürzlich erschienenen Mitteilungen berichtet worden.¹

In einem ersten Abschnitt soll eine kurze Darstellung der einfachen Voraussetzungen vorausgeschickt werden, welche der Benutzung dieser Methode zu Grunde liegen, d. h. es soll der Zusammenhang zwischen der magnetischen Rotationsdispersion und der gewöhnlichen Dispersion des Brechungsindex dargestellt werden. Ein solcher Zusammenhang ist schon vor vielen Jahren von W. Voigt angegeben und von diesem unter anderem in seinem Buche über Elektro- und Magneto-optik dargestellt worden. Bis zu einem gewissen Grade würde es genügen, hier die von Voigt gefundenen Formeln anzugeben und mit Bezug auf ihre Entstehung und Interpretation auf jene Arbeiten hinzuweisen. Es sind aber, insbesondere in Bezug auf die Aufspaltungs- und Intensitätsverhältnisse beim anomalen Zeemaneffekt in neuerer Zeit gewisse Fortschritte erzielt worden und dies bringt es mit sich, dass auch der Zusammenhang zwischen Dispersion und Magnetorotation in einigen Beziehungen etwas weiter entwickelt werden kann. Gleichzeitig wird sich dabei auch Gelegenheit bieten, über den Zusammenhang der Dispersion mit der Absorption der Spektrallinien, über den oben bereits andeutungsweise Bemerkungen gemacht wurden, das Notwendigste hinzuzufügen.

Da über das in Frage stehende Gebiet auch eine bereits ziemlich ausgedehnte Literatur vorhanden ist, so erschien es zweckmässig, auf die bisher erzielten Resultate in einem

¹ W. KUHN, Naturwissenschaften 13. 725 (1925); 14. 48 (1926).

besonderen Abschnitte einzutreten und diese Resultate, auf die selben Einheiten umgerechnet, neben einander zu stellen und zu diskutieren.

Es wird darauf in den folgenden Abschnitten auf die genaue experimentelle Anordnung für die Messung der Magnetorotation und dann auf die Angabe und Diskussion der ausgeführten Versuche und deren Resultate eingegangen werden.

ERSTER ABSCHNITT

Zusammenhang zwischen Dispersion (Absorption) und Magnetorotation.

Es ist bekannt, dass die Dispersion in einem homogenen Medium im Allgemeinen dargestellt werden kann¹ durch:

$$n^2 - 1 = \frac{N e^2}{\pi m} \sum_k \frac{f_k}{\nu_k^2 + i \nu \nu_k' - \nu^2}. \quad (1)$$

Hierbei ist n der Brechungsindex, N die Anzahl von Atomen pro Volumeneinheit, e die Ladung, m die Masse

¹ Man sucht die Interpretation dieser Beziehung sowohl in der klassischen Theorie wie in der Quantentheorie durch die Vorstellung zu geben, dass die Atome unter Einwirkung des Lichtes Schwingungen ausführen, welche zu einer Emission von sekundären Kugelwellen Anlass geben. Zuzufolge einer Arbeit von H. A. KRAMERS und W. HEISENBERG, in welcher eine Untersuchung der von monochromatischem Licht an einem bedingt periodischen System von mehreren Freiheitsgraden bewirkten Störungen und eine quantentheoretische Transskription der erhaltenen Beziehungen gegeben wurde, ist die Darstellbarkeit der Dispersion durch (1) eigentlich als ein Spezialfall zu betrachten, indem das im Atom induzierte Streumoment im Allgemeinen nicht die selbe Richtung wie der elektrische Vektor des einfallenden Lichtes zu haben braucht. Dieser letztere Fall ist aber für die Gültigkeit von (1) gerade wesentlich; er dürfte jedoch, zumal in Gasen, wo für die geradlinige Lichtfortpflanzung nicht die einzelnen atomaren Streumomente, sondern die Vektorsumme einer grossen Anzahl von solchen massgebend ist, sehr wohl erfüllt sein.

eines Elektrons, ν_k die Frequenz der verschiedenen Absorptionslinien, f_k eine für die Stärke der Dispersion charakteristische Konstante; ν'_k ist die Halbwertsbreite der Linie.

Formel (1) ist nur gültig, solange $n^2 - 1 \ll 1$ bleibt. Wenn dieses nicht der Fall ist, so ist die linke Seite durch einen anderen Ausdruck, nach der Theorie von Lorenz-Lorentz etwa durch $3 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$ zu ersetzen. Der Zweck der vorliegenden Versuche ist nun zwar, die Dispersion bis in möglichst grosse Nähe der Absorptionsfrequenz hin zu verfolgen, d. h. in Gebiete, wo der Nenner in (1) recht klein, der Wert von $n^2 - 1$ also möglichst gross wird. Da indessen die Absorption, insbesondere bei höheren Dampfdrucken, infolge der Verbreiterung der Linie schon merklich ausserhalb der eigentlichen Linie beginnt, konnte, z. B. im Falle der *Tl*-Linie $2p_2 - 2s$ bei einem Drucke von 10 mm *Hg* und einer Temperatur von 1000° C. im höchsten Falle bis auf 1 Å an die Linie heran gemessen werden, sodass sich durch Einsetzen der verschiedenen Bestimmungsstücke in (1) für $n^2 - 1$ ein Höchstwert von ca. 10^{-3} ergibt. Da für die anderen untersuchten Linien die Verhältnisse ganz ähnlich liegen, genügt es also hier, den weiteren Entwicklungen die Formel (1) zu Grunde zu legen.

In der Umgebung einer isoliert liegenden Linie, d. h., wenn ν nicht stark von einem bestimmten ν_k , sehr stark dagegen von allen übrigen Eigenfrequenzen des Systems abweicht, kann im Weiteren die Summation auf die Linie k , bezw. auf deren Komponenten beschränkt und die Grösse $\nu_k^2 - \nu^2$ im Nenner von (1) durch $2\nu(\nu_k - \nu) = 2\nu\delta$ ersetzt werden, womit (1) übergeht in

$$n^2 - 1 = \frac{N f_k e^2}{\pi m \nu} \frac{1}{2(\nu_k - \nu) + i\nu'_k}. \quad (2)$$

Auch diese Formel kann in dem Gebiete, auf welches unsere Messungen sich beziehen, noch vereinfacht werden, da der Imaginärteil im Nenner rechts vernachlässigbar ist:

Wenn man nämlich den Absorptionskoeffizienten ϵ_ν dadurch definiert, dass ein Strahl von der Intensität J_0 beim Durchgang durch eine Schicht von der Dicke x auf die Intensität $J = J_0 e^{-\epsilon_\nu x}$ abgeschwächt werden soll, so ist ϵ_ν proportional dem imaginären Teil ($-i\kappa$) des Brechungsindex, indem in der eben benutzten Näherung

$$\epsilon_\nu = \frac{4\pi\nu\kappa}{c} = \frac{2Nf_k e^2}{m \cdot c} \frac{\nu'_k}{4(\nu_k - \nu)^2 + \nu_k'^2} \quad (2a)$$

ist, ein Ausdruck, aus dem die Bedeutung von ν'_k als Halbwertsbreite der Linie unmittelbar ersichtlich ist.¹ Die Richtigkeit dieser Beziehung, welche den Verlauf der Absorption innerhalb des Gebietes wahrer Absorption festlegt, ist wiederholt geprüft und in ungefährer Uebereinstimmung mit der Erfahrung befunden worden. Die Schätzung der Absorption (ϵ_ν) an irgend einer Stelle z. B. die Bestimmung des Randes der Absorptionslinie gestattet darum, wenn die Grösse von Nf_k bekannt ist, einen ungefähren Wert für die Halbwertsbreite ν'_k der Linie zu finden. Dieser Wert soll später bei Diskussion der Versuchsergebnisse gelegentlich erwähnt werden.

¹ Für die spätere Anwendung auf die Besprechung einiger in der Literatur beschriebener Versuche, sollen noch drei weitere Formeln angegeben werden, welche direkt aus 2a herauszulesen sind:

$$z_{\text{maximum}} = \frac{Nf_k e^2}{2\pi m} \frac{1}{\nu_k \nu'_k} \quad \text{oder} \quad Nf_k = \frac{2\pi m}{e^2} \nu_k z_{\text{max}} \nu'_k \quad (2b)$$

$$\int z d\nu = \frac{Nf_k e^2}{4\nu_k m} \quad \text{oder} \quad Nf_k = \nu_k \frac{4m}{e^2} \int z d\nu \quad (2c)$$

$$z_{\text{max}} \cdot \nu'_k = \frac{2}{\pi} \int z d\nu \quad (2d)$$

Bei Einsetzung der in der besprochenen Weise bestimmten Werte von ν'_k in die Dispersionsformel (2) zeigt es sich dann, wie übrigens leicht verständlich, dass selbst die kleinsten Werte von $\nu_k - \nu$, für welche noch Beobachtungen gemacht werden konnten, noch gross gegenüber ν'_k sind. In dem ganzen Gebiete, in der Nähe einer Absorptionslinie, in welchem sich Dispersionsmessungen bei der in unserem Falle vorliegenden Versuchsanordnung noch durchführen liessen, ist also der Brechungsindex wesentlich reell und ist dargestellt durch:

$$n = 1 + \frac{N f_k e^2}{4 \pi m \nu} \frac{1}{\delta}. \quad (3)$$

Voigt hat gezeigt, wie aus den Dispersionsformeln (1) bis (3) für den Fall der Anwesenheit eines Magnetfeldes sofort die Drehung der Polarisationssebene hervorgeht für einen Lichtstrahl, der sich parallel zu den Kraftlinien fortpflanzt. Man hat hierbei nur zu bedenken, dass die Frequenzen des Systems gegenüber rechts- und links zirkularem Lichte etwas von einander verschieden sein werden (Zeemaneffekt); es hat dies ja zur Folge, dass auch die Grösse der Brechungsindizes für rechts und links zirkuläres Licht verschieden ausfällt, was nach Fresnel eine Drehung der Polarisationssebene bewirkt.

Wenn wir nun wirklich den Brechungsindex für rechts zirkuläres Licht, das sich parallel zu den Kraftlinien eines Magnetfeldes von der Stärke H fortpflanzt, quantitativ angeben wollen, so haben wir im Allgemeinen zu beachten, dass an Stelle der ungestörten Linie mit der Frequenz ν_k und der Stärke f_k die verschiedenen rechts zirkulären Zeeman-komponenten mit den Intensitäten $f_k \beta_s$ und den Frequenzen $\nu_k + \alpha \alpha_s$ treten werden; dabei soll der Index s sich auf die verschiedenen Komponenten beziehen, deren Gesamtzahl gleich

z sein soll, und die normale Zeemanaufspaltung soll durch α , der Aufspaltungsfaktor der s 'ten Komponente durch α_s bezeichnet werden. Die Dispersion für rechts zirkulares Licht ergibt sich dann sofort aus (3) zu:

$$n_- - 1 = \frac{Nf_k e^2}{4\pi m\nu} \sum_{s=1}^z \frac{\beta_s}{\nu_k + \alpha\alpha_s - \nu} = \frac{Nf_k e^2}{4\pi m\nu} \sum_s \frac{\beta_s}{\delta + \alpha\alpha_s} \quad (4)$$

wobei die normale Zeemanaufspaltung α viel kleiner als ν_k angenommen und wo $\nu_k - \nu$ der Frequenzunterschied zwischen ν und der ungestörten Linie wieder gleich δ gesetzt ist.

Der Zusammenhang der β_s mit der Intensität der Zeemankomponenten wird sofort klar, wenn man das besonders von Heisenberg in weiterem Masse verwendete Postulat der spektroskopischen Stabilität einer Linie auf die Dispersion des betrachteten Lichtstrahls anwendet. Darnach muss nämlich die Dispersion in einigem Abstände von der Linie für schwache magnetische Felder ($\alpha \ll \delta$) merklich denselben Betrag erhalten wie die Dispersion bei Abwesenheit des Feldes. Der Vergleich von (3) und (4) ergibt dann sofort, dass die β_s -Werte für die einzelnen Zeemankomponenten so zu normieren sind, dass $\sum_s \beta_s = 1$ wird. β_s bezeichnet darum die relative Intensität der s -ten (rechts-) Zirkularkomponente zur Gesamtintensität aller (rechts-) Zirkularkomponenten.

Die Dispersion für links zirkulares Licht ergibt sich analog zu (4).

$$n_+ - 1 = \frac{Nf_k e^2}{4\pi m\nu} \sum_s \frac{\beta_s}{\delta - \alpha\alpha_s}$$

Der Winkel φ , um den die Polarisationssebene pro durchlaufene Längeneinheit in positiver Richtung (entgegen dem

Sinne des Uhrzeigers gedreht wird, bestimmt sich schliesslich aus n_+ und n_- durch die Beziehung:

$$\begin{aligned} \varphi &= \frac{\pi\nu}{c}(n_- - n_+) = \frac{Nf_k e^2}{4mc} \sum_s \left(\frac{\beta_s}{\delta + \alpha\alpha_s} - \frac{\beta_s}{\delta - \alpha\alpha_s} \right) = \\ &= -\frac{Nf_k e^2 \alpha}{2mc} \sum_s \frac{\alpha_s \beta_s}{\delta^2 - \alpha^2 \alpha_s^2}. \end{aligned} \quad (5)$$

Die normale Zeemanaufspaltung ist gegeben durch $\alpha = \frac{He}{4\pi mc}$; sie entsprach bei der von uns benutzten Feldstärke und für die Gegend von 4000 Å einem Unterschied in Wellenlängen von 0,04 Å. Da δ wie bereits erwähnt bei den z. B. auf die *Tl*-Linie 3776 bezüglichen Messungen immer einer Wellenlängendifferenz von mindestens 1 Å entsprach, kann weiterhin $\alpha_s^2 \alpha^2$ in (5) gegenüber δ^2 vernachlässigt werden, so dass man schliesslich für den Drehwinkel pro Längeneinheit erhält:

$$\varphi = -\frac{Nf_k He^3}{8\pi m^2 c^2 \delta^2} \sum_s \alpha_s \beta_s. \quad (6)$$

Im Falle des normalen Zeemaneffekts beschränkt sich $\sum_s \alpha_s \beta_s$ auf ein einziges Glied, für welches $\alpha = \beta = 1$ ist. (5) und (6) gehen dann in Formeln über, welche schon von Voigt gegeben worden sind. Für die magnetische Drehung im Falle des anomalen Zeemaneffekts hat Voigt ebenfalls Formeln entwickelt, indem er Kopplungskräfte zwischen den streuenden Elektronen annahm. Bei geeigneter Wahl dieser Kräfte werden sie selbstverständlich das selbe Ergebnis liefern wie die eben gegebenen, vielleicht etwas übersichtlicheren Formeln (5) und (6).

Eine analoge Betrachtung wie die eben angedeutete würde sich natürlich ergeben, wenn die von (1) zu (3) führenden Vereinfachungen nicht gestattet wären. Die aus

(1) sich für den Fall einer isoliert liegenden Linie ergebende Drehung pro Längeneinheit wäre z. B.

$$\varphi = \frac{Nf_k e^2 \nu}{2mc} \sum_s \beta_s \left[\frac{(\nu_k + \alpha_s)^2 - \nu^2}{((\nu_k + \alpha_s)^2 - \nu^2)^2 + \nu_s'^2 \nu^2} - \frac{(\nu_k - \alpha_s)^2 - \nu^2}{((\nu_k - \alpha_s)^2 - \nu^2)^2 - \nu_s'^2 \nu^2} \right].$$

Eine praktische Anwendung der letzteren Formel dürfte allerdings nicht leicht zu finden sein, indem es schwierig ist, einen Fall zu realisieren, wo der Brechungsindex komplex ist in der Weise, dass der Imaginärteil von gleicher Grössenordnung wird wie der Realteil, und wo der letztere trotzdem noch gemessen werden kann; und wenn ein solcher Fall sich dennoch etwa durch künstliche Verbreiterung der Linie (hoher Druck) realisieren liesse, so wäre die Gültigkeit dieser Beziehung fraglich, indem dann die Halbwertsbreite ν' so viel grösser als die natürliche Halbwertsbreite, das heisst als die Halbwertsbreite in verdünnten Dämpfen sein würde, dass die ursprüngliche physikalische Bedeutung von ν' als Mass der Dämpfung der schwingenden Atome wahrscheinlich nicht mehr existieren würde.

$\sum_s \alpha_s \beta_s$ in (6) gibt an, wie viel mal grösser die beobachtete magnetische Drehung in der Nähe einer Spektrallinie mit anomalem Zeemaneffekt (charakterisiert durch die Aufspaltungen α_s und die relativen Intensitäten β_s der zirkularen Komponenten) sein wird als die magnetische Drehung in der Umgebung einer Linie von der selben Stärke aber normalem Zeemaneffekt. Da man jetzt die Aufspaltungen und die relativen Intensitäten der Zeemankomponenten für alle normalen Multipletts genau kennt, lassen sich die $\sum_s \alpha_s \beta_s$ für alle diese Linien angeben, bezw. die Werte von α_s und β_s in (5) einsetzen. Eine Uebersicht über solche

Werte von im Folgenden uns interessierenden Linien ist in der nachstehenden Zusammenstellung gegeben.

Bei Kombinationen zwischen den Termen eines Dublett-spektrums (Fall des Tl) ergibt sich:

$$\begin{array}{lcl}
 p_2 - s & \alpha; \beta = \frac{4}{3}; 1 & \sum \alpha_s \beta_s = \frac{4}{3} \\
 p_2 - d_2 & \frac{13}{15}; \frac{3}{4}, \frac{11}{15}; \frac{1}{4} & \frac{5}{6} \\
 p_1 - s & \frac{3}{3}; \frac{3}{4}, \frac{5}{3}; \frac{1}{4} & \frac{7}{6} \\
 p_1 - d_1 & \frac{15}{15}; \frac{10}{20}, \frac{17}{15}; \frac{6}{20}, \frac{19}{15}; \frac{3}{20}, \frac{21}{15}, \frac{1}{20} & \frac{11}{10} \\
 p_1 - d_2 & \frac{24}{15}; \frac{3}{10}, \frac{16}{14}; \frac{4}{10}, \frac{8}{15}; \frac{3}{10} & \frac{16}{15}
 \end{array}$$

Bei Kombinationen zwischen Singuletttermen, bzw. Singuletttermen mit Triplett-termen (Fall des Cd):

$$\begin{array}{lcl}
 S - P & \alpha; \beta = 1; 1 & \sum \alpha_s \beta_s = 1 \\
 S - p_2 & \frac{3}{2}; 1 & \frac{3}{2}
 \end{array}$$

Man kann nun, um $\sum \alpha_s \beta_s$ zu bilden, auch die Landé'schen Formeln für die Aufspaltung und die von KRONIG, GOUDSMIT und HÖNL gegebenen Formeln¹ für die Intensitäten benutzen und erhält dann für $\sum \alpha_s \beta_s$ Ausdrücke, welche Beziehungen nur zwischen den Quantenzahlen J_1, K_1, R_1 und J_2, K_2, R_2 des Anfangs- und des Endzustandes des der Linie entsprechenden Ueberganges darstellen, sodass also das spezielle Bild des Zeemaneffektes der Linie nicht erst überlegt zu werden braucht. Die Formeln lauten beispielsweise für den Fall, dass

¹ S. GOUDSMIT u. R. DE L. KRONIG, Naturw. 13. 90, 1925; Versl. Akad. Amsterdam 34, 278, 1925. H. HÖNL, Zs. f. Phys. 31. 340, 1925.

$$J_2 = J_1 \quad \sum \alpha_s \beta_s = \frac{1}{2} (g_1 + g_2) \quad (7)$$

$$J_2 = J_1 + 1; K_2 = K_1 + 1 \quad \sum \alpha_s \beta_s = g_2 - \frac{1}{2} (g_1 - g_2) (J_1 - \frac{1}{2}) \quad (8)$$

$$J_2 = J_1 - 1; K_2 = K_1 + 1 \quad \sum \alpha_s \beta_s = g_2 + \frac{1}{2} (g_1 - g_2) (J_1 + \frac{1}{2}) \quad (9)$$

g_1 und g_2 sind dabei die auf Anfangs- und Endzustand bezüglichen Landé'schen g -Werte, gegeben durch:

$$g_i = 1 + \frac{J_i^2 - \frac{1}{4} + R_i^2 - K_i^2}{2(J_i^2 - \frac{1}{4})}.$$

Die Summenwerte in (7) und (8) nähern sich für den Fall grosser Quantenzahlen J und K immer mehr der Einheit, während die Summe in (9) für diesen Fall dem Werte 2 zustrebt; die zu (9) führende Kombination $J_2 = J_1 - 1$; $K_2 = K_1 + 1$ verschwindet indessen nach den für die Multipletts geltenden Intensitätsregeln für den Fall hoher Quantenzahlen gegenüber den anderen Kombinationen wie $\frac{1}{J^4}$, sodass also die beobachtbare magnetische Drehung in den Fällen, wo die Linie nicht überhaupt korrespondenzmässig verschwindet, bei hohen Quantenzahlen gleich der im Falle eines normalen Zeemaneffektes zu erwartenden Drehung wird.

Da die Formel (6) für die magnetische Drehung der Polarisationsenebene aus der Formel (3) ganz einfach durch Anwendung dieser letzteren auf die Zeemankomponenten der Linie entstanden ist, kann eine Messung des Drehwinkels bei bekannter magnetischer Feldstärke als vollständig äquivalent mit einer direkten Messung des Brechungsindex betrachtet werden. Währenddem eine Messung des Brechungsindex oft sehr umständlich ist, wenn sie genaue Werte liefern soll, lässt sich die Messung der magnetischen Drehung auch bei Stoffen, die erst bei hohen Temperaturen zur Verdampfung gebracht werden können, verhältnismässig einfach und mit hinreichender Genauigkeit durchführen.

Bevor auf die Besprechung der Literatur und auf die Beschreibung der experimentellen Anordnung eingegangen wird, soll noch kurz einiges über die Bedeutung der Grösse f_k , auf deren Bestimmung die Versuche hinauslaufen, beigefügt werden. f_k würde für ein isotrop elastisch gebundenes, mit der Eigenfrequenz ν_k schwingendes Elektron gleich 1 sein und gibt somit im allgemeinen Falle an, wie viel mal grösser die dispergierende Wirkung eines Atomes in der Nähe der Frequenz ν_k ist als die dispergierende Wirkung eines elastisch mit jener Frequenz gebundenen Elektrons. Mit anderen Grössen, durch welche die Intensität von Spektrallinien ebenfalls charakterisiert werden kann, steht es nach den Ansätzen, die zuerst von LADENBURG¹ gemacht wurden, in der folgenden Beziehung:

Mit dem Integral des Absorptionskoeffizienten ϵ_ν über den Bereich der wahren Absorption ist f_k verknüpft durch:

$$\int \epsilon_\nu d\nu = N f_k \frac{\pi e^2}{mc}.$$

Durch Vergleich dieses (Ladenburg'schen) Ansatzes mit den Beziehungen 2a bis 2d, welche auch unter den Voraussetzungen der klassischen Dispersionstheorie gewonnen werden können, sieht man, dass die Verknüpfung der dispergierenden mit der absorbierenden Tätigkeit eines Atoms in der Quantentheorie das selbe Ergebnis liefern soll wie in der klassischen Theorie. Es stellt dies die Grundannahme dar, aus welcher dann die übrigen Beziehungen des f_k mit quantentheoretischen Grössen durch einfache Ueberlegungen in unzweideutiger Weise erhalten werden. Wenn so z. B. die Uebergangswahrscheinlichkeit B_0^k nach EINSTEIN² dadurch definiert wird, dass von N Atomen im Zustande 0 bei Bestrah-

¹ R. LADENBURG, ZS. f. Phys. 4. 451, 1921; R. LADENBURG u. F. REICHE, Naturw. 11, 584, 1923.

² EINSTEIN, Phys. ZS. 18, 121, (1917).

lung mit Licht von der Frequenz ν_k und der spezifischen Strahlungsdichte u_{ν_k} pro Zeiteinheit $N \cdot B_0^k \cdot u_{\nu_k}$ Atome unter Absorption der Energiemenge $h\nu_k$ nach dem Zustande k übergeführt werden, so folgt durch Vergleich der absorbierten Energien sofort

$$B_0^k = f_k \cdot \frac{\pi e^2}{m h \nu_k}. \quad (7)$$

Die Beziehungen des f_k mit der Grösse B_0^k , der induzierten Uebergangswahrscheinlichkeit oben—unten, sowie mit A_k^0 , der spontanen Uebergangswahrscheinlichkeit oben—unten ergeben sich hieraus sofort durch die bekannten Relationen $g_0 B_0^k = g_k B_k^0$ bzw. $A_k^0 = \frac{g_0}{g_k} B_0^k \frac{8\pi h \nu^3}{c^3}$ (g_0 und g_k bezeichnen die statistischen Gewichte der Zustände 0 und k). Die Lebensdauer τ_k im Zustande k ist schliesslich mit A_k^0 verknüpft durch $\tau_k = \frac{1}{A_k^0}$ sodass man hat:

$$\tau_k = \frac{g_k}{g_0} \frac{m c^3}{8\pi^2 e^2 \nu_k^2} \frac{1}{f_k} = \frac{g_k}{g_0} \frac{c^2}{8\pi \nu_k^2} \int \epsilon_\nu d\nu.$$

Es ist noch darauf hinzuweisen, dass von manchen Autoren auch $\frac{f_k}{3}$ statt f_k zur Definition der Stärke der Linien verwendet wird.

ZWEITER ABSCHNITT

Ueber Resultate von älteren Untersuchungen.

Es soll im Folgenden eine Zusammenstellung gegeben werden über Resultate von wichtigeren Untersuchungen, die bisher angestellt worden sind, um das Verhalten verschiedener gasförmiger Stoffe in Bezug auf die anomale Dispersion und auf deren Zusammenhang mit der Absorption und Emission zu charakterisieren. Um einen Vergleich der verschiedenen Angaben zu ermöglichen, sind die Versuchsergebnisse, insofern sie sich durch Zahlen darstellen

lassen, auf dieselben Einheiten umgerechnet und in Tabellen zusammengestellt. In vielen Fällen sind auch die Ergebnisse auf Grund der von den jeweiligen Autoren angegebenen Versuchsdaten mit Hilfe von späteren Bestimmungen von Dampfdrucken und dergl. ergänzt oder verbessert. Da auch in den verschiedenen Arbeiten oft Gesichtspunkte wahrgenommen wurden, die sich nicht leicht in ein und derselben Zahlentabelle zum Ausdrucke bringen lassen, so sollen teils ergänzende, teils kritische Ausführungen in dem nachfolgenden Texte beigelegt werden.

Die in den Tabellen aufgeführten Grössen beziehen sich sämtlich auf die Dispersionsformel (1), die ja für den Fall einer einzelnen Linie lautet:

$$n^2 - 1 = \frac{N f_k e^2}{\pi m} \frac{1}{\nu_k^2 - \nu^2 + i \nu_k \nu}$$

Speziell ist auch hervorzuheben, dass die Halbwertsbreite der Linien in Schw./sec. und nicht wie in den meisten der besprochenen Arbeiten in Kreisfrequenzen oder irgend welchen anderen Einheiten angegeben sind.

Tabelle 1 enthält eine Zusammenstellung über solche Beobachtungen über Dispersion und Magnetorotation an Na, bei welchen im Allgemeinen dem ersten Dublett der Hauptserie die grösste Aufmerksamkeit zugewendet wurde. Dabei findet sich in der dritten Kolonne eine Angabe über den Bereich, auf den die Messungen Bezug haben. Für die Dispersionsmessungen sind dies die Extremwellenlängen, für die der Brechungsindex noch gemessen wurde, für die Magnetorotation ist es entsprechend ein Winkelbereich in Graden.

Tabelle 2 gibt eine ähnliche Uebersicht über andere Metalle. Im Texte finden sich gelegentlich Angaben darüber,

Tabelle 1. (Text S. 17).

	Methode	Bereich	Nf	$\frac{f_{1s-np_1}}{f_{1s-np_2}}$	$f_{D_1+D_2}$	ν'			
$Na D_1; D_2$	Magneto-rotation	45—270°		2,0			Flamme	Becquerel 1898	1
$Na D_1; D_2$	Dispersion prismat.			2,0			Flamme	Becquerel 1898/99	2
$Na D_1; D_2$	Dispersion Prisma, In- terfermtr.	2260—7500 Å. E.	$3,6 \cdot 10^{17}$		0,82		Nicht leucht. Dampf	Wood 1903	3
Na 5896 5890	Magneto- rotation		$7 \cdot 10^{13}$	1,7		$2 \cdot 10^{10}$	Flamme	Hallo 1905	4
$Na D_1; D_2$	Magneto- rotation	90—1450°		2,06—2,14 (2,06—2,3)			n. Icht. Dampf	Wood 1905	5
Na 5896 5890 3303 3302	Magneto- rotation	40—130 40—130 40 40	$4,7 \cdot 10^{13}$ $9,5 \cdot 10^{13}$ $4,7 \cdot 10^{13}$ $5,7 \cdot 10^{13}$	2,0 1,2		$1,6 \cdot 10^{10}$ $1,3 \cdot 10^{10}$ $1,3 \cdot 10^{10}$ $1,4 \cdot 10^{10}$	Flamme	Geiger 1907	6

Na 5896 5890	Dispersion Interfmtr.	5693—5870 5912—6145 Å E.	$2,3 \cdot 10^{14}$ $3 \cdot 10^{14}$	1,3	(0,15)		n. licht. Dampf	Loria 1908	7
Na 5896	Magneto- rotation		$2,0 \cdot 10^{14}$			$6,4 \cdot 10^{10}$	Flamme	Iwanow 1912	8
Na 5896 5890	Magneto- rotation	Zwischen d. Zeeman Komponen- ten	$3,2 \cdot 10^{13}$ $9,2 \cdot 10^{13}$	2,24—2,8		$0,2 \cdot 10^{10}$	Flamme	Hansen 1914	9
Na 5896 5890	Magneto- rotation	20—170° 20—170°	$3,8 \cdot 10^{13}$ $8,1 \cdot 10^{13}$	$2,06 \pm 0,13$			Flamme	Senfleben 1915	10
Na 5896 5890	Dispersion Interfmtr.		10^{15}	$1,98 \pm 0,02$			Bogen	Roschdest- wensky	11
Na 5896 5890	Dispersion Interfero- meter	5700 bis 6080 Å. E.	$0,68 \cdot 10^{14}$ $1,36 \cdot 10^{14}$	2,0		4 bis 15 mal 10^7	n. licht. Dampf	Roschdest- wensky 1912	12
Na 5896 5890	Magneto- rotation	10—360° 10—360°	$4,04 \cdot 10^{14}$ $7,73 \cdot 10^{14}$	$2,03 \pm 0,09$	$1,0$ $\pm 0,03$	ca. $2 \cdot 10^6$	n. licht. Dampf	Minkowski 1921	13

2*

Die Stärke der anomalen Dispersion etc.

19

Tabelle 2.
Dispersion und Magnetorotation bei *Li*, *K* und *H*.

	Methode	Bereich	Nf	$\frac{f_{1s-np_1}}{f_{1s-np_2}}$	ν'			
<i>Li</i> 6708	Magneto-rotation	20—40°	26·10 ¹³		0,17·10 ¹⁰	Flamme	Geiger 1907	6
<i>Li</i> 6708	Magneto-rotation	Zwischen Zeeman- komp.	(1,5-9) 10 ¹²			Flamme	Hansen 1914	9
<i>K</i> 7702 7669 4047 4044	Magneto-rotation	50—110° 50—110° 11— 31° 11— 31°	42·10 ¹³ 95·10 ¹³ 1,6·10 ¹³ 2,4·10 ¹³	} 2,3 } 1,5	1,1·10 ¹⁰ 0,8·10 ¹⁰ 2,6·10 ¹⁰ 2,0·10 ¹⁰	Flamme	Geiger 1907	6
<i>H</i> 6563 4861	Dispersion und Magnetorot.	30—120°	2-4·10 ¹²		ca. 10 ¹¹	Geissler- röhren	Ladenburg 1908—12	14

nach welcher der drei vorhandenen Methoden die Messungen der Magnetorotation jeweils ausgeführt wurden. Diese Methoden finden sich im Zusammenhang beschrieben bei H. SENFTLEBEN¹. Für unsere eigenen Messungen wurde nur die Methode der Savart'schen Platte (Abschnitt 3) benutzt und deshalb sollen die anderen Methoden hier nicht explizite besprochen werden.

Tabelle 3 enthält eine Zusammenstellung über Messungen, bei welchen die Absorptionslinien von Metaldämpfen durch Zusatz von fremden Gasen verbreitert worden sind, um die Messung des Absorptionskoeffizienten im Gebiete der eigentlichen Spektrallinie zu erleichtern.

In Tabelle 4 sind schliesslich Beobachtungen über die relativen Intensitäten der verschiedenen Glieder der Hauptserien der Alkalien zusammengestellt, wobei unter anderem der Inhalt vorangehender Tabellen, der besseren Uebersichtlichkeit halber, teilweise wiederholt ist.

1. H. BECQUEREL² wiederholt in mehr quantitativer Weise die Versuche von MACALUSO und CORBINO³. Es wird für gleiche Drehwinkel $\frac{\delta_{D_1}}{\delta_{D_2}} = 0,75$ angegeben. Man erhält vermöge dieser Angabe bei Berücksichtigung der anomalen

$$\text{Zeemaneffekte: } \frac{f_{D_2}}{f_{D_1}} = \frac{4}{3} \cdot \frac{4}{3} \cdot \frac{8}{7} = \frac{128}{63} = 2,0.$$

2. H. BECQUEREL konstatiert⁴ in einer prismatisch geformten Na-Flamme eine Anomalie des Brechungsindex (Ablenkung). Sie lässt sich darstellen durch $n - 1 = \frac{K_1}{\lambda - \lambda_{D_1}}$ + $\frac{K_2}{\lambda - \lambda_{D_2}}$ wobei $\frac{K_2}{K_1} = \frac{14}{7} = 2,0$ ist.

¹ H. SENFTLEBEN, Ann. d. Phys. 47, 949, 1915.

² H. BECQUEREL, C.R. 127, 847, 1898.

³ MACALUSO u. CORBINO, C.R. 127, 548, 1898.

⁴ H. BECQUEREL, C.R. 127, 899, 1898; 128, 145, 1899.

Tabelle 3.
Absorption an druckverbreiterten Linien.

	P	N	Nf	f	ν'	α_{\max}	l		
Na 5896 5890	1733 mm	$6,7 \cdot 10^{11}$	$3,04 \cdot 10^{11}$	0,45	$0,57 \cdot 10^{11}$	$2,09 \cdot 10^{-7}$	$174^{\circ},3$	Füchtbauer und Schell 1913	15
	1733 mm	$6,7 \cdot 10^{11}$	$6,15 \cdot 10^{11}$	0,90	$0,52 \cdot 10^{11}$	$4,24 \cdot 10^{-7}$	$174^{\circ},3$		
Cs 4555 4593	2360 mm 1600 mm 2360 mm 1600 mm	$8,5 \cdot 10^{13}$	$12,1 \cdot 10^{11}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$6,4 \cdot 10^{10}$ $1,02 \cdot 10^{11}$ $6,4 \cdot 10^{10}$	$2,14 \cdot 10^{-7}$ $3,27 \cdot 10^{-7}$ $3,90 \cdot 10^{-7}$	$122^{\circ},2$ $148^{\circ},9$ $129^{\circ},76$ $129^{\circ},76$	Füchtbauer und Hofmann 1913	16
	1600 mm 2370 mm 2370 mm								
3877 3899	30 Atm.	$4,38 \cdot 10^{15}$	$\left\{ \begin{array}{l} 6,9 \cdot 10^{12} \\ (9,9 \cdot 10^{12}) \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 2,26 \cdot 10^{-3} \\ (1,55 \cdot 10^{-3}) \end{array} \right\}$ ca. $0,56 \cdot 10^{-3}$	$13,4 \cdot 10^{11}$	$3,74 \cdot 10^{-7}$	$233^{\circ},25$		

3612		$0,098 \cdot 10^{16}$	$6,0 \cdot 10^{11}$	$6,1 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{11}$	$0,799 \cdot 10^{-7}$	190°,9	Füchtbauer und Bartels 1921	17
3612	4 Atm.	$0,14 \cdot 10^{16}$	$8,8 \cdot 10^{11}$	$6,3 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{11}$	$1,165 \cdot 10^{-7}$	199°,2		
3617		$0,14 \cdot 10^{16}$	$1,7 \cdot 10^{11}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{11}$	$0,233 \cdot 10^{-7}$	199°,2		
3612		$0,17 \cdot 10^{16}$	$10,9 \cdot 10^{11}$	$6,4 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{11}$	$1,460 \cdot 10^{-7}$	204°,7		
3617		$0,17 \cdot 10^{16}$	$2,05 \cdot 10^{11}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{11}$	$0,274 \cdot 10^{-7}$	204°,7		
3612		$0,405 \cdot 10^{16}$	$2,7 \cdot 10^{12}$	$6,7 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{11}$	$3,638 \cdot 10^{-7}$	232°,3		
<i>Hg</i> 2537		z. B. 25 Atm.	$1,06 \cdot 10^{14}$	$1,76 \cdot 10^{12}$	$1,66 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{11}$	$1,75 \cdot 10^{-7}$		Füchtbauer und Joos 1920
2537	z. B. 50 Atm.			$2,2 \cdot 10^{-2}$	$3,94 \cdot 10^{11}$	$2,84 \cdot 10^{-7}$	37°,5	Füchtbauer und Joos 1922	19
2537				$2,86 \cdot 10^{-2}$				Füchtbauer, Joos und Dinkel- acker 1923	19

P ist der Druck des verbreiternden Gases.

N ist die Zahl von absorbierenden Atomen pro ccm.

ν' ist die Halbwertsbreite in Schw/sec.

α_{\max} ist der Maximalwert des Absorptionsindex (Formel 2 a bis 2 d S. 8).

Tabelle 4.
Relative Intensitäten in den Hauptserien der
Alkalien.

λ	$f_{\text{rel. nach Bevan}}^{20}$ 1910/11	$f_{\text{rel. nach Trumphy}}^{21}$ 1925	$f_{\text{rel. nach Harrison}}^{22}$ 1925	λ	$f_{\text{rel. nach Bevan}}^{20}$ 1910/11
<i>Na</i> 5896 } 5890 }	16'300—11'200			<i>Rb</i> 7800	19'700
				7948	6'500
3303 } 3302 }	200—203		73,5	4202	191
				4216	64
2853	35	35	35	3587	35
				3592	11,5
2680		17,9	22,5	3349	12,1
				3351	4,0
2594		11,1	16,3	3228	10,7
				3229	3,5
2544		7,13	12,4	3159	6,8
				3158	2,3
2512		4,74	10,10		
2491		3,41	8,77		
2475		2,54	7,24		
2464		2,07	6,32		
2456		1,67	5,57		
2449		1,43	4,94		
2444			4,37		
2440			3,94		
2437			3,52		
2434			3,14		

Tabelle 4 (Forts.)

λ	$f_{\text{rel. nach Geiger}}^6$ 1907	$f_{\text{rel. nach Bevan}}^{20}$ 1910/11	λ	$f_{\text{rel. nach F\"uchtbauer}}^{16,17}$ 1921—23	$f_{\text{rel. nach Roschdestwensky}}^{23}$
K 7699 } 7665 }	5'000	72000—18'000	Cs 8528 } 8950 }		13'000
4048 } 4044 }	250	171—355	4555 } 4593 }	210	210
3447		35	3877 } 3889 }	35	35
3217		10	3612 } 3617 }	10	

In den senkrechten Kolonnen sind die von den verschiedenen Autoren gefundenen relativen f -Werte eingetragen. Die Proportionalitätskonstanten sind dabei so gewählt worden, dass die Masszahl für das dritte Glied der Hauptserie bei jedem der 4 Alkalimetalle und bei jeder Kolonne immer den selben Wert erhält.

3. Wood¹ weist die anomale Dispersion in unhomogenem *Na*-Dampf dadurch nach, dass ein Lichtstrahl, ähnlich wie in einem Prisma, je nach seiner Wellenlänge in verschiedenem Masse und in verschiedenem Sinne abgelenkt wird. Das Prinzip ist also das selbe wie bei BECQUEREL (Nr. 2). Die Anomalie des Brechungsindex ist in der Nähe der *D*-Linien sehr viel grösser als in der Nähe des folgenden Gliedes der Hauptserie des *Na* ($\lambda = 3303 \text{ \AA}$) und wird bei $\lambda = 2852$ sogar ganz minimal. In einem auf 644° C . gehaltenen Rohr wird sodann der Brechungsindex interferometrisch gemessen. Er lässt sich in nicht allzu grosser

¹ R. W. Wood, Phil. Mag. 8, 293, 1904. Vgl. auch schon Phil. Mag. 1, 551, 1901 und 3, 128, 1902.

Nähe der D -Linien darstellen durch: $n = 1 + \frac{5,5 \cdot 10^{-5} \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2}$.
Dieser Formel entsprechend ist der Wert von Nf in der Tabelle eingetragen. Der Wert von N ist nach einer von R. LADENBURG¹ und R. MINKOWSKI abgeleiteten Dampfdruckformel berechnet.

4. HALLO² misst die longitudinale magnetische Doppelbrechung an Na -gefärbten Flammen nach der Methode der gekreuzten Nicols. Er gibt an, dass bei seinen Versuchen im Mittel $(\chi \delta^2)_{D_2} = 1,5 (\chi \delta^2)_{D_1}$ gefunden werde; das in der Tabelle genannte Verhältnis $\frac{f_{D_2}}{f_{D_1}}$ ergibt sich hieraus unter Berücksichtigung der anomalen Zeemaneffekte. Für ν' setzte HALLO auf Grund eines willkürlichen Ansatzes ($\nu' = \frac{1}{6}$ der wahrgenommenen Breite) den Wert $1,4 \cdot 10^9$; aus seinen Versuchsdaten und (2a) würde sich $\nu' = 5 \cdot 10^9$ ergeben.

5. Es wird von WOOD³ die anomale magnetische Drehung in nicht leuchtendem Na -Dampf nach der Methode der gekreuzten Nicols gemessen, wobei Drehwinkel bis zu 1440° gemessen werden. Temperatur, Dampfdruck und Stärke des Magnetfeldes werden allerdings nicht gemessen, sodass sich nur das Verhältnis $\frac{f_{D_2}}{f_{D_1}}$ angeben lässt. Dieses lässt sich berechnen, bei der ersten Arbeit aus der Angabe, dass die magnetische Drehung sich darstellen lasse durch $\chi = \frac{a\lambda^2}{(\lambda^2 - \lambda_{D_2}^2)^2} + \frac{b\lambda^2}{(\lambda^2 - \lambda_{D_1}^2)^2}$ wo $\frac{a}{b} = 1,8 - 2,03$ wird, bei der zweiten Arbeit aus der Angabe, dass sich $\frac{a}{b} = 1,81 - 1,88$ ergibt.

6. Bei GEIGER⁴ wird die anomale magnetische Drehung

¹ R. LADENBURG und R. MINKOWSKI, ZS. f. Phys. 6, 153, 1921.

² J. J. HALLO. Arch. Néerl. Ser. II, Bd. 10, 148, 1905; Phys. ZS. 4, 545, 1903.

³ R. W. WOOD, Phil. Mag. 10, 408, 1905; 14, 145, 1907.

⁴ L. GEIGER, Ann. d. Phys. 23, 758, 1907; 24, 597, 1907.

an Flammen gemessen, in welche durch Zerstäubung von Lösung oder Pulver Salze von den zu untersuchenden Stoffen hineingebracht sind. Die Messung erfolgt nach der Methode der Quarzkeile und der gekreuzten Nicols. Die Drehung wird bei konstant gehaltener Feldstärke und Beschaffenheit der Flamme etwa proportional der zugeführten Salzmenge gefunden; ebenso ist die Breite der D -Linien (Umkehr) proportional der Salzkonzentration der Flamme. Die absolute Salzkonzentration in der Flamme lässt sich allerdings nicht angeben, sodass sich über das Verhältnis der Zahl von Na -Atomen und Na -Jonen in der Flamme nichts aussagen lässt. Da die Zeemanaufspaltungen an den von Geiger untersuchten Linien zu jener Zeit noch ungenau gemessen waren, sind in der Tabelle nicht die Geiger'schen Nf -Werte eingetragen, sondern solche, die sich aus den Geiger'schen Versuchsdaten ergeben, wenn der weiteren Berechnung die gegenwärtig als richtig betrachteten Zeemaneffekte zu Grunde gelegt werden. Es ist interessant, darauf hinzuweisen, dass bei Berücksichtigung dieser Korrektur aus den Geiger'schen Messungen z. B. für $\frac{f_{D_2}}{f_{D_1}}$ der als richtig zu betrachtende Wert 2 folgt, während bisher meistens der von Geiger selbst berechnete Wert 2,9 angegeben wurde. Es ist in der Zusammenstellung ferner eine Uebersicht über die aus den Geiger'schen Beobachtungen folgenden Halbwertsbreiten gegeben; diese entsprechen auch wieder nicht den von Geiger selbst gegebenen Halbwertsbreiten, sondern sie sind aus der wahrgenommenen scheinbaren »Breite« berechnet unter der Annahme, dass die Absorption $\frac{J_0 - J}{J_0}$ am »Rande« der Linie 90 % betrug. Die Berechnung erfolgte dann auf Grundlage von Formel 2a, wobei es, wie man sieht, wesentlich ist, dass ausser dem

Absorptionskoeffizienten auch die Nf -Werte für die verschiedenen Linien gleichzeitig gemessen sind. Es ist noch beizufügen, dass das Verhältnis $\frac{f_{1s-2p}}{f_{1s-3p}}$ bei K unter Berücksichtigung der bei den Versuchen an den beiden Dubletts verwendeten relativen Salzkonzentrationen gleich 20 wird.

7. ST. LORIA¹. Es handelt sich um eine Messung der anomalen Dispersion in nicht leuchtendem Na -Dampf (bei 385° C.) in einem Rohr mit kalten Enden, das fortwährend evakuiert wird. Da die Definition der Dampfdichte unter solchen Umständen nicht sehr gut sein wird, ist wohl dem aus dieser Messung folgenden absoluten f -Werte keine sehr grosse Genauigkeit zuzumessen.² Auf Grund der Dampfdruckmessungen von Jewett, die Loria bei seiner Berechnung der f -Werte benützt, erhält er $f_{D_1+D_2} = \frac{1}{80}$. Inzwischen sind genauere Messungen z. B. von Zisch ausgeführt worden und sie gestatten, mit den Dispersionsmessungen von R. Minkowski kombiniert, eine genaue Dampfdruckberechnung in grossem Temperaturintervall. Aus einer so gewonnenen Dampfdruckformel³ ergibt sich: $p_{385} = 0,23$ mm; $N = 0,34 \cdot 10^{16}$, sodass $f_{D_1+D_2} = \frac{1}{6,4}$ wird.

8. Bei IWANOW⁴ wird die Absorption der D_1 -Linie in einer mit Salz gefärbten Flamme im Magnetfeld untersucht; es wird hierbei zirkulares Licht verwendet, wobei, in Uebereinstimmung mit der Theorie nur die eine der zirkularen Komponenten des longitudinalen Dubletts absorbiert wird. Bei der Ausphotometrierung der Absorptionskurve wird für ν' ein Wert $6,4 \cdot 10^{10}$ erhalten. Es wird darauf in der selben

¹ ST. LORIA, Ann. d. Phys. 30, 240, 1909.

² D. ROSCHDESTWENSKY, Ann. d. Phys. 39, 307, 1912.

³ R. LADENBURG und R. MINKOWSKI l. c.

⁴ K. IWANOW, Phys. ZS. 13, 1119, 1912.

Flamme durch Messung der magnetischen Drehung der Nf -Wert für D_1 zu $2,0 \cdot 10^{14}$ bestimmt. Bei Verwendung verschiedener Salze in äquivalenten Mengen werden für Nf immer ungefähr die selben Zahlen erhalten. Aus den von Iwanov angegebenen absoluten Salzkonzentrationen sowie dem Gas- und Luftverbrauch lässt sich die Konzentration des Na in in der Flamme zu $N_{Na^+ + Na}$ gleich $ca. 3 \cdot 10^{15}$ berechnen. Dabei habe ich (Vgl. H. M. HANSEN Nr. 9) angenommen, dass das ursprüngliche Gemisch von Luft und Gas bei der Verbrennung sich durch Erwärmung und Luftaufnahme von aussen auf das ca. 6-fache seines Volumens bei Zimmertemperatur ausgedehnt habe. Es ergibt sich fast das selbe Resultat, das Hansen erhalten hatte, nämlich $\frac{Nf_{D_1 + D_2}}{N_{Na^+ + Na}} = ca. \frac{1}{6}$.

9. Von HANSEN¹ wird die anomale magnetische Rotationsdispersion sowie die transversale magnetische Doppelbrechung gemessen in Flammen, in welche durch Zerstäuben einer Lösung Salze von $Na (Na_2CO_3)$ bzw. $Li (LiCl)$ eingeführt werden. Die Messung der magnetischen Feldstärke erfolgt durch Beobachtung des Zeemaneffektes in Absorption. Die Feldstärke und die benutzte Auflösung sind dabei so gross, dass die magnetische Drehung (gemessen nach der Keilmethode) bzw. die transversale Doppelbrechung auch zwischen den einzelnen Zeemankomponenten beobachtet werden kann. Werte für die obere Grenze von ν' wurden von Hansen in der Weise gewonnen, dass die Dispersion bis möglichst nahe an die einzelnen Zeemankomponenten hinan gemessen wurde. Aus der Kleinheit der beobachteten Abweichung der Dispersion von der nach

¹ H. M. HANSEN, Ann. d. Phys. 43, 168, 1914, W. VOIGT und H. M. HANSEN, Phys. ZS. 13, 217, 1912.

Formel (5) zu erwartenden kann dann auf die Grösse von ν' geschlossen werden. Die Bestätigung der dispersions-theoretischen Ansätze ist genauer beim Longitudinal- als beim Transversaleffekt. Eine noch vorläufigere Bestätigung der Voigt'schen Theorie der transversalen magnetischen Doppelbrechung ist gegeben von A. COTTON¹, von VOIGT und WIECHERT², und bei GEEST³. An den von Hansen für das Verhältnis $\frac{f_{D_2}}{f_{D_1}}$ angegebenen Werten war auf Grund der jetzt etwas besser bekannten Verhältnisse beim anomalen Zeemaneffekt der Linie D_2 eine kleine Korrektur anzu-bringen, die auch hier bewirkt, dass der genannte Verhält-niswert näher an den heute als richtig erkannten Wert 2 herankommt.

In Uebereinstimmung mit Geiger, Iwanow und Senft-leben wird Nf immer proportional dem Salzgehalt der Flamme gefunden, wobei der letztere im Verhältnis von 1:50 variiert wird. In der Tabelle konnte natürlich nur ein beipielsweiser Wert angegeben werden.

Von Hansen ist aber ausserdem die verdampfte Salz-menge, der Gas- und Luftverbrauch und das Flammen-volumen unter Berücksichtigung der beim Verbrennen er-folgenden Volumdilatation sorgfältig bestimmt worden. Wenn man diese Angaben mit den für die selbe Flamme gefundenen Werten von Nf vergleicht, und für f_{D_2} die später z. B. von R. Minkowski genau bestimmten Werte benutzt, so ergibt sich, dass im Falle der mit Na -Salz gefärbten Flamme etwa $\frac{1}{4}$ des Natriums in Form von Na -Atomen im Normalzustande zugegen ist. Im Falle des Li wird dieser Verhältniswert ungefähr $\frac{1}{12}$.

¹ A. COTTON, C.R. 127, 953, 1898.

² VOIGT und WIECHERT, Wied. Ann. 67, 359, 1899.

³ J. GEEST, Phys. ZS. 6, 166, 1905.

10. H. SENFTLEBEN¹. Die drei Methoden für die Messung der Drehung der Polarisationssebene: Gekreuzte Nicols, Quarzkeile, Savart'sche Platte werden mit einander verglichen; der letzten Methode wird schliesslich der Vorzug gegeben, indem sie sich als am meisten unabhängig vom Auflösungsvermögen der Spektralapparate und von der Spaltbreite erweist. Die Messungen beziehen sich auf mit Salz (Na_2CO_3) gefärbte Flammen. Ausser Nf wird die Flammentemperatur (z. B. 2000 abs.) gemessen. Nf wächst proportional dem Salzgehalte der Flammen und variiert um 25 %, wenn bei gleichem Salzgehalt die Temperatur der Flamme um 30° C. geändert wird. Die Flammenhelligkeit wächst dagegen mit grosser Genauigkeit proportional \sqrt{Nf} . Die letztere Gesetzmässigkeit war bereits von GUY² aufgefunden worden. Die hiermit im Zusammenhang stehende Regelmässigkeit, dass die Helligkeit zweier gleicher in Serie aufgestellter Flammen für nicht allzu kleine Werte von Nf genau $\sqrt{2}$ mal so gross ist wie die Helligkeit der einzelnen Flamme für sich, wird ebenfalls nachgeprüft und bestätigt. Nach R. LADENBURG und F. REICHE³ kann dieses ganze Verhalten theoretisch auf Grund des Verlaufes der Absorption und Emission⁴ gemäss Formel (2a) innerhalb der Linie verstanden werden und ist für jene Form des Verlaufes charakteristisch. Die f -Werte der D -Linien sollten sich also bei nicht zu kleinen Helligkeiten verhalten wie die Quadrate der beobachteten Flammenhelligkeiten. Das

¹ H. SENFTLEBEN, Ann. d. Phys. 47, 949, 1915.

² GUY, Ann. de chim. et de phys. 18, 70, 1890.

³ R. LADENBURG und F. REICHE, Ann. d. Phys. 42, 181, 1913.

⁴ Die Gültigkeit von (2a) auch für die Emission würde, wie Ladenburg und Reiche hervorheben, gewährleistet sein, wenn die salzgefärbten Flammen sich wie Temperaturstrahler verhalten, eine Annahme, die nach Untersuchungen von H. KOHN, Ann. d. Phys. 44, 749, 1914 gerechtfertigt sein dürfte.

auf Grund der Versuche in dieser Weise berechnete Verhältnis $\frac{f_{D_2}}{f_{D_1}}$ wird, wie schon Guy angab, und wie durch die Messungen von Senftleben bestätigt wird, genau gleich zwei. BROTHERUS¹ fand das Helligkeitsverhältnis gleich etwa 1,36, woraus sich $\frac{f_{D_2}}{f_{D_1}} = 1,85$ ergeben würde. Diese Uebereinstimmung mit dem Werte, der sich aus den Dispersionsmessungen ergibt, ist so gut, dass man in diesen Versuchen eine gute Bestätigung der Ladenburg—Reiche'schen Theorie und deren Voraussetzungen sehen möchte. Zu erwähnen ist allerdings, dass für die violetten *Rb*-Linien nach Guy ein Intensitätsverhältnis 3 : 1 (statt 2 : 1) gefunden wird.

11. D. ROSCHDESTWENSKY². Es werden Dispersionsmessungen beschrieben (Interferometer), bei denen die anomale Dispersion in der Nähe der *D*-Linien in einem durch *NaCl* gefärbten Vakuum-Kohlebogen bestimmt wird. Nf_{D_2} wird zwischen 0,9 und $2,1 \cdot 10^{15}$ variiert. Dabei wird $\frac{f_{D_2}}{f_{D_1}}$ gleich $1,98 \pm 0,02$ konstant gefunden.

12. D. ROSCHDESTWENSKY³. Durch Dispersionsmessungen im nicht leuchtendem Dampf in einem Quarzrohr mit kalt gehaltenen Enden wird $\frac{f_{D_2}}{f_{D_1}}$ bestimmt. Bei 50-facher Vergrößerung der Dampfdichte ändert sich der gefundene Verhältniswert von 1,98 nicht oder um weniger als 10 %. Auf eine absolute Bestimmung der *f*-Werte, d. h. auf eine Ermittlung des Dampfdrucks wird verzichtet. Der in der Tabelle eingetragene Wert $Nf_{D_2} = 1,36 \cdot 10^{14}$ ist aus der An-

¹ H. BROTHERUS, Ann. d. Phys. 38, 397, 1912.

² D. ROSCHDESTWENSKY, Transactions of the opt. Inst. Petrograd. Nach Versuchen von W. J. TOUROWEROFF.

³ D. ROSCHDESTWENSKY, Ann. d. Phys. 39, 307, 1912.

gabe von Roschdestwensky berechnet, dass bei maximaler Dampfdichte die Grösse a_1 in der den Brechungsindex wiedergebenden Formel: $n = 1 + \frac{a_1 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_{D_2}^2} + \frac{a_2 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_{D_1}^2}$ den Wert $2,11 \cdot 10^{18}$ gehabt habe. Aus der wahrgenommenen Breite der Linien in Absorption berechnet Roschdestwensky einen wahrscheinlichen Wert für die Halbwertsbreite der D -Linien; umgerechnet auf Frequenzen werden seine Zahlen: $\nu' = 4$ bis $15 \cdot 10^7$ Schw/sec.

13. R. MINKOWSKI¹. Die Magnetorotation in nicht leuchtendem Na -Dampf wird von 235 bis 420° C. quantitativ verfolgt. Der absolute Betrag der f -Werte wird aus diesen Messungen mit Hilfe von genauen Dampfdruckmessungen von Zisch (umfassend das Temperaturintervall 473—565° C.) gefunden. Aus der scheinbaren Breite der Linien in Absorption wird auf die Grösse der Halbwertsbreite geschlossen, wobei eine Beziehung, wie sie durch (2a) gegeben ist, zu Grunde gelegt wird. So ist ν' für die Linie D_2 bei 346,5° C. etwa $2 \cdot 10^6$ Schw/sec. Dabei ist $p = 0,0743$ mm, $N = 11,6 \cdot 10^{14}$.

14. R. LADENBURG². Eine Reihe von Beobachtungen werden an leuchtendem Wasserstoff angestellt, indem zwei Geissleröhren in Serie in den Sekundärkreis eines Induktatoriums geschaltet werden. Das erste der beiden Rohre, mit höherem Drucke gefüllt und mit engerem Durchmesser, liefert in der Regel den kontinuierlichen Hintergrund, während am zweiten Rohre ($p = 1$ —12 mm Wasserstoff)

¹ R. MINKOWSKI, Ann. d. Phys. 66, 206, 1921 und R. LADENBURG und R. MINKOWSKI, ZS. f. Phys. 6, 153, 1921.

² R. LADENBURG und St. LORIA, Phys. ZS. 9, 875, 1908; Verh. d. deutschen phys. Ges. 10, 858, 1908.

R. LADENBURG, Phys. ZS. 10, 497, 1909; 12, 5, 1911; 12, 9, 1911. Verh. d. deutschen phys. Ges. 10, 550, 1908; 12, 54, 1910; 12, 549, 1911. Ann. d. Phys. 38, 249, 1912.

die Erscheinungen der Dispersion, Magnetorotation und Absorption an den Balmerlinien des H -Atoms verfolgt werden. Die Frequenz der Schwingungen im Stromkreise wurde etwa zwischen 10^5 und 10^6 Schw/sec variiert.

Es war vielleicht für das Zustandekommen der von Ladenburg und seinem Mitarbeiter unter den beschriebenen Umständen wahrgenommenen positiven Absorption und Dispersion wesentlich, dass der eine der beiden Zustände 2,1 und 2,2, die den Grundzustand für die in Betracht gezogenen Linien H_α , H_β und H_γ darstellen, metastabil ist, d. h. nicht spontan unter Emission nach dem Normalzustande des Wasserstoffatoms übergehen kann. Denn wenn dem Zustand $n = 2$ eine kleinere Lebensdauer zukäme wie den Zuständen $n = 3, 4$ und 5 , so könnte man kaum eine Selbstumkehr der H -Linien erwarten und sollte vielleicht sogar eine negative Dispersion in der Nähe der Balmerlinien beobachten. Mit der erwähnten Metastabilität des 2,1-Zustandes mag es wohl auch zusammenhängen, dass die Breite der Balmerlinien in Absorption viel schmaler gefunden wird als die Breite der selben Linien in dem selben Rohre in Emission. Denn diese Metastabilität der absorbierenden Atome wird es mit sich bringen, dass diese letzteren sehr wohl eine tiefere »Temperatur« besitzen können als die durch energische Stöße in die höheren Zustände versetzten emittierenden Atome.

Der Wert von $Nf_{H_\alpha}^c$ ist sowohl nach der Methode der Drehung der Polarisationssebene (Savart'sche Platte) wie interferometrisch aus dem Brechungsindex gefunden worden, der Wert $Nf_{H_\beta}^c$ nur aus dem Brechungsindex. An H_γ wurde nur noch Absorption aber keine Dispersion mehr wahrgenommen. Es wird gezeigt, dass $Nf_{H_\alpha}^c$ proportional der Stromamplitude anwächst und dass es auch bei konstanter

Stromamplitude bei steigendem Wasserstoffdrucke zunimmt, doch weniger schnell wie proportional diesem Drucke. Von den Angaben über Linienbreite und Absorption ist zu erwähnen, dass sich für den Extinktionskoeffizienten Werte ergeben, die, so gut man auf Grund von nur okularen Beobachtungen es erwarten kann, mit denen übereinstimmen, die nach der Dispersionstheorie auf Grund der beobachteten Werte von $Nf_{H\alpha}$ bei Berücksichtigung der Stossdämpfung zu erwarten sind. Im Weiteren ist noch beizufügen, dass mehr qualitative Versuche an leuchtendem Wasserstoff schon vor den eben besprochenen Ladenburg'schen Versuchen von PFLÜGER¹ und von WOOD² beschrieben wurden.

15. FÜCHTBAUER und SCHELL.³ N war von Füchtbauer und Schell aus einer Arbeit über die Dampfdrucke der Alkalien von KRÖNER⁴ entnommen und zu $2,2 \cdot 10^{12}$ angegeben. Der in der Tabelle angegebene Wert von N ist aus der schon mehrmals erwähnten Ladenburg-Minkowski'schen Formel erhalten, und dieser Wert ist auch für die Bestimmung von f_{D_1} bzw. f_{D_2} verwendet worden. Bei Verwendung des genannten von Füchtbauer und Schell selbst angegebenen Wertes für N würde $f_{D_1+D_2} = \frac{1}{3,6}$ erhalten.

16. FÜCHTBAUER und HOFMANN.⁵ α_{\max} wird dem N_2 -Drucke umgekehrt proportional, ν' dagegen dem Drucke proportional und für die beiden Linien eines Dubletts von gleicher Grösse gefunden. Da demnach das Produkt $\alpha_{\max} \nu'$

¹ A. PFLÜGER, Ann. d. Phys. 24, 515, 1907.

² R. W. WOOD, Phys. ZS. 7, 926, 1906.

³ CH. FÜCHTBAUER und C. SCHELL, Phys. ZS. 14, 1164, 1913. Verh. d. deutschen phys. Ges. 15, 974, 1913.

⁴ KRÖNER, Ann. d. Phys. 40, 438, 1913.

⁵ CH. FÜCHTBAUER und W. HOFMANN, Phys. ZS. 14, 1168, 1913. Ann. d. Phys. 43, 96, 1914. Verh. d. deutschen phys. Ges. 15, 982, 1913.

konstant bleibt, so wird nach (2b) geschlossen, dass die Gesamtabsorption unabhängig vom fremden Gase sei. In einer späteren Arbeit wird allerdings darauf hingewiesen,¹ dass $\int x d\nu$ und $\frac{\pi}{2} z_{\max} \nu'$, die nach (2d) einander gleich sein sollten, mitunter um Beträge von bis zu 30 % von einander verschieden seien. In solchem Falle (es handelt sich hier um die Linie 3877) sind in der Tabelle zwei Werte für Nf und für f angegeben, wobei der offenbar ungenauere Wert, der aus $z_{\max} \nu'$ bestimmt ist, eingeklammert ist. $\frac{f_{4555}}{f_{4593}} = 3$ erhalten FÜCHTBAUER und HOFMANN, indem sie finden, dass bei verschiedenen Drucken und Temperaturen ν' für die beiden Linien immer das selbe ist, während das Verhältnis der z_{\max} gleich 3 wird.

17. H. BARTELS.² Ausser den in der Tabelle ersichtlichen Angaben wird betont, dass $\int x d\nu$ nicht mit $\frac{\pi}{2} z_{\max} \nu'$ übereinstimme, sondern dass die erste Grösse im Falle der Linie 3612 etwa 1,36, im Falle der Linie 3877 Å etwa 1,38 mal kleiner sei als die zweite. Allen diesen Messungen an Cs dürfte, wie von den Verf. selbst bemerkt wird, eine ziemlich grosse Ungewissheit anhaften, schon wegen der Ansätze für die Dampfdrucke, die aus den Messungen von KRÖNER (l. c.), welche das Gebiet von 250 bis 355° C umfassen, extrapoliert sind.

18. FÜCHTBAUER und JOOS.³ Der Einfluss von CO_2 , N_2 und H_2 auf die Verbreiterung der Hg -Linie 2537 wird durch Absorptionsmessungen festgestellt. z_{\max} wird proportional $\left(\frac{1}{P}\right)^x$ gefunden, wo P den Druck des fremden Gases be-

¹ CH. FÜCHTBAUER, Phys. ZS. 21, 322, 1920.

² FÜCHTBAUER und H. BARTELS, ZS. f. Phys. 4, 337, 1921. H. BARTELS, Ann. d. Phys. 65, 143, 1921.

³ CH. FÜCHTBAUER und G. JOOS, Phys. ZS. 21, 694, 1920.

zeichnet und x gleich 1,0; 0,5 und 0,4 ist für CO_2 , N_2 und H_2 .

19. FÜCHTBAUER, JOOS, DINKELACKER.¹ Die Absorptionsversuche an Hg sind mit vergrößerter Genauigkeit wiederholt. Es wird insbesondere gezeigt, dass der Charakter der Verbreiterung verschieden ist je nach dem Gase (N_2 , CO_2 , H_2 , H_2O , A), welches die Verbreiterung erzeugt. Der Verlauf der Absorption ist also im Allgemeinen etwas verschieden von dem durch (2a) dargestellten Verlaufe. Eine Halbwertsbreite (Unterschied zweier Frequenzen zu beiden Seiten der Linie, für die der Absorptionskoeffizient gleich der Hälfte seines Maximalwertes ist), kann natürlich trotzdem definiert und gemessen werden; sie ist für gleiche Moleküllzahlen der verschiedenen verbreiternden Gase von ähnlicher Grösse. Ausser einer Verbreiterung der Linie tritt auch, wiederum je nach der Art des Gases, eine Verschiebung des Absorptionsmaximums nach Rot auf, z. B. um $0,36 \text{ \AA}$ für 50 Atm. N_2 . Ausserdem nimmt die Gesamtaborption, d. h. $\int x d\nu$ bei wachsendem Gesamtdruck und konstant gehaltenem Partialdruck des Hg ab, z. B. um 50 % bei 50 Atm. Stickstoff.

Ueber diesen letzten Punkt möchte eine besondere Bemerkung beigefügt werden; denn welche Theorie man auch für den Ursprung der Eigenfrequenzen der Atome und für die Dispersion und Absorption solcher Atome annehmen möge, so scheint es schwer verständlich zu sein, wie der Betrag der Absorption pro Atom so weit zurückgehen könnte, wenn die Eigenfrequenzen des Atoms doch nur so wenig gestört werden, wie es bei diesen Versuchen von Füchtbauer und seinen Mitarbeitern der Fall war. Es ist vielleicht

¹ CH. FÜCHTBAUER und G. JOOS, Phys. ZS. 23, 73, 1922. CH. FÜCHTBAUER, G. JOOS und O. DINKELACKER, Ann. d. Phys. 71, 204, 1923.

naheliegend, eine Erklärung für das Herabsinken der Absorption darin zu suchen, dass bei den verwendeten hohen Konzentrationen von fremdem Gase der für die *Hg*-Atome verfügbare Raum durch das Eigenvolumen der fremden Moleküle herabgesetzt wird und dass die *Hg*-Atome nur in dem zurückbleibenden Volumen sich entsprechend der Dampfspannung des *Hg* verteilen könnten. Die Herabsetzung der Absorption pro 10 Atm. des fremden Gases betrug für N_2 , O_2 , CO_2 , H_2 und *A* ungefähr 8, 12, 20, 7,5 und 6 %. Wenn man, dem obigen Vorschlage gemäss annehmen würde, dass dieses auf eine entsprechende Herabsetzung des für die *Hg*-Atome verfügbaren Volumens zurückzuführen sei, so ergeben sich für die Wirkungsradien der genannten fünf Stoffe die Werte: 4,1; 4,6; 5,5; 4,0 und $3,7 \cdot 10^{-8}$ cm.¹

20. BEVAN² hat in ähnlicher Weise wie WOOD (vgl. Nr. 3) Versuche angestellt über die Ablenkung von Lichtstrahlen durch unhomogenen, ein Prisma ersetzenden nicht leuchtenden Dampf von Alkalimetallen. Bevan glaubt zu finden, dass die Verhältnisse der *f*-Werte verschiedener Serienglieder stark von der Dampfdichte abhängen. Die eingetragenen Zahlen zeigen die den Angaben von Bevan entsprechenden maximalen Schwankungen.

Ein grosser Teil von den gegebenen Angaben über die aus den Bevan'schen Versuchen zu erschiessenden *f*-Werte

¹ Um einen unverständlichen Effekt von ganz anderer Grössenordnung dürfte es sich handeln, falls eine Beobachtung von R. MINKOWSKI (ZS. f. Phys. 23, 69, 1922) sich bestätigt, wonach ein Zusatz von 50 mm N_2 zu gesättigtem *Na*-Dampf die *f*-Werte bereits um 20 % heruntersetzen würde. Angesichts der Wichtigkeit der Frage müssten allerdings die Experimente wiederholt werden, indem die Fehler für diese Versuche vom Autor selber bereits auf 10 % eingeschätzt wurden.

² BEVAN, Proc. Roy. Soc. 84, 209, 1910; 85, 58, 1911.

ist bereits in einer Zusammenstellung von R. LADENBURG¹ gegeben worden.

21. TRUMPY² hat die Stärke der relativen Absorption in nicht leuchtendem *Na*-Dampfe gemessen. Die in der Tabelle eingetragenen *f*-Werte sind aus den von Trumpy angegebenen relativen Werten der Uebergangswahrscheinlichkeiten B_0^k durch Umrechnung (Formel 7) erhalten worden. Ausser den in der Tabelle wiedergegebenen Zahlen finden sich insbesondere noch Angaben über die Halbwertsbreite ν' der verschiedenen Linien. So ist für die Linie $1s-4p$ ($\lambda = 2853 \text{ \AA}$) $\nu' = 1,56 \cdot 10^{11}$ Schw/sec. Die Breite nimmt dann beim Uebergang zu höheren Serientgliedern erst rasch, dann langsamer ab und hat für $1s-13p$ den Betrag $0,2 \cdot 10^{11}$.

22. HARRISON.³ In ähnlicher Weise wie bei TRUMPY (Nr. 21) werden relative Werte für die Uebergangswahrscheinlichkeiten B_0^k für eine Reihe von Gliedern der Hauptserie des *Na* angegeben. Die Messungen beziehen sich ebenfalls auf nicht leuchtenden *Na*-Dampf. In der Tabelle sind statt der Uebergangswahrscheinlichkeiten die relativen *f*-Werte eingetragen.

23. ROSCHDESTWENSKY. Die in der Tabelle enthaltenen relativen *f*-Werte sind nach einer Angabe von FÜCHTBAUER und Joos (Phys. ZS. 23, 73, 1922) eingetragen. Die originalen Angaben, welche in einer 1915 in russischer Sprache erschienenen Arbeit enthalten sein sollen, waren mir nicht zugänglich.

¹ R. LADENBURG, ZS. f. Phys. 4, 451, 1921.

² TRUMPY, ZS. f. Phys. 34, 717, 1925.

³ G. R. HARRISON, Phys. Rev. 25, 768, 1925

Ein Ueberblick über die verschiedenen Tabellen zeigt, dass es an mannigfaltigen, teilweise widersprechenden Angaben nicht fehlt, dass sich aber trotzdem gewisse allgemeine Regelmässigkeiten herausheben lassen.

Was zunächst die Formel (1), bezw. deren Fortbildungen betrifft, so sind von den verschiedenen Autoren öfters Abweichungen festgestellt und diskutiert worden; diese lagen aber, auch wenn es sich um grosse Beträge handelte, immer nicht allzufern von der jeweils angesetzten Fehlergrenze. Die Dispersionsformel kann darum, alle Messungen zusammengenommen, als mit einer den jeweiligen Versuchsbedingungen entsprechenden Genauigkeit bestätigt betrachtet werden.

Das Verhältnis $\frac{f_{1s-np_1}}{f_{1s-np_2}}$ ist z. B. für die *D*-Linien des *Na* bei den meisten und besten Versuchen gleich 2 gefunden worden.¹ Dieses Resultat ist gegenwärtig als ganz gesichert und als ein Spezialfall der Intensitätsbeziehungen in Multipletts anzusehen. Es hat auch nach eben diesen Intensitätsregeln für alle Dubletts der Hauptserien der Alkalien zu gelten. Aus solchem Grunde haben die Angaben in den Tabellen, welche dieses Verhältnis betreffen, nurmehr insofern unmittelbares Interesse, als sie in gewissem Masse Schlüsse zulassen in Bezug auf die Genauigkeit, welche den verschiedenen Messungen beizulegen ist. Es zeigt sich z. B., dass bei den Geiger'schen Messungen an *K* (Tab. 2) der schwächeren Linie eine relativ zu grosse Intensität zugeteilt wird, während für die Beobachtungen von Füchtbauer an *Cs* (Tab. 3) und von Bevan an *Rb* (Tab. 4) das umgekehrte der Fall ist. Es möchte mit dieser Bemerkung in

¹ Vergl. auch eine Zusammenstellung bei R. LADENBURG, ZS. f. Phys. 4, 469, 1921.

Uebereinstimmung sein, dass bei Bevan und Füchtbauer auch die Intensität der ersten Serienglieder im Verhältnis zur Intensität der folgenden Serienglieder durchwegs zu hoch gefunden wird, wie ein Vergleich (Tab. 4) mit den neueren und genaueren Messungen von Trumpy und Harrison zeigt. Es ist naheliegend, einen systematischen Fehler von der selben Richtung bei den Füchtbauer-Bevan'schen Messungen auch da zu vermuten, wo ein Vergleich mit neueren Messungen sich nicht durchführen lässt, das heisst für das Verhältnis des ersten Gliedes der Hauptserie zum zweiten. Wenn man, diesen Bemerkungen entsprechend annimmt, dass bei Geiger ein Fehler in der umgekehrten Richtung liegen werde wie bei Füchtbauer und Bevan, was bei Vergleich der Zahlen der Tabelle 4 auch unmittelbar einleuchtet, so würde man für das Intensitätsverhältnis der ersten beiden Glieder der Hauptserie von $K \left(\frac{f_{7665}}{f_{4044}} \right)$ einen Wert von etwa 40 als sehr wahrscheinlich zu betrachten haben.¹

Das Problem der Halbwertsbreite ist in manchen von den besprochenen Arbeiten zur Sprache gebracht und auch neuerdings in mehreren theoretischen Arbeiten diskutiert worden.² Aus den Tabellen ist zu sehen, dass alle Versuche an salzgefärbten Flammen ziemlich übereinstimmende Halbwertsbreiten von ungefähr 10^{10} Schw/sec ergeben, während Versuche an reinem *Na*-Dampf ähnlicher Konzentra-

¹ In einer Note über die Gesamtstärke der von einem Zustande ausgehenden Absorptionslinien (ZS. f. Phys. 33, 408, 1925) war von mir geschätzt worden, dass der f -Wert für das zweite Glied der Hauptserie von *Na* etwa gleich 0,1 sein würde. Es ist jetzt nach dem eben Ausgeführten wahrscheinlich, dass diese Schätzung erheblich zu hoch genommen ist, was eventuell für die weitere Diskussion über die Summe der f -Werte im *Na*-Spektrum von Bedeutung sein könnte. (Vgl. R. Minkowski, ZS. f. Phys. 36, 839, 1926).

² L. MENSING, ZS. f. Phys. 34, 611, 1925. HOLTSMARK, ZS. f. Phys. 34, 722, 1925.

tion (vgl. Tab. 1 Nr. 12 und 13) Halbwertsbreiten von 10^6 bis 10^7 ergeben. Durch Zusatz fremder Gase (Tab. 3) lässt sich schliesslich die allergrösste Linienbreite erreichen. Cs scheint dabei etwas empfindlicher zu sein als Hg. Während für die Linienbreite am reinen Dampfe die Theorie von Mensing und Holtzmark angewendet werden kann, wonach beim Vorhandensein gleich gearteter benachbarter Atome Kopplungserscheinungen infolge der Kommensurabilität der Eigenschwingungen benachbarter Atome und damit Verschiebungen der Absorptionsfrequenzen eintreten, ist diese Erklärung der Linienbreite in Flammen und in Gemischen mit fremden Gasen kaum möglich, wenigstens nicht bei den hier in Frage stehenden Konzentrationen der absorbierenden Atome. Für diese Fälle, insbesondere für die Druckverbreiterung ist dann eine Erklärung der Linienbreite auf Grund der Lorentz'schen Stosstheorie versucht worden, wobei es sich aber ergab, dass die zur Erklärung der Linienbreiten notwendige Stosszahl etwa 10—20 mal grösser wäre als die gaskinetisch zu erwartende. Es ist darauf hingewiesen worden, dass in dieser Vergrösserung des Stossquerschnittes der absorbierenden Atome zum Ausdruck kommt, dass für das spektroskopische Verhalten die Dimensionen des Atoms nicht nur im Grund- sondern auch im Endzustande von bestimmten (oder auch von allen denkbaren) Uebergängen massgebend sein dürften.¹ Es ist auch darauf hinzuweisen, dass ein im Sinne der Lorentz'schen Theorie zu rechnender Stoss nicht eine vorhandene Mitschwingung eines Atoms

¹ Es gehört vielleicht teilweise in diesen Zusammenhang, dass nach Trumphy in reinem Na-Dampfe die Halbwertsbreite der höheren Serienglieder kleiner gefunden wird als die der ersten Serienglieder, während bei den Versuchen an druckverbreiterten Linien von Füchtbauer das Umgekehrte der Fall gewesen war. In der Tat wird in verdünntem Dampf der Einfluss der Stösse auf die Lebensdauer der angeregten Atome etwas

vollständig in Wärmebewegung überzuführen braucht, sondern dass für die Berechnung der Linienverbreiterung schon solche Zusammenstösse mitzurechnen sind, bei denen nur die Kohärenz der Mitschwingung des Atoms mit den einfallenden Lichtstrahlen aufgehoben wird; es würden, anders ausgedrückt, schon Stösse mitzurechnen sein, welche eine Depolarisation des Fluoreszenzlichtes bewirken würden und nicht erst solche, welche eine Auslöschung der Fluoreszenz ergäben. Es könnte in diesem Zusammenhange eventuell auch interessant sein, zu untersuchen, inwiefern die von Holtzmark und Mensing in den Vordergrund gestellte Komensurabilität der Eigenschwingungen verschiedener Atome bei Gelegenheit von losen Zusammenstössen Phasenverschiebungen in der Mitschwingung mit dem einfallenden Lichte veranlassen könnte. Solche Effekte müssten ja offenbar vorhanden sein, wenn man den besonders grossen Wirkungsquerschnitt für die Aufhebung der Polarisation des Fluoreszenzlichtes bei der Einwirkung gleichartiger Atome auf einander verstehen will. Es könnte dies eventuell zu einer teilweisen Modifikation der Theorie Anlass geben, welche gewisse wesentliche mit der Lorentz'schen Stosstheorie gemeinsame Züge erhalten würde.

DRITTER ABSCHNITT

Messung der magnetischen Rotationsdispersion in *Tl*-Dampf und *Cd*-Dampf.

Um aus Formel (6) (S. 11) die Grösse f zu berechnen, müssen φ , H , N und δ gemessen werden. Es wird zunächst zurücktreten und es kann dann der bekannte Umstand, dass die natürliche Lebensdauer der angeregten Zustände mit zunehmender Quantenzahl rasch anwächst, in einer zunehmenden Schärfe der höheren Serientglieder zum Ausdruck kommen.

die allgemeine Versuchsanordnung angegeben und darnach die Bestimmung der einzelnen Grössen etwas genauer besprochen.

a. Versuchsanordnung.

In Fig. 1 ist O die Lichtquelle; es war dies bei einem Teil der Versuche ein kondensierter Funke zwischen Cu - oder Al -Elektroden unter Wasser; bei anderen Versuchen,

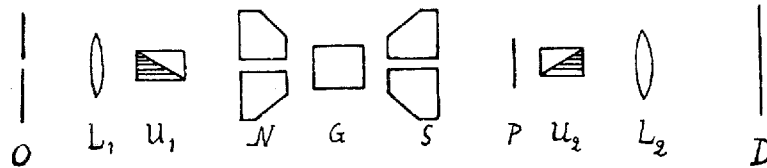


Fig. 1.

namentlich bei der Untersuchung der Cd -Linie bei 2288 \AA wurde ein kondensierter Funke zwischen Cd -Elektroden in Luft benützt; die letztere Lichtquelle schien in diesem Gebiete in Bezug auf die Intensität etwas vorteilhafter als der Unterwasserfunke zu sein.

L_1 ist ein Quarz-Flusspat-Achromat, der das von O erzeugte Licht parallel macht.

U_1 ist ein Rochon-Prisma; es ist in Bezug auf eine feste Trommel drehbar. Der durch U_1 unabgelenkt durchgehende Teil des Lichtes ist linear polarisiert und die Polarisationsrichtung ist durch die Stellung von U_1 bestimmt.

N ist der Nordpol, S der Südpol eines Elektromagneten von Hartmann und Braun. Die Polschuhe sind durchbohrt (lichte Weite 5 mm). Das Licht durchsetzt also das Magnetfeld in Richtung der Kraftlinien.

G ist ein Gefäss, das mit dem Dampfe der zu untersuchenden Substanz gefüllt ist. Seine Konstruktion wird unter Absatz e dieses Abschnittes genauer besprochen.

P ist eine Savart'sche Platte.

U_2 ist ein zweites Rochonprisma. Die beiden Prismen U_1 und U_2 waren bei den ersten Versuchen beide Kalkspatprismen; da indessen Kalkspat unterhalb ca. 2400 Å stark absorbiert, wurden sie später durch Quarzprismen ersetzt; beim Gebrauche der letzteren war darauf zu achten, dass diejenige Prismenhälfte, in welcher das Licht sich in Richtung der optischen Achse fortpflanzt, in den Prismen U_1 und U_2 den Linsen L_1 bzw. L_2 zugewendet war. Im anderen Falle müssen nämlich, wie leicht einzusehen, Störungen davon herrühren, dass parallele Strahlen, die U_1 oder U_2 an verschiedenen Stellen durchsetzen, um verschiedene Winkel gedreht werden, je nach der Länge der Strecke, die der Strahl in Richtung der optischen Achse des Quarzes zu durchlaufen hat.

L_2 ist ein zweiter Quarz-Flusspat-Achromat, der ein Bild der Lichtquelle O auf den Spalt D des Spektrographen entwirft.

b. Messung des Drehwinkels.

Bei Einschaltung einer Savart'schen Platte in den Strahlengang eines polarisierten Lichtbündels besteht das vom Strahlenbündel entworfene Bild aus hellen und dunklen parallelen Streifen, die mit einander vertauscht werden, wenn der Winkel, den die Polarisationsrichtung des Strahles mit einer der Achsenrichtungen der Savart'schen Platte bildet, von $+\varepsilon$ zu $-\varepsilon$ übergeht, wo mit ε ein kleiner Winkel bezeichnet wird. Da nach Formel (6) des vorigen Abschnittes der Drehwinkel φ von δ , d. h. von der Differenz $\nu - \nu_0$ abhängt, so wird, wenn die Frequenzen eines benutzten Lichtstrahlenbündels ursprünglich alle die selbe Polarisationsrichtung besaßen, die Polarisationsrichtung

nach Durchgang durch das im magnetischen Felde befindliche Gas von der Frequenz stetig abhängen. Für nahe beisammen liegende Frequenzen kann dann der Winkel, den die Polarisationsrichtung des Lichtes mit den Achsenrichtungen der Savart'schen Platte bildet, das Vorzeichen wechseln; es findet an der Stelle, wo diese Frequenzen auf der photographischen Platte abgebildet werden, eine plötzliche Vertauschung der hellen und dunklen Streifen statt. Stellt man diese Stelle auf der photographischen Platte fest, und ist χ der Winkel, um den die Polarisationsrichtung des Lichtes vor Durchtritt durch das magnetische Feld gegenüber einer der Achsenrichtungen der Savart'schen Platte in einer der Drehrichtung im Magnetfeld entgegengesetzten Richtung gedreht war, so lässt sich also aussagen, dass das Licht einer bestimmten Frequenz ν eine Drehung um einen bestimmten Winkel χ erfahren habe. Mit $\chi = \varphi \cdot l$ werden wir den Winkel bezeichnen, um den der Lichtstrahl in einer Schicht von der Länge l im Magnetfelde gedreht wurde.

Von der beobachteten Drehung war in allen Fällen der einer magnetischen Rotation in den Fenstern des Quarzapparates entsprechende Betrag abzuziehen. Er wechselte selbstverständlich mit der Wellenlänge des Lichtes und mit der Dicke der verwendeten Quarzscheiben. Er betrug beispielsweise;

für:	3775 Å	6°,8
	3261 Å	10°,4
	2868 Å	14°,0
	2288 Å	24°,8

c. Messung von δ .

Neben dem kontinuierlichen Spektrum, an welchem die eben besprochene Streifenverschiebung eintrat, wurde, ohne

die Platte zu verschieben, durch Beleuchtung geeigneter Stellen des Spaltes das Spektrum eines *Fe*-Bogens oder eines *Fe* bzw. *Fe-Cd*-Funkens entworfen. Die Wellenlängen, bei welchen die Streifenverschiebungen stattfanden, konnten so erstens relativ zu einander, aber auch zweitens absolut (d. h. in Bezug auf das bekannte Vergleichsspektrum) gemessen werden. Diese Messungen wurden nach drei verschiedenen Methoden ausgeführt:

1. Es wurde im Mikroskop mit Fadenkreuz auf eine Sprungstelle eingestellt. Als Sprungstelle wurde dabei die Stelle betrachtet, wo der verschwindende, z. B. obere Streifen, gerade gleiche Intensität besitzt wie der neu entstehende (verschobene) z. B. untere Streifen.

2. Die Sprungstelle wurde auf der Platte durch Ausspannen eines feinen Haares (unter der Lupe) markiert und die so fixierte Lage durch Ausmessen mit dem Mikroskop relativ zu den Eisenlinien festgestellt. Diese Methode wurde bei schwach exponierten Platten (namentlich für die Linie 2768 von *Tl*) verwendet.

3. Die Stelle, wo der verschwindende (obere) und der neu erscheinende (untere) Streifen gleiche Intensität besitzen, wurde durch Photometrieren festgestellt. Fig. 8 S. 63 zeigt das Bild von zwei sich überlagernden Photometerkurven, die nach einander auf dem selben Blatte registriert wurden in der Weise, dass entsprechende Wellenlängen im oberen und unteren Streifen genau senkrecht übereinanderliegenden Punkten der beiden Kurven entsprechen.

d. Messung des Magnetfeldes.

Bei den Versuchen, von denen im Folgenden wesentlich die Rede sein wird, war die Distanz der Magnetpole gleich 49 mm; die Stärke des durch die Magnetwicklung

geschickten Stromes war 10 amp. Für diese Poldistanz und diese Stromstärke wurde nachträglich die Stärke des Magnetfeldes mit Hilfe einer Wismutspirale ausgemessen. In Fig. 2 sind als Abszissen die Abstände von den Polschuhen auf-

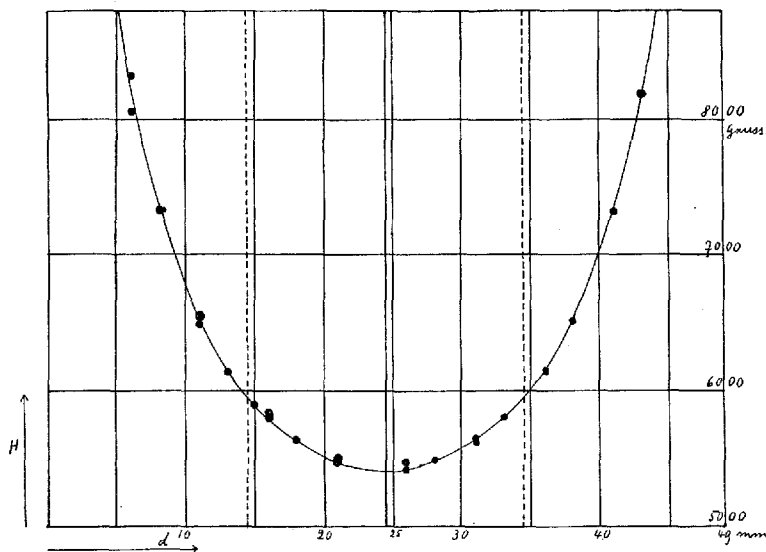


Fig. 2.

getragen, als Ordinaten die entsprechenden Feldstärken in Gauss.

Fig. 3 stellt die magnetischen Feldstärken dar, welche im Abstände von 26 mm vom ersten Polschuh gemessen wurden in Abhängigkeit von der Stromstärke.

Die Länge des Gefäßes G , in welchem der Metalldampf enthalten war, betrug 20 mm; seine Lage im Magnetfelde ist in Fig. 2 eingezeichnet (gestrichelt) unter der Annahme, dass das Gefäß genau in der Mitte zwischen den Polschuhen aufgestellt war; für die mittlere Feldstärke in G ergibt sich dann:

$$H = 5465 \text{ Gauss.}$$

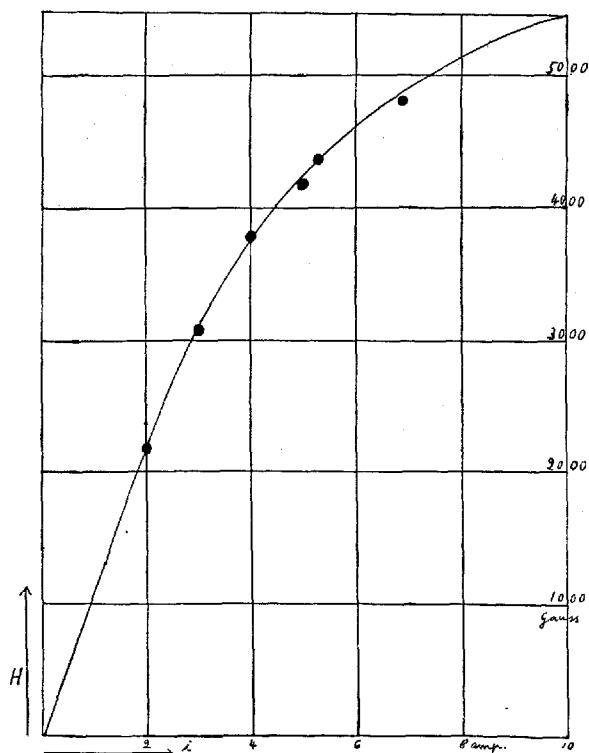


Fig. 3.

Die normale Zeemanaufspaltung wird:

$$\alpha = \pm \frac{e}{m} \frac{H}{4\pi c} = \pm 0,769 \cdot 10^{10} \text{ sec}^{-1}.$$

In ÅE gemessen ergibt sich für die Linie

3776	$\alpha' = 0,037 \text{ ÅE}$
3261	0,027
2768	0,020
2288	0,013

e. Temperatur und Dampfdruck.

Fig. (4) stellt die Anordnung dar, welche zur Erzeugung von Metalldampf verwendet wurde. Das Prinzip dieser Anordnung blieb bei allen Versuchen dasselbe, nur die Qualität der Ausführung hat im Laufe der Versuche eine fortschrei-

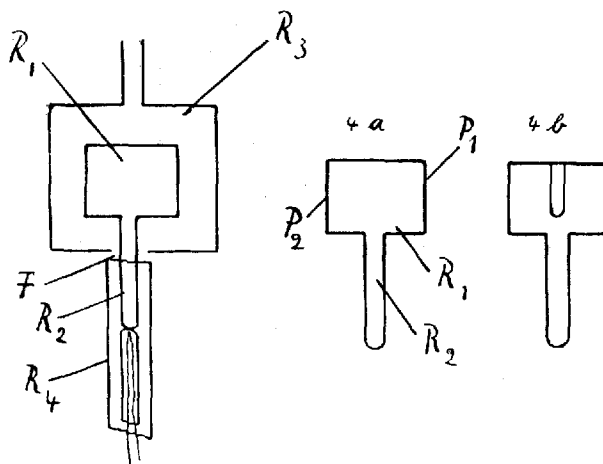


Fig. 4.

tende Verbesserung erfahren. Fig. 4a stellt das eigentliche Gefäß für den Metalldampf dar. Es besteht aus einem zylindrischen Quarzrohr R_1 von 2 cm Länge mit zwei planparallelen aufgeschmolzenen Stirnplatten P_1 und P_2 ; es trägt ein seitliches Ansatzrohr R_2 ; um das Gefäß zu füllen, wurde das Metall im Vakuum in R_2 eindestilliert, indem gleichzeitig R_1 kräftig geglüht wurde, um Spuren von H_2O auszutreiben. R_2 wurde dann im Vakuum abgeschmolzen ($p = \frac{1}{1000}$ mm) und, wenigstens im Falle der Versuche mit Thallium, für kurze Zeit auf ca. $1300^\circ C$ erhitzt, um allerletzte Spuren von H_2O oder O_2 zu entfernen.

R_1 wurde mit einer Heizwicklung versehen und in ein zylindrisches Quarzrohr R_3 von grösserem Durchmesser so

hineingesetzt, dass R_1 mit R_3 konzentrisch war, R_2 aus R_3 durch eine Oeffnung F herausragte. Die Stirnseiten von R_3 wurden mit planparallelen Platten aus geschmolzenem Quarz verschlossen, R_3 mit Heizwicklung versehen und gut wärmeisoliert.

Das Seitenrohr R_2 , in welchem das zu verdampfende Metall enthalten war, wurden ebenfalls erwärmt, indem es in ein Wärmebad R_4 hineingestellt wurde. Schliesslich wurde der Heizstrom in den verschiedenen Teilen des Apparates so reguliert, dass Kondensation von Metall nur in R_2 stattfand. Der Dampf in R_1 war somit leicht überhitzt; seine Dichte entsprach der Temperatur t_{R_1} , sein Druck dagegen war gleich dem Sättigungsdruck, welcher der Temperatur t_{R_2} entspricht, welche letztere wie gesagt immer etwas tiefer als t_{R_1} gehalten wurde.

Es war ursprünglich die Absicht gewesen, nur eine relative Messung der Intensität der beiden Tl -Linien $2p_2 - 2s$ und $2p_2 - 3d_2$ auszuführen und zu diesem Zwecke war es nicht eigentlich notwendig, Temperatur und Dampfdichte im Versuchsgefässe zu kennen; als Wärmebad R_4 wurde dann einfach ein elektrisch geheiztes Kupferrohr von etwa 1,5 mm Wandstärke benutzt. So wurde die Temperatur in R_4 anfangs nur recht annähernd gemessen, um einen Anhaltspunkt für die zu benutzende Heizstromstärke zu haben. Die Messung erfolgte in diesem Falle mit Hilfe eines Chromnickel-Avance-Thermoelements, dessen Lötstelle in der Mitte des Rohres R_4 mit dem Ende von R_2 zur Berührung gebracht wurde. Die Thermokraft war durch Vergleich mit einem $Pt-PtRh$ -Thermoelement geeicht und wurde mit einem Mikrovoltmeter gemessen. Die Genauigkeit dieser Temperaturmessung betrug ungefähr 20°C . Da es sich bei einigen Versuchen mit Tl zeigte, dass infolge der hohen Temperatur

eine statistische Verteilung der Tl -Atome auf die Zustände $2p_2$ und $2p_1$ eintrat, die zu einem messbaren Verhältnis der Anzahl der in diesen beiden Zuständen befindlichen Atome führte, erwies es sich später als wünschenswert, auch die Temperatur in R_1 etwas genauer zu kennen. Es wurde dann ein ähnliches Thermoelement durch ein Seitenrohr von R_3 in den Zwischenraum von R_1 und R_3 eingeführt. Bei noch späteren Versuchen wurde ein kleines Quarzrohr in R_1 eingesetzt in der Weise wie aus Fig. 4b ersichtlich ist und es konnte dann die Temperatur auch im Innern von R_1 mit Hilfe eines Thermoelements gemessen werden. Es zeigte sich aber, dass diese Temperatur innerhalb weniger Grade die selbe war wie die Temperatur zwischen R_1 und R_3 , sodass diese letztere Komplikation des Apparates nicht länger beibehalten zu werden brauchte. Bei den benutzten Stromstärken war die Temperatur in R_1 immer etwa 30° — 40° höher als die Temperatur in R_4 .

Bei einigen genaueren Messungen an Cd , wo auf die Bestimmung der absoluten Beträge der f -Werte besonderes Gewicht gelegt wurde, wurde als Temperaturbad R_4 ein versilberter Kupferzylinder von 4 cm Durchmesser und 12 cm Länge benutzt. Das Seitenrohr R_2 , welches das Cd enthielt, ragte 7 cm von oben, das Thermoelement 6,5 cm von unten in den Kupferblock hinein, sodass die Lötstelle des Thermoelements und das zu verdampfende Metall Seite an Seite im Kupferblock untergebracht waren. Auch wurde die Temperatur in diesem Falle mit Hilfe eines $Pt-PtRh$ -Thermoelementes bestimmt, dessen Thermokraft mittels einer Kompensationsvorrichtung gemessen und mit Hilfe der Schmelzpunkte von Blei, Zink und Silber geeicht war. Temperaturschwankungen von $\frac{1}{10}^\circ$ C. konnten genau festgestellt und die Temperatur des Apparates mit dieser Ge-

nauigkeit während der Dauer eines Versuches konstant gehalten werden.

Messungen über den Dampfdruck¹ von Tl sind von v. WARTENBERG und von Gibson ausgeführt worden. Eine auf Grund dieser Messungen ($p_{783^\circ} = 1,3 \text{ mm}$; $p_{1000^\circ} =$

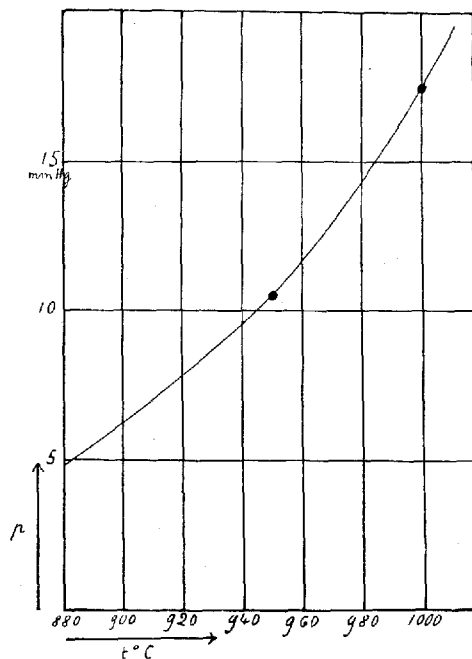


Fig. 5.

17,5 mm) mit Hilfe einer Formel $p = A e^{-\frac{B}{T}}$ interpolierte Dampfdruckkurve ist in Fig. 5 gegeben. Dieser Druck ist als Summe zu betrachten von den Partialdrücken von Tl -Molekülen, Tl -Atomen im Zustande $2p_2$ und Tl -Atomen im Zustande $2p_1$. Wir nehmen an, dass bei den in Betracht

¹ v. WARTENBERG ZS. f. anorg. Chemie 56, 335, 1908 ($t = 637^\circ - 783^\circ$); GIBSON, Diss. Breslau 1911 ($t = 950^\circ - 1273^\circ$); vgl. LANDOLT-BÖRNSTEIN Bd II. S. 1338).

kommenden Temperaturen von ca. 1000° C. der prozentische Gehalt an *Tl*-Molekülen klein sei. Insofern als die im Absorptionsspektrum auftretenden Banden, die von solchen Molekülen herrühren dürften, sehr schwach sind, ist die Richtigkeit dieser Annahme als wahrscheinlich zu betrachten. Da ausserdem das Verhältnis der Anzahl von Atomen im Zustande $2p_1$ zur Anzahl von Atomen im Zustande $2p_2$, die in der Volumeneinheit im Gefäss R_1 vorhanden sind, auf Grund der quantenstatistischen Verteilung sehr klein ist, so werden wir annehmen, dass die Anzahl von Atomen im Zustande $2p_2$ pro Volumeneinheit bestimmt wird durch:

$$N_{2p_2} = \frac{6,06 \cdot 10^{23} \cdot 273 \cdot p}{22,4 \cdot 10^3 \cdot 760 \cdot T_{R_1}}$$

wo p den Dampfdruck in mm *Hg*, T_{R_1} die absolute Temperatur in R_1 bedeutet.

Die Dampfdrucke von *Cd* sind von EGERTON¹ in einem Temperaturintervalle von 198 bis 272° C und von Braune² zwischen 345 und 830° gemessen und durch Formeln dargestellt worden. In dem Zwischengebiet von 270 bis 345° ist eine genaue Angabe des Dampfdruckes sehr schwierig, da die Extrapolation der beiden Dampfdruckformeln z. B. für 300° C. Werte gibt, die sich um 10% von einander unterscheiden. Unsere genaueste Messung an *Cd* bezieht sich auf eine Temperatur von 400° C. und es ist für diesen Fall der von Braune angegebene Wert als der richtige betrachtet worden.

f. Versuche an Thallium.

Der Normalzustand des Thalliums ist nach der Theorie des periodischen Systems ein p -Zustand. Es sollten dem-

¹ EGERTON, Phil. Mag. 33, 33, 1915.

² H. BRAUNE, ZS. anorg. Ch. 111, 109, 1920.

zufolge in Absorption die scharfe und die diffuse Nebenserie auftreten. Diese Erwartung ist auch in letzterer Zeit in mehreren Arbeiten¹ bestätigt worden, die sich mit dem Absorptionsspektrum des Thalliums befassen. Von Grotrian wurde noch insbesondere darauf aufmerksam gemacht, dass bei höheren Temperaturen ausser den Linien, die vom $2p_2$ -Zustande als Grundzustand ausgehen, auch solche Linien in Absorption erscheinen, die vom $2p_1$ -Zustande ausgehen und er hob hervor, dass das Auftreten solcher Linien in qualitativer Uebereinstimmung mit den Aussagen der Quantenstatistik steht. Die folgenden Versuche werden hauptsächlich über die Linien $2p_2 - 2s$ und $2p_2 - 3d_2$ handeln. Ausserdem werden wir uns in einem Abschnitte mit der Stärke, womit die vom Zustande $2p_1$ ausgehenden Linien bei gewissen Temperaturen auftreten, zu befassen haben und im Zusammenhange damit auch mit den Forderungen die man auf Grund der Quantenstatistik an diese Intensität stellen möchte, allerdings ohne dass es im gegenwärtigen Augenblick möglich erschiene, eine vollständig befriedigende Erklärung für die Beobachtungsergebnisse zu geben.

Messungen an den Linien $2p_2 - 2s$ und $2p_2 - 3d_2$.

Es sind im Folgenden die Ergebnisse der Ausmessung einer Versuchsplatte zusammengestellt, bei welcher die Magnetorotation gleichzeitig an den beiden Linien 3775,87 und 2767,97 verfolgt werden konnte. Die erste Linie entspricht einem Uebergange $2p_2 - 2s$ die zweite einem Uebergange $2p_2 - 3d_2$.

Es wurden auf der Platte drei Aufnahmen gemacht, alle

¹ W. GROTRIAN, ZS. f. Phys. 12, 218, 1923. I. A. CAROLL, Proc. Roy. Soc. 103, 334, 1923. NARAYAN, GUNNAYA und RAO, Proc. Roy. Soc. 106, 596, 1924. I. G. FRAYNE und A. W. SMITH, Phys. Rev. 27, 23, 1926.

bei der selben Temperatur $t_{R_2} = 946^\circ \text{C.}$ und mit verschiedenen Expositionszeiten. Die Temperatur in R_1 ist auf etwa 990°C. anzusetzen. Die Spaltbreite beim Spektrographen war 2,5 Hundertstelmmillimeter. Die Stellung der Polarisationsprismen war auch bei allen Aufnahmen die selbe, sodass die Drehwinkel, die den verschiedenen Streifenverschiebungen entsprechen, auch bei allen Aufnahmen die selben sind. Bei Berücksichtigung der magnetischen Drehung im Quarz betragen diese Winkel

	für die	bei der Linie 3776	bei der Linie 2768
erste	Verschiebung	$30^\circ,5$	$22^\circ,8$
zweite	—	$120^\circ,5$	$112^\circ,8$
dritte	—	$210^\circ,5$	$202^\circ,8$
vierte	—	$300^\circ,5$	$292^\circ,8$
fünfte	—	$390^\circ,5$	

Von den genannten drei Aufnahmen eigneten sich für die Ausmessung der Dispersion bei $\lambda = 3776 \text{ \AA}$ alle, für die

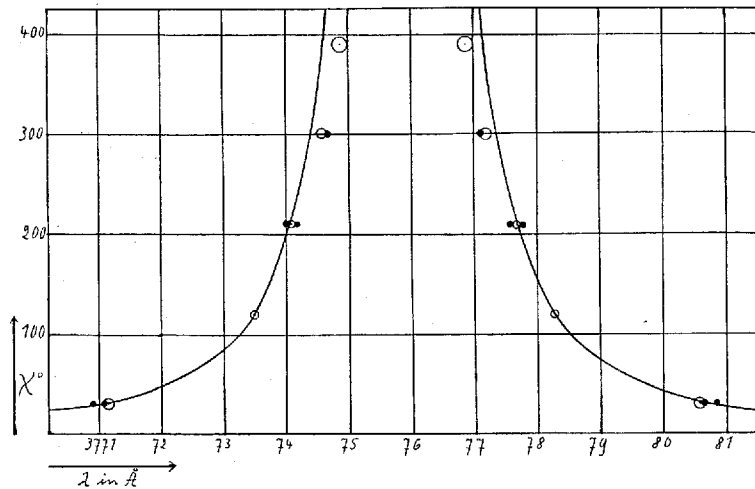


Fig. 6.

Ausmessung bei $\lambda = 2768 \text{ \AA}$ dagegen nur die beiden letzten Aufnahmen.

In der Tabelle 5 sind nun die Messungen zusammengestellt für die Linie 3776 \AA . Bei dieser eignete sich die

Tabelle 5.
Linie $3775,87 \text{ \AA}$ von *Tl*.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Drehwinkel	λ_1	λ_2	Mittel	d in \AA	ε	z_1	z_2	Str. Nr.	Gewicht
30,5	4,94	$\pm 0,24$	2	2	1	ungenau
30,5	4,74	...	1	1	2	ungenau
30,5	3780,31	3770,87	3775,56	4,71	$\pm 0,10$	3	3	3	genau
120,5	2,40	$\pm 0,11$	2	2	1	ungenau
120,5	2,45	...	1	1	2	ungenau
120,5	3778,19	3773,42	3775,81	2,39	$\pm 0,05$	5	5	3	sehr genau
120,5	3778,24	3773,37	3775,81	2,43	$\pm 0,06$	3	3	3	genau
210,5	1,78	$\pm 0,07$	2	2	1	ungenau
"	1,68	...	1	1	2	ungenau
"	3777,68	3774,02	3775,86	1,82	$\pm 0,05$	8	7	3	sehr genau
"	3777,55	3774,02	3775,78	1,92	$\pm 0,7$	3	3	3	nicht genau
300,5	1,41	$\pm 0,15$	2	2	1	ungenau
"	1,31	...	1	1	2	ungenau
"	3777,16	3774,48	3775,82	1,34	$\pm 0,07$	7	7	3	genau
"	3777,17	3774,52	3775,84	1,31	$\pm 0,01$	3	2	3	genau
390,5	3776,83	3774,78	3775,81	1,03	$\pm 0,18$	9	4	3	genau
"	3776,75	3774,82	3775,79	0,98	$\pm 0,1$	3	2	3	genau

Lage des Vergleichspektrums besonders gut dazu, die Stellen, bei welcher die Streifenverschiebungen stattfanden, in \AA -Einheiten zu bestimmen. Es finden sich in der ersten Kolonne die Drehwinkel angegeben, welche den entsprechenden Streifenverschiebungen entsprachen. In der zweiten und dritten Kolonne sind die Wellenlängen λ_1 und λ_2 zu beiden Seiten

der eigentlichen Linie angegeben, bei welchen der Drehwinkel den in der ersten Kolonne angegebenen Betrag besitzt. In der fünften Kolonne ist $\Delta\lambda$ der Abstand der Stelle der Streifenverschiebung von der unverschobenen Linie in Å angegeben, die sechste Kolonne gibt den grössten Fehler an, welcher bei der entsprechenden Messreihe für die Bestimmung von $\Delta\lambda$ vorgekommen war, auch diese Grösse in Å. Die 7. und 8. Kolonne geben die Anzahl von Einzelmessungen, die in der betreffenden Messreihe zur Bestimmung von λ_1 und λ_2 vorgenommen wurden. In der neunten Kolonne ist angegeben, an welcher der drei äquivalenten, auf der Platte vorhandenen Aufnahmen die Messung ausgeführt wurde. In der zehnten Kolonne ist schliesslich vermerkt, welches Gewicht den verschiedenen Bestimmungen während der Ausmessung zugeteilt wurde.

Der Verlauf der Drehung ist, so wie er aus dieser Tabelle zu entnehmen ist, in Kurve 6 aufgezeichnet. Die besten der in der Tabelle aufgezeichneten Messungen sind dabei als Kreise eingetragen, deren Radius der den Messungen zugeteilten Genauigkeit entspricht; die übrigen Messungen sind als Punkte eingetragen.

Symmetrie des Effektes.

Wie aus Formel (6), S. 11 hervorgeht, sollte der Verlauf der Drehung symmetrisch zur ungestörten Linie erfolgen, d. h. in gleichen Abständen zu beiden Seiten der Linie sollte der Drehwinkel gleiche Grösse und gleiches Vorzeichen besitzen. Die Mittelwerte der in der Tabelle enthaltenen Grössen λ_1 und λ_2 sollten darum einzeln mit λ_0 , der Wellenlänge der ungestörten Linie zusammenfallen. Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, ist dieses mit grosser Genauigkeit der Fall und zwar ganz besonders genau für diejenigen Messungen,

die bei der Ausmessung der Platte als besonders gut bezeichnet worden sind. Die Abweichung beträgt z. B. für die zweite Streifenverschiebung $0,06 \text{ \AA}$ oder $2,5\%$; wenn man über die als sehr genau bezeichneten Werte mittelt, so würde man λ_0 bei $3775,825$ ansetzen, also auf der kurzwelligen Seite von $3775,87$. Diese Verschiebung entspricht aber auf der photographischen Platte einer Distanz von nur $0,45$ Hundertstelmillimetern. Man kann also die theoretisch zu erwartende Symmetrie als mit grosser Genauigkeit bestätigt betrachten. Bei einem Teil der später zu besprechenden Versuche wurde darum nur noch die Differenz $\lambda_1 - \lambda_2$ bestimmt, der Einzelbetrag von λ_1 und λ_2 also nicht mehr gemessen.

Abhängigkeit des Drehwinkels χ von der Wellenlänge.

Nach Gleichung (6) sollte in der Nähe der Linie $\varphi \cdot \delta^2$ oder, was auf das selbe hinauskommt $\varphi l \delta^2 = \chi \delta^2$ constant sein. Um diese Beziehung zu prüfen, ist in Kurve 6 eine berechnete Kurve eingezeichnet; sie ist dem der zweiten Streifenverschiebung entsprechenden Werte von χ und δ angepasst. In dem Bereiche von 30 bis 210° schliesst sie sich innerhalb der Fehlergrenzen der Messungen an die beobachtete Kurve an. Bei noch grösseren Drehwinkeln treten Abweichungen ein, die aber auf der photographischen Platte Differenzen von höchstens zwei Hundertstelmillimetern entsprechen, sodass die Realität von wirklichen Abweichungen als unwahrscheinlich betrachtet werden muss. Sie dürften mit der kleinen Dispersion, bezw. mit dem kleinen Abstände aufeinanderfolgender Streifen in Beziehung stehen, vielleicht auch mit dem Zunehmen der Absorption in der Nähe der Linie; die bei Annäherung an die Linie anwachsende Absorption muss nämlich die zunächst der

Linie liegenden Streifen schwächer als die aussenliegenden erscheinen lassen, und wird darum, wenn auf gleiche Dunkelheit der beiden Streifen eingestellt wird, das Messergebnis in der Richtung in welcher die beobachteten Abweichungen liegen, verändern. Abweichungen im genannten Sinne ergaben sich bei der Ausmessung von allen Aufnahmen, wo die Verhältnisse, so wie die besprochenen Verhältnisse bei *TI* waren, dagegen nicht bei Aufnahmen, wo die Dispersion grösser war. (Vergleiche die Messungen an der Linie 2288 von *(Cd)*).

Tabelle 6.
Linie 2767,97 Å von *TI*.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Dreh- win- kel	λ_1	λ_2	Mittel	δ in Å	ϵ	z_1	z_2	Str. Nr.	Gewicht
22,8	2771,282	2764,398	2767,79	3,531	$\pm 0,35$	10	10	2; 3	genau
„	2771,86	2764,525	2768,19	3,668	$\pm 0,18$	11	8	2; 3	genau
„	2771,132	2; 3	genau
„	(2771,59)	(2764,35)	(2767,97)	3,617	$\pm 0,65$	24	10	3	genau
112,8	2769,609	2766,111	2767,86	1,748	$\pm 0,25$	3	3	2; 3	zieml. genau
„	(2769,52)	(2766,21)	(2767,86)	1,65	...	4	4	2; 3	nicht s. genau
„	2769,371	2765,896	2767,64	1,738	$\pm 0,04$	4	4	2; 3	zieml. genau
„	(2769,62)	(2766,32)	...	1,653	$\pm 0,08$	11	4	3	sehr genau
202,8	2768,880	2766,782	2767,831	1,049	$\pm 0,1$	2	2	2; 3	ungenau
„	2768,831	2766,910	2767,86	0,952	$\pm 0,05$	2	2	2; 3	zieml. genau
„	(2769,12)	(2766,82)	...	1,152	$\pm 0,06$	6	4	3	genau
292,8	(2768,76)	(2767,18)	...	0,79	$\pm 0,05$	4	3	3	zieml. genau

Ein ähnliches Bild wie bei der Linie 3776 ergibt sich für die Linie 2768 von *TI*. In der Tabelle 6 sind die Messungen für diese Linie zusammengestellt; die Bedeutung der verschiedenen angeführten Beobachtungsgrößen ist die selbe wie in Tabelle 5. Da die Quarzfenster des Apparates im Verlaufe der Versuche angegriffen werden, ist die Platte im

Bereiche dieser, weiter im Ultraviolett liegenden Linie, viel schwächer exponiert als im Bereiche der ersterwähnten Linie und die Ausmessung war etwas schwieriger und weniger genau. Im allgemeinen lassen sich zwar auch aus der

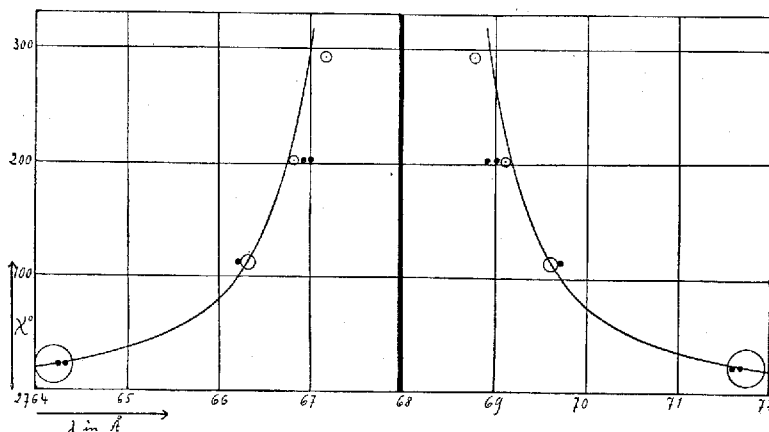


Fig. 7.

Tabelle 6 wieder die selben Schlüsse ziehen wie aus Tabelle 5. Der Drehungsverlauf ist in Kurve 7 graphisch dargestellt und eine theoretische Kurve ist in ähnlicher Weise wie in Kurve 6 unter Zugrundelegung eines beobachteten Punktes gezogen worden. Die Breite des die ungestörte Linie bezeichnenden Striches entspricht der normalen Zeemanaufspaltung.

Die f -Werte für die Linien $2p_2 - 2s$ und $2p_2 - 3d_2$.

Nach den Angaben, die im Vorigen gemacht worden sind, hat man für

$$\lambda_0 = 3775,87 \text{ \AA}; \quad t_{R_2} = 946^\circ; \quad t_{R_1} = 990^\circ; \quad p = 10,1 \text{ mm.}$$

$$N = 7,78 \cdot 10^{16} \quad \chi = \varphi \cdot l = 2\varphi = \frac{2\pi}{360} \cdot 120,5$$

$$\delta = 2,39 \cdot \frac{c}{\lambda_0^2} 10^{-8} \quad \text{woraus} \quad f_{2p_2-2s} = 0,080$$

für

$$2p_2 - 3d_2$$

$$\lambda_0 = 2767,97 \text{ \AA}; t_{R_2} = 946^\circ; t_{R_1} = 990^\circ; p = 10,1 \text{ mm.}$$

$$N = 7,78 \cdot 10^{16}; \chi = \varphi \cdot l = 2\varphi = \frac{2\pi}{360} \cdot 112,8; H = 5465 \text{ Gauss}$$

$$\delta = 1,65 \cdot \frac{c}{\lambda_0^2} 10^{-8} \quad f_{2p_2 - 3d_2} = 0,20.$$

Für das Verhältnis der f -Werte ergibt sich somit

$$\frac{f_{2p_2 - 2s}}{f_{2p_2 - 3d_2}} = 0,40.$$

Da die beiden Linien gleichzeitig auf der selben Platte aufgenommen worden sind, werden Fehler in der Bestimmung des Magnetfeldes und Ungenauigkeiten bei der Messung der Temperatur und der Ansätze für den Dampfdruck sich bei der Verhältnisbildung wegheben. Die Genauigkeit des Verhältniswertes ist darum einzig bestimmt durch die Genauigkeit, mit der die Ausmessung der Versuchsplatte erfolgt ist und dürfte auf ca. 10% anzusetzen sein.

Was die Absolutbeträge der f -Werte betrifft, so werden sie natürlich durch Fehler in der Messung der Temperatur, die ja für den Dampfdruck bzw. für die Dampfdichte¹ bestimmend ist, sehr stark beeinflusst. Wenn der Fehler der Temperaturbestimmung auf ca. 15° angesetzt wird, so werden die beiden f -Werte um 16% geändert.

Wenn versucht wurde, die Temperatur und damit den Dampfdruck des Tl noch weiter zu steigern, so wurden die

¹ So sind in der eingangs dieser Arbeit erwähnten vorläufigen Mitteilung die Werte $f_{2p_2 - 2s} = 0,096$ und $f_{2p_2 - 3d_2} = 0,24$ angegeben worden, indem damals die Temperatur T_{R_1} viel zu hoch geschätzt wurde. Dies war geschehen auf Grund der sogleich zu besprechenden Beobachtungen an der Linie $2p_1 - 3d_1$. Auf Grund einer wirklichen Messung von T_{R_1} ist dann dieser Irrtum richtig gestellt worden.

Stirnplatten des Quarzgefäßes zu stark angegriffen und undurchsichtig. Immerhin gelang es, in einem Versuche die Temperatur des Bodenkörpers bis auf 960° , die Temperatur in R_1 bis auf ca. 1000° C. zu bringen. Eine Reproduktion des für die Linie 3776 \AA erhaltenen Effektes ist in 6,3-facher Vergrößerung in Tafel (1) enthalten. An der Linie 2768 \AA konnte in diesem letzteren Falle nicht beobachtet werden, da Licht von jener Wellenlänge durch die angegriffenen Quarzfenster schon nicht mehr durchgelassen wurde. Fig. 8. zeigt

die bei der Photometrierung der Linie 3776 erhaltene Kurve (vergleiche S. 40). Im Uebrigen wurde diese Platte mit derselben Genauigkeit wie die erst besprochene Aufnahme ausgemessen. Alle Einzelheiten, wie sie sich bei Be-

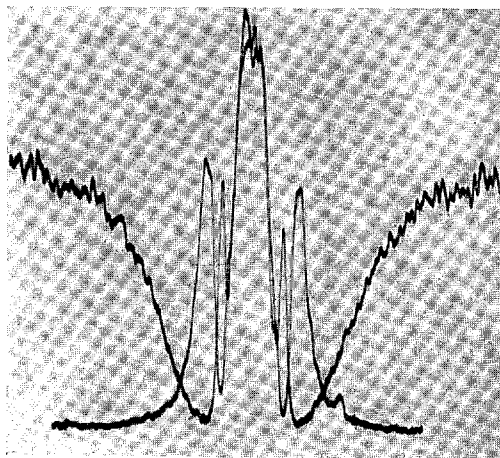


Fig. 8.

sprechung der Tabelle 5 ergaben, finden sich auch hier wieder. Der aus dieser Aufnahme sicher gebende f -Wert wird:

$$f_{2p_2-2s} = 0,085.$$

Halbwertsbreite der Linien. (Nach Grössenordnung).

Zufolge von Formel (2) S. 8 erhält man die Halbwertsbreite einer Linie aus

$$\nu' = 2\delta_r^2 \frac{mc}{e^2} \frac{1}{Nf_k} \frac{1}{x} \ln \frac{J_0}{J}.$$

δ_r ist der Abstand des »Rand« von der Mitte der Linie in Frequenzen gemessen. Wenn man davon ausgeht, dass bei 3776 auf ca. 1 \AA an die Linie heran¹ gemessen werden konnte, und wenn man das Verhältnis $\frac{J_0}{J}$ für diesen »Rand« auf ca. 10 ansetzt, so erhält man einen Wert für ν' von ca. $1,5 \cdot 10^9$ Schw/sec., entsprechend etwa $0,007 \text{ \AA}$. Wenn dieser Wert von ν' angenommen wird, so lässt sich auch der maximale Absorptionskoeffizient angeben; er wird etwa 10^4 mal so gross wie der Wert, der für den »Rand« der Linie angenommen wurde.

Linien, die vom Zustande $2p_1$ ausgehen.

Auf der Reproduktion der bei 960° gemachten Aufnahme (Tafel 1) ist eine Streifenverschiebung an der Stelle der Linien $2p_1 - 3d_1$ ($3519,39 \text{ \AA}$) und $2p_1 - 3d_2$ ($3529,58 \text{ \AA}$) sehr deutlich zu sehen. Ihr Auftreten ist offenbar in der Weise zu erklären, dass sich infolge der hohen Temperatur im Versuchsgefäss nicht mehr alle *Tl*-Atome im Grundzustande befinden, sondern dass ein Teil davon sich bereits im Zustande $2p_1$ befindet.

Wenn die Gewichte des $2p_2$ - und des $2p_1$ -Zustandes mit g_2 und g_1 bezeichnet werden, so sagt die Quantenstatistik aus, dass bei der Temperatur T zwischen der Anzahl von Atomen N_1 im Zustande $2p_1$ und der Anzahl N_2 von Atomen im Zustande $2p_2$ die Beziehung besteht:

$$N_{2p_1} = N_{2p_2} \frac{g_1}{g_2} e^{-\frac{E_1 - E_2}{kT}}$$

¹ Bekanntlich ist aber die Verbreiterung dieser Linie etwas unsymmetrisch. Schon dieser Umstand zeigt, dass hier (2) nur annäherungsweise gültig sein kann. Es ist bei (2) auch der Dopplereffekt vernachlässigt, was aber, wie eine Ueberschlagsrechnung zeigt, in unserem Falle gestattet ist.

$E_1 - E_2$ ist der Energieunterschied zwischen den beiden Zuständen und ergibt sich in unserem Falle aus den Spektraltermen und der $h\nu$ -Beziehung zu $h \cdot 7792,45 \cdot 3 \cdot 10^{10}$ Erg. Da der $2p_1$ -Zustand doppelt so grosses statistisches Gewicht hat wie der $2p_2$ -Zustand, so wird also

$$N_{2p_1} = N_{2p_2} \cdot 2 \cdot 10^{-4,84} \cdot \frac{1000}{T_{R_1}}$$

Da T_{R_1} bei unseren Versuchen etwa 1270° abs. war, so sieht man sofort, dass die Anzahl von Atomen, die im Zustande $2p_1$ zu erwarten ist, etwa $3 \cdot 10^{-4}$ mal so gross ist als die Anzahl von Atomen im Zustande $2p_2$. Es ist also gemäss Formel (6) zu erwarten, dass die Drehungen an den Linien, die vom $2p_1$ -Zustande ausgehen, um etwa 4 Grössenordnungen kleiner ausfallen als die Drehungen an Linien ähnlicher Stärke, die von $2p_2$ ausgehen. Die Genauigkeit, mit der die Messungen dieser kleinen Grössen ausgeführt werden konnten, ist nicht gross. Es ist in Tabelle 7 eine Zusammenstellung über die Beobachtungen an solchen Linien gegeben.

Tabelle 7.

Daten über Linien, die vom Zustande $2p_1$ ausgehen.

Uebergang	λ in Å E	δ in Å	norm. magnet. Aufspaltung	$\frac{f}{f_{2p_1-3p_1}}$
$2p_1 - 3d_1$	3519,39	0,24	0,032 Å	1
$2p_1 - 3d_2$	3529,58	0,08—0,15	0,032	0,10—0,39
$2p_1 - 4d_1$	2918,43	0,04	0,022	< 0,06
$2p_1 - 4d_2$	2921,63	0,02	0,022	< 0,01
$2p_1 - 5d_1$	2710,77	0,02	0,019	< 0,01
$2p_1 - 5d_2$	2709,33	0,02	0,019	< 0,01
$2p_1 - 3s$	3229,88	0,03	0,027	< 0,024
$2p_1 - 4s$	2826,27	0,02	0,021	< 0,01

In Kolonne 3 sind die beobachteten δ -Werte in Å eingetragen, in Kolonne 4 die Beträge, die die normale Zeemanaufspaltung für die betreffenden Linien haben würde, ebenfalls in Å. In der fünften Kolonne ist die Intensität der Linien relativ zur Intensität der Linie $2p_1-3d_1$ angegeben, welche letztere die weitaus stärkste von diesen Linien war. Für die Linie $2p_1-3d_1$ war dabei Formel 6 zu Grunde gelegt, für die Linie $2p_1-3d_2$ dagegen Formel 5, indem bei der letzteren die Zeemanaufspaltungen gegenüber den Abständen δ , wo die Streifenverschiebungen stattfanden, schon nicht mehr zu vernachlässigen waren. Bei den Linien $2p_1-4d_1$ und $2p_1-3s$ konnte nur noch das Verschwinden des z. B. unteren Streifens festgestellt werden. Das Wiedererscheinen eines Streifens in verschobener Stellung konnte nicht mehr wahrgenommen werden. Gleichzeitig sind die δ von der selben Grösse wie die Zeemanaufspaltungen geworden. Wenn man die Ungewissheit betreffend die Halbwertsbreiten, die ebenfalls in die selbe Grössenordnung hineinfallen dürften, in Betracht zieht, so wird die Ungenauigkeit der berechneten Zahlen nicht mehr weiter zu betonen sein. Für $2p_1-4d_1$ und $2p_1-3s$ ist denn auch wieder Formel 6 angenommen worden, sodass die in der Tabelle angegebenen Zahlen eine nähere Angabe nur über den oberen Grenzwert der Intensität dieser Linien darstellen. Für die übrigen Linien: $2p_1-4d_2$; $2p_1-5d$ und $2p_1-4s$ konnte überhaupt kein Verschwinden eines Streifens mehr gefunden werden. Für solche Uebergänge kann ebenfalls nur eine obere Grenze für die Intensität angegeben werden.

Anwendung der Intensitätsbeziehungen in Multipletts.

Da die Linie $2p_2-3d_2$ zusammen mit den beiden Linien $2p_1-3d_1$ und $2p_1-3d_2$ ein Multiplett bildet, lässt sich

auf Grund der Intensitätsregeln, die von Ornstein und Burger zuerst aufgefunden wurden, der f -Wert zweier der drei Multiplettlinien berechnen, wenn der dritte Wert gemessen ist. Aus $f_{2p_2 \rightarrow 3d_2} = 0,20$ ergibt sich $f_{2p_1 \rightarrow 3d_1} = 0,18$ und $f_{2p_1 \rightarrow 3d_2} = 0,02$. Eine notwendige Voraussetzung für die Anwendbarkeit dieser Intensitätsregeln ist zwar, dass die Differenzen zwischen den Termwerten der p - bzw. der d -Zustände unter sich klein seien verglichen mit dem Abstand der p - von den d -Termen. Diese Voraussetzung ist in unserem Falle nur teilweise erfüllt, indem die Differenz $2p_1 - 2p_2$ fast 22 % der Differenz $2p_2 - 3d_2$ ausmacht. Die Folgerungen, die wir aus den Intensitätsregeln ziehen werden, können deshalb nur auf beschränkte Genauigkeit Anspruch erheben.

Wenn man aber den Ansatz $f_{2p_1 \rightarrow 3d_1} = 0,18$ als ungefähr gültig betrachtet, so lassen sich einerseits auf Grund der in der Tabelle 7 gegebenen Verhältniszahlen $\frac{f}{f_{2p_1 \rightarrow 3d_1}}$ die f -Werte für die anderen, vom $2p_1$ -Zustande ausgehenden Linien angeben. Andererseits lässt sich, wenn $f_{2p_1 \rightarrow 3d_1}$ bekannt ist, aus der an der Linie $2p_1 - 3d_1$ gemessenen magnetischen Drehung nach Formel (5) oder (6) die Zahl von Atomen im Zustande $2p_1$ berechnen und die so gefundene Zahl lässt sich vergleichen mit der auf Grund der Quantenstatistik eingangs dieses Abschnittes berechneten.

Die aus der beobachteten Drehung berechnete Zahl wird

$$N_{2p_1} = 1,3 \cdot 10^{14}$$

während aus dem Ansatz der Quantenstatistik folgen würde

$$N_{2p_1} = 3 \cdot 10^{-4} \cdot 8,94 \cdot 10^{16} = 2,7 \cdot 10^{13}.$$

Das aus der beobachteten Drehung folgende N_{2p_1} würde demnach 5 mal grösser sein als das nach der Quantenstatistik berechnete. Es ist schwierig, eine so grosse Un-

übereinstimmung auf die Ungenauigkeit der Messungen und auf das Versagen der Intensitätsregeln hinauszuschieben.

Wir haben in der Folge eine Reihe von Versuchen angestellt, um herauszufinden, aus welchem Grunde die Anzahl von Atomen im höheren Zustande grösser war als die berechnete. Diese Versuche haben indessen noch keine befriedigende Aufklärung gegeben. Es sind auf der Tafel einige Aufnahmen reproduziert, jedesmal die Linien $2p_1 - 3d_1$, $2p_1 - 3d_2$ und $2p_2 - 2s$ neben einander. Aus dem schon erwähnten Grunde, dass die Quarzplatten bei hohen Temperaturen angegriffen wurden, war es nicht möglich, die Zahl N_{2p_1} weiter zu vergrössern, wie es im Interesse der Genauigkeit der Messungen wünschbar wäre. Aufnahmen bei etwas tieferer Temperatur zeigen (vgl. die Tafeln), dass mit abnehmender Temperatur N_{2p_1} stärker abnimmt als N_{2p_2} . Das aus den Platten erschlossene Verhältnis ist: bei

$$\begin{array}{rcc}
 t_{R_2} = 960^\circ & t_{R_2} = 945^\circ & t_{R_2} = 920^\circ \\
 t_{R_1} = 1000^\circ \text{ C.}; & t_{R_1} = 985^\circ \text{ C.}; & t_{R_1} = 960^\circ \text{ C.} \\
 \frac{N_{2p_1}}{N_{2p_2}} = & 13 \cdot 10^{-4} & 10 \cdot 10^{-4} & 5 \cdot 10^{-4} \\
 & (6,8 - 32) \cdot 10^{-4} & (5 - 16) \cdot 10^{-4} & (3,6 - 10) \cdot 10^{-4}
 \end{array}$$

Es könnte die Möglichkeit in Betracht gezogen werden, dass ein Teil der Atome im Zustande $2p_2$ durch die Bestrahlung in die Zustände $2s$ und $3d_2$ gebracht werden, aus denen sie dann durch Ausstrahlung in den metastabilen Zustand $2p_1$ gelangen könnten. So könnte durch die Bestrahlung während der Exposition eine Verteilung auf die Zustände $2p_1$ und $2p_2$ hervorgebracht werden, bei welcher N_{2p_1} grösser wäre als im rein thermischen Gleichgewichtszustande. Es steht diesem allerdings gegenüber, dass, wie wir eben sahen bei Abnahme der Temperatur die Zahl N_{2p_1} , die

ja wesentlich durch die Bestrahlung bedingt wäre, auch abnimmt, trotzdem die Wahrscheinlichkeit, dass Atome aus $2p_1$ durch Stösse nach $2p_2$ übergeführt werden, mit abnehmender Temperatur kleiner, die Bedingung für eine Ansammlung von Atomen in $2p_1$ also günstiger werden sollte. Wir haben auf derselben Platte nach einander auch zwei Aufnahmen aufgenommen, die zweite mit ungefähr $\frac{1}{10}$ der Intensität wie die erste. Der Vergleich liess ersehen, dass von einer Verschiedenheit von N_{2p_1} unter den beiden Bedingungen kaum die Rede sein kann. Bevor durch einen eigens zu konstruierenden Apparat in neuen Versuchen eine Aufklärung gebracht ist, muss also die Frage nach der statistischen Verteilung als noch nicht erledigt betrachtet werden.

In der Tabelle 7, welche die Intensität der vom Zustande $2p_1$ ausgehenden Linien angibt, sind unter anderem die f -Werte der Linien $2p_1 - 4d_1$ und $2p_1 - 3s$ angegeben; sie sind, wenn $f_{2p_1 - 3d_1} = 0,18$ gesetzt wird: $f_{2p_1 - 4d_1} < 0,06 \cdot 0,18$ und $f_{2p_1 - 3s} < 0,025 \cdot 0,18$. Da durch eine Anwendung der Intensitätsregeln für Multipletts, die Beziehungen $f_{2p_2 - 4d_2} = f_{2p_1 - 4d_1} \cdot 1,1$ und $f_{2p_2 - 3s} = f_{2p_1 - 3s}$ erhalten werden, so lassen sich auch die f -Werte von Linien, die nicht direkt beobachtet werden konnten, wenigstens roh annäherungsweise angeben zu $f_{2p_2 - 4d_2} < 0,012$ und $f_{2p_2 - 3s} < 0,005$ so dass das Verhältnis $\frac{f_{2p_2 - 3s}}{f_{2p_2 - 4d_2}} = \text{ca. } 0,4$ wird. Obschon dieses Verhältnis nur ganz ungefähr stimmen kann, ist es doch interessant, beim Vergleich mit dem genauer bestimmten Werte von $\frac{f_{2p_2 - 2s}}{f_{2p_2 - 3d_2}}$ zu sehen, dass der Verhältniswert der Intensitäten für die ersten beiden sich entsprechenden Glieder der beiden Nebenserien in Tl ähnliche Werte besitzt.

g. Versuche an *Cd*-Dampf.

Das Spektrum des *Cd* besteht bekanntlich aus einem Singulett- und einem Triplettssystem, wobei der grösste Termwert, d. h. der Normalzustand des *Cd*-Atoms auf einen Singulett *S*-Term entfällt. Es wird dieser gewöhnlich mit $1S$ bezeichnet. Diesem Sachverhalte entsprechend treten als Absorptionslinien in nicht leuchtendem *Cd*-Dampfe nur Linien $1S - nP$ und $1S - np_2$ auf. Die erstere Art von Linien, der ein Uebergang von Singulettermen zu anderen Singulettermen entspricht, wird als normale Kombination betrachtet, während die Linien, welche Uebergängen zwischen Singulettermen und Termen des Triplettsystems entsprechen, die sogenannten Interkombinationslinien bei manchen Spektren ausfallen oder nur sehr schwach sind. Es bietet sich im Falle des *Cd* die Gelegenheit, die Intensität einer Interkombinationslinie und einer normalen Linie an demselben Atome zu bestimmen, indem von den beiden Arten von Spektrallinien je eine in dem mit einem Quarzspektrographen untersuchbaren Gebiete liegt. Es sind dies die Linien

$$1S - 2P \text{ bei } \lambda = 2288 \text{ \AA} \text{ und}$$

$$1S - 2p_2 \text{ bei } \lambda = 3261 \text{ \AA}.$$

Dass beide Linien in nicht leuchtendem *Cd*-Dampfe in Absorption auftreten, ist bereits von WOOD und GUTHRIE¹ nachgewiesen worden. Diese heben auch das merkwürdige

¹ WOOD u. GUTHRIE, *Astrophys. Journ.* 29, 211, 1909.

Vergleiche auch einige neuere Arbeiten, in welchen das Verhalten der beiden *Cd*-Linien in mehrfacher Hinsicht geprüft und verglichen wird. So wird bei H. Stücklen das Absorptionsspektrum des *Cd*-Atoms im Unterwasserfunken (*ZS. f. Phys.* 30, 24, 1924) beobachtet, wobei die Linie 2288 zufolge der Reihenfolge des Auftretens der beiden Linien unter verschiedenen Versuchsbedingungen als die stärkere erkannt wird. Ueber Fluoreszenzversuche und teilweise auch Absorptionsversuche an *Cd*-Dampf vergl. A. TERENIN, *ZS. f. Phys.* 31, 48, 1925.

Verhalten der beiden Linien in Bezug auf die Verbreiterung bei wachsendem Dampfdrucke hervor, ohne indessen quantitative Angaben betreffend Dampfdruck etc. zu machen.

Die Messungen an *Cd* zerfallen in zwei Gruppen, indem in einer ersten Serie von Versuchen mit einem dem Apparate für *Tl* genau entsprechenden Apparate gearbeitet wurde: Das Wärmebad R_4 (s. S. 50) bestand aus einem *Cu*-Rohr von $1\frac{1}{2}$ mm Wandstärke; die Temperaturmessung erfolgte mit Hilfe eines Avance-Chromnickel Thermoelements, das in der Mitte von R_4 mit dem Quarzrohre R_3 zur Berührung gebracht wurde und die Thermokräfte wurden mit Hilfe eines Zeigergalvanometers (Ausschlag ca. 4 cm) kontrolliert. Die Temperatur in R_1 bzw. zwischen R_1 und R_3 wurde bei allen Versuchen dieser Serie gemessen.

Da nun der Dampfdruck des *Cd* bei den in unserem Falle vorliegenden Temperaturen ganz ungeheuer stark von der Temperatur abhängig ist, indem ein Grad Temperaturänderung einer Dampfdruckänderung um mehrere Prozent entspricht, so ist es klar, dass mit der eben genannten Versuchseinrichtung nur eine ganz rohe Bestimmung der *f*-Werte für die *Cd*-Linien möglich war. Die Messungen wurden daher in einer zweiten Reihe von Versuchen mit besserer experimenteller Ausrüstung wiederholt; es wurden als Wärmebad der schon Seite 52 erwähnte Kupferblock und als Temperaturmessapparat zwei *Pt-PtRh*-Thermoelemente, zusammen mit einer thermokraftfreien Kompensationsaufstellung nach Diesselhorst verwendet. Die Versuche dieser zweiten Serie mussten natürlich, infolge der besseren Definition und der genaueren Messung der Temperatur Resultate liefern, deren Zuverlässigkeit eine ganz andere Grössenordnung besitzt als die Versuche der ersten Reihe.

Es werden im Folgenden zunächst die Resultate der

ersten Versuchsreihe angegeben, worauf nach kurzer Diskussion zu den Ergebnissen der genaueren zweiten Reihe übergegangen wird.

Erste Versuchsreihe. (ungenauere Temperaturmessung).

a) Linie $1S-2P_2$. $\lambda = 3261 \text{ \AA}$.

Da die Quarzfenster durch den Cd -Dampf in keiner Weise angegriffen werden, und da für Cd keine so hohen Temperaturen erforderlich sind wie für Tl , liess sich die Dispersionsmessung an $\lambda = 3261 \text{ \AA}$ sehr rasch erledigen. Die wichtigeren Daten sind im Folgenden für diesen Versuch angegeben:

$$t_{R_2} = 522^\circ \text{ C. } t_{R_1} = 560^\circ \text{ Dampfdruck } p = 20,9 \text{ mm.}$$

Die Drehung χ kann verfolgt werden von 20° bis 300° . Die Zahl der Aufnahmen bei dieser Temperatur ist 6. Aus dem Mittelwerte der Ausmessungen wird $f = 1,93 \cdot 10^{-3}$.

b) Linie $1S-2P = 2288 \text{ \AA}$.

Für die Versuche der ersten Reihe, die gewissermassen als Vorversuche für die spätere genauere Bestimmung betrachtet werden können, sind die wichtigeren Daten in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

In der zweit-letzten Kolonne sind die f -Werte, so wie sie sich aus den beobachteten Drehungen ergaben, eingetragen. Die Genauigkeit, mit der diese Zahlen angegeben sind, entspricht der Genauigkeit, mit der die Konstante $\chi \cdot \delta^2$ aus der Drehungskurve erschlossen werden konnte. In einer eigens angelegten Kolonne ist auch vermerkt, wie genau der Verlauf der experimentellen Kurve mit dem Verlaufe einer berechneten Kurve übereinstimmt. Als Beispiel für eine solche Kurve ist der Verlauf für den als Nr. 3 bezeichneten Fall dargestellt. (Fig. 9).

Ergebnis der Vorversuche bei der Linie 1S-2P
von Cd.

	t_{R_2}	t_{R_1}	p	χ	Zahl d. Aufn.	Kurve	f	$f_{\text{kor.}}$
1.	320°	377°	0,10	45°-400°	2	s. genau	$2,06 \pm 0,2$	1,06
2.	334°	391°	0,168	45°-350°	2	ungenau	2,15-2,59	1,10-1,33
3.	369°	420°	0,516	45°-430°	2	zieml. genau	$2,09 \pm 0,2$	1,07
4.	428°	480°	2,65	45°-300°	2	genau	$1,90 \pm 0,2$	0,98
5.	440°	490°	3,08	20°-200°	1	mittel genau	$2,27 \pm 0,4$	1,16
6.	436°	490°	3,08	20°-200°	1	„ „	$2,22 \pm 0,4$	1,04
7.	452°	506°	4,70	13°-193°	1	sehr genau	$2,34 \pm 0,2$	1,20
8.	461°	517°	5,80	10°-190°	1	„ „	$2,1 \pm 0,1$	1,08
9.	415°	472°	1,86	97°-367°	1	„ „	$2,37 \pm 0,2$	1,22
10.	419°	532°	2,08	94°-364°	1	„ „	$2,37 \pm 0,2$	1,22
11.	424°	720°	2,39	91°-361°	1	zieml. genau	$2,93 \pm 0,2$	1,50
12.	252°	334°	$4,9 \cdot 10^{-3}$	82°-172°	1	sehr ungenau	$2,56 \pm 0,5$	1,31
13.	268°	350°	$1,08 \cdot 10^{-2}$	79°-259°	1	zieml. ungenau	$2,65 \pm 0,5$	1,36
14.	292°	371°	$3,1 \cdot 10^{-2}$ (nach Braune $3,8 \cdot 10^{-2}$)	76°-166°	1	sehr ungenau	$3,1 \pm 0,5$	1,59
15.	450°	517°	4,49	26°-116°	1	genau	$2,4 \pm 0,25$	1,23
16.	457°	525°	5,28	26°-116°	1	„	$1,93 \pm 0,5$	0,97
17.	399°	462°	1,22	10°-400°	9		$2,29 \pm 0,1$	1,18
						Mittel	2,34	1,20

Wie man aus der gegebenen Zusammenstellung ersehen kann, sind die f -Werte alle ausserordentlich hoch und zwar besonders hoch für Versuche, bei denen t_{R_1} viel höher als t_{R_2} war. Dieser Umstand deutete darauf hin, dass es sich um mangelhafte Definition insbesondere der Temperatur t_{R_2} handeln dürfte. In der Tat: wenn t_{R_1} viel höher als t_{R_2} ist, wird der obere Teil von R_2 viel wärmer sein als der untere und dann event. auch das Ende von R_2 wärmer als das eben von unten damit zur Berührung gebrachte Thermoelement.

Aus allen diesen Gründen erschien es notwendig, die Genauigkeit der Definition und der Messung der Temperatur

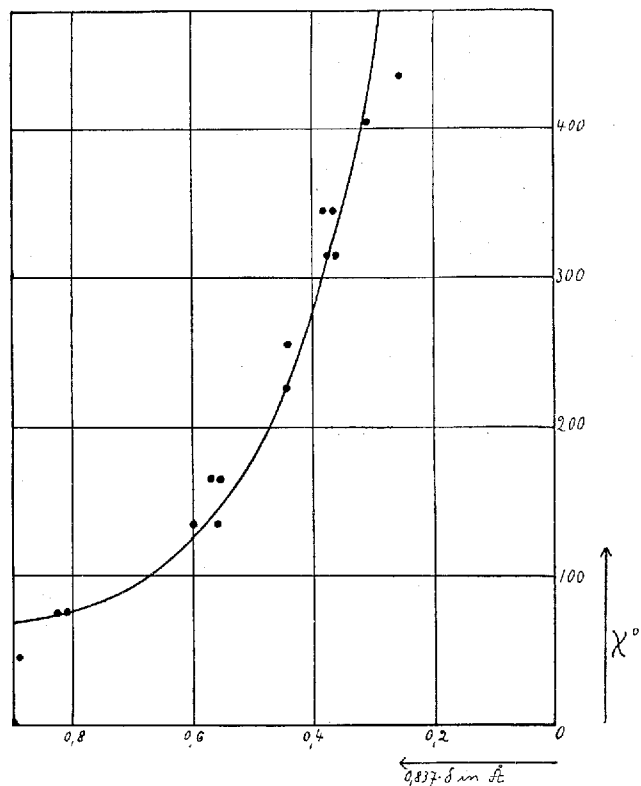


Fig. 9.

in R_2 zu vervollkommen, und es wurde aus diesem Grunde der eingangs genannte genauere Apparat aufgebaut.

Zweite Versuchsreihe. (Genaue Temperaturmessung).

Es werden im Folgenden dieselben Versuchsdaten, die mit Bezug auf die Versuche mit ungenauer Temperaturmessung angegeben waren, auch für die Versuche mit präziserer Temperaturmessung angeben.

a) Linie $1S-2_{p_2}$ $\lambda = 3261 \text{ \AA}$.

$t_{R_2} = 560^\circ$ $t_{R_1} = 577^\circ$ $p = 42,2 \text{ mm}$ $\chi = 7^\circ - 260^\circ$

9 Aufnahmen.

Die Temperatur bei den verschiedenen Aufnahmen war um einige zehntel Grad verschieden, und diese Schwankungen wurden bei Berechnung der Drehungskurve berücksichtigt. Die experimentelle Drehungskurve schliesst sich dann an eine Kurve mit theoretischem Verlauf an mit einer Genauigkeit, die Abweichungen von ein bis zwei Hundertstelmillimetern auf der Platte entspricht. Es ergibt sich

$$f = 1,92 \cdot 10^{-3} \pm 0,2 \cdot 10^{-3}$$

Ein Fehler von 1° in der Temperaturmessung würde diesen Wert um 1,8 % verändern.¹

b) Linie 1S—2P.

1) $t_{R_2} = 307,5$ $t_{R_1} = 332,0$ $p = 5,93 \cdot 10^{-2}$ mm nach Egerton
 $p = 6,6 \cdot 10^{-2}$ mm „ Braune.

Die Drehungskurve wird zwischen $\chi = 5^\circ$ und $\chi = 320^\circ$

¹ Ausser dieser Messung wurden mit dem selben Apparat noch einige Aufnahmen bei höherer Temperatur gemacht. Infolge der stark unsymmetrischen Rotverbreiterung der Absorptionslinie war es dann aber nur auf der kurzwelligen Seite der Linie möglich, genaue Messungen vorzunehmen. Auf der langwelligen Seite konnte infolge eintretender Absorption nur eine einzige oder höchstens noch eine ganz undeutliche zweite Streifenverschiebung wahrgenommen werden. Die Fehler bei diesen Messungen müssen deswegen als ungefähr doppelt so gross angesetzt werden wie bei der im Text soeben erwähnten Messung an dieser Linie. Die Ergebnisse waren

bei $t_{R_2} = 760^\circ \text{C}$	$p = 920$ mm Hg	$f = 1,77 \cdot 10^{-3}$	} $\pm 0,4 \cdot 10^{-3}$
794°	1012 „	2,3 „	
814°	1240 „	2,4 „	
843°	1640 „	2,4 „	

Sie zeigen, zusammen mit den Ergebnissen, die in Tabelle Seite 73 für die Linie 2288 von Cd angegeben sind, dass sich in einem Druckintervall von $\frac{1}{10}$ mm Hg bis zu über zwei Atmosphären Cd-Dampf die f -Werte zunächst für die Linie 2288 und dann für die Linie 3261 Å gar nicht oder doch um weniger als etwa 20 % verändern.

gemessen, indem 9 Aufnahmen bei verschiedenen Winkeln gemacht werden. Auch diese Messungen schliessen sich innerhalb eines Messfehlers von $\frac{1}{100}$ mm auf der Platte an eine berechnete Kurve an. Für die Dispersionskonstante ergibt sich

$f = 1,37 \pm 0,1$ wenn der Dampfdruck nach Egerton eingesetzt wird.

$f = 1,23 \pm 0,1$ „ „ „ nach Braune eingesetzt wird.

Ein Fehler von 1° in der Temperaturmessung würde eine Verfälschung des Resultates von $4,1\%$ mit sich bringen.

2) $t_{R_2} = 408^\circ,0$ $t_{R_1} = 449^\circ$ $p = 1,55$ mm nach Braune.

Die Drehungskurve wird zwischen $\chi = 30^\circ$ bis $\chi = 440^\circ$ gemessen und ist in Kurve 10 dargestellt. Aus den angegebenen Versuchsdaten und der Drehungskurve wird hier

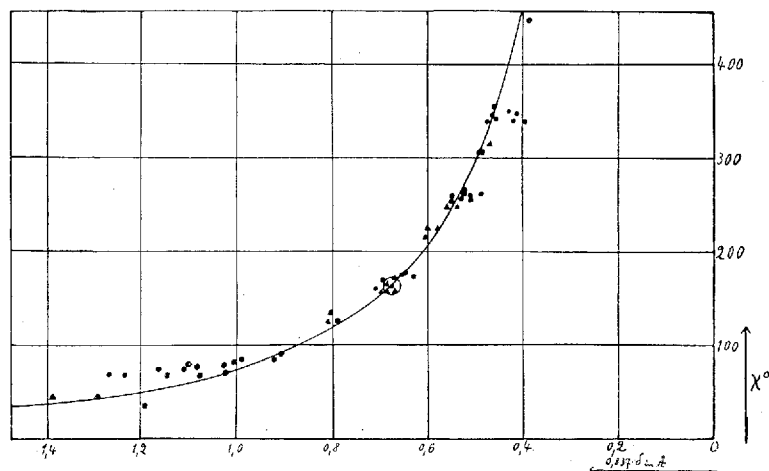


Fig. 10.

Genaueste Messung an der Cd-Linie 1S — 2P.

Besonders genau bestimmte Punkte sind als Dreiecke (▲) eingetragen. Ein Kreis in der Mitte der Kurve entspricht der angenommenen Versuchsgenauigkeit ($f = 1,20 \cdot 0,05$).

$$f_{1S-2P} = 1,20 \pm 0,05.$$

Die angegebene Genauigkeit entspricht auch hier wieder der Annahme, dass Fehler in der Temperaturmessung nicht vorkamen. Ein Fehler von 1°C würde eine Verfälschung des Resultates um 2,7% zur Folge haben. Es ist wahrscheinlich, dass ein Fehler von solcher Grösse nicht vorhanden ist, da bei mehreren der hier erwähnten Aufnahmen die gemessene Temperatur sich während 15 Minuten nicht um mehr als $\frac{1}{10}^\circ \text{C}$ geändert hat. Eventuelle Fehler in der benutzten Braune'schen Dampfdruckkurve könnten sich natürlich ebenfalls zum obigen Fehler hinzuaddieren und sind bei dem Ansatz für die Genauigkeit der Messungen als abwesend angenommen worden.

Auf Grund der genaueren Messungen an *Cd* ist es nun klar, dass in den ersten Messungen mit ungenauer Definition der Temperatur ein systematischer Fehler vorhanden war, indem im Allgemeinen die vom Thermoelement angezeigte Temperatur etwa 20° tiefer lag als die wirkliche Temperatur in R_2 . Aus diesem Grunde ist in der letzten Kolonne bei der Zusammenstellung dieser Messungen (S. 73) ein Wert $f_{\text{kor.}}$ angegeben, der aus den in der vorletzten Kolonne angegebenen f -Werten durch Multiplikation mit einem Faktor hervorgeht, so dass der Mittelwert der f -Werte gleich 1,2 wird.

VIERTER ABSCHNITT

Diskussion.

In den beiden eingangs erwähnten vorläufigen Mitteilungen wurde angedeutet, dass aus den Intensitäten der untersuchten Linien von *Cd* und von *Tl* Schlüsse in Bezug

auf die Hauptquantenzahlen der Zustände $3d$ von Tl und $2P$ von Cd gezogen werden könnten. Die Lage des Problems der Bedeutung der Hauptquantenzahlen hat sich indessen in der Zwischenzeit etwas verschoben, namentlich infolge der Entwicklung der Quantenmechanik, und es scheint im gegenwärtigen Augenblick schwierig zu sein, sichere Schlüsse im einen oder anderen Sinne zu ziehen. Wie aus der nachfolgenden Diskussion hervorgehen wird, ist es auch wirklich nur bis zu einem gewissen Grade möglich, die Beobachtungen im Sinne der alten Quantentheorie zu verstehen, indem einige Punkte, welche Annahmen man auch machen möge, im Widerspruche mit solchen Erwartungen stehen.

Aus der Theorie des periodischen Systems¹ folgt zunächst, dass den Zuständen $2p$ und $2s$ in Tl die Hauptquantenzahlen 6 bzw. 7 zukommen. Für den Zustand $3d$ war es fraglich, ob für ihn $n = 3$ oder $n = 6$ anzusetzen wäre. Die gemessenen Intensitätswerte, die bei Diskussion dieser Frage hauptsächlich herangezogen werden können, sind

$$\begin{aligned} f_{2p_2-2s} &= 0,080 \\ f_{2p_2-3d_2} &= 0,20 \\ f_{2p_2-3s} &< 0,005 \\ f_{2p_2-4d_2} &< 0,012 \end{aligned}$$

Auf Grund dieser Zahlen scheint es nun naheliegend zu sein, dem Zustande $3d$ die Hauptquantenzahl 6 zuzuordnen, da ja die beiden Linien $2p_2 - 2s$ und $2p_2 - 3d_2$ von ähnlicher Stärke sind. Bei der Zuordnung der genannten Quantenzahlen sind nämlich die den beiden Uebergängen entsprechenden Intensitäten mit den Fourierkoeffizienten² von

¹ N. BOHR, Ann. d. Phys. 71, 288, 1923.

² Ueber eine Berechnung der harmonischen Komponenten von Elektronenbahnen und die Anwendung solcher Berechnungen auf die Intensitäten in Alkalispektren vgl. bei F. C. HOYT, Phys. Rev. 25, 174, 1925 und 26, 749, 1925.

nahe bei einander liegenden Fouriertermen der verschiedenen Bahnen verknüpft, nämlich mit den Koeffizienten von $1\omega - \sigma$ im Falle $2p_2 - 2s$ und $0\omega + \sigma$ im Falle von $2p_2 - 3d_2$. Hätte man zufolge der anderen Normierungsmöglichkeit für $3d$ die Hauptquantenzahl 3 angenommen, so würde zufolge dem Korrespondenzprinzip zu erwarten sein, dass der Uebergang $2p_2 - 3d_2$, dessen Intensität in diesem Falle mit dem Fourierkoeffizienten von $3\omega - \sigma$ verknüpft wäre, schwächer wäre als der Uebergang $2p_2 - 1s$. Das letztere würde in Widerspruch mit den Beobachtungen sein. Wenn man annehmen würde, dass σ im Falle der 6,2 Bahn mehrmals so gross wie ω sein würde, so könnte man dadurch allerdings erreichen, dass die Fourierkoeffizienten für $3\omega - \sigma$ verhältnismässig grosse Werte erhalten würden; dasselbe müsste dann aber auch, sogar in noch höherem Masse mit der 7,1-Bahn passieren und aus demselben Grunde wie der Koeffizient von $3\omega - \sigma$ gross wurde, müsste der von $\omega - \sigma$ (der Uebergang $2p_2 - 2s$) sehr klein werden, was wiederum nicht mit der Erfahrung übereinstimmen würde. Genau derselbe Einwand würde sich erheben lassen, wenn man versucht, für $2s$, $2p$ und $3d$ die Hauptquantenzahlen 7, 2 und 3 zu setzen. Die genannten Schlüsse werden in gewissem Masse gestützt durch die f -Werte, die wir, wenigstens in grober Annäherung, für die Intensitäten der nächsten Serientglieder haben ansetzen können. Gerade in diesen Werten scheint aber auch andererseits etwas Unerklärliches zu liegen, worauf wir nach Besprechung der Ergebnisse an Cd zurückkommen werden.

Für Cd ergibt es sich in der Theorie des periodischen Systems, dass das Atom in seinem Normalzustande 2 Elektronen in 5,1-Zuständen gebunden enthält. Für den ersten p -Zustand war dann von BOHR auf Grund der Starkeffekte

an Hg ¹ angenommen worden, dass es sich um 2,2-Bahnen handle, d. h. um nicht eindringende Bahnen, deren Charakter von den entsprechenden Zuständen bei den Alkaliatomen sehr verschieden sein würde. Auf Grund des für den Uebergang $1S-2P$ gefundenen f -Wertes von der Grösse 1,2 war in der vorläufigen Mitteilung geschlossen worden, dass diese P -Bahn nicht eine 2,2-Bahn sein könne, sondern dass es eine 5,2-Bahn sei, und dass somit die Zustände $2P$ in Hg , Cd und Zn von den entsprechenden Zuständen bei den Alkaliatomen nicht wesensverschieden seien. Zur Begründung eines solchen Ansatzes wurde ein Summensatz² herangezogen, demzufolge die Summe der f -Werte für die vom Normalzustande des Cd ausgehenden Linien gleich 2 sein soll. Das Ergebnis $f_{1S-2P} = 1,2$ bedeutet dann nämlich, dass die Linie $1S-2P$ stärker ist als jede andere Linie $1S-nP$, indem sie allein schon anderthalb mal so stark ist wie die Summe aller übrigen Absorptionslinien und der kontinuierlichen Absorption. Würde man für die $2P$ -Bahn die Hauptquantenzahl 2 ansetzen, so würde ihre Intensität dem Fourierkoeffizienten von $3\omega - \sigma$ entsprechen; es wäre in solchem Falle zu erwarten, dass diese Linie schwächer wäre als z. B. die Linie $1S-6P$, deren Intensität ja dem Koeffizienten von $\omega + \sigma$ entsprechen würde. Ein Einwand, dass der Koeffizient von $3\omega - \sigma$ verhältnismässig gross sein könnte, indem σ mehrmals grösser als ω sein könnte, lässt sich kaum für Cd und Hg erheben, nachdem eine derartige Annahme, wie wir vorhin sahen, bei dem dem Hg benachbarten Tl keinerlei Erklärung herbeizuführen vermag.

¹ HANSEN, TAKAMINE u. WERNER, Det kgl. Danske Vidensk. Selsk. 5, 3, 1923.

² W. Kuhn, ZS. f. Phys. 33, 408, 1925, vgl. auch W. Thomas, Naturwiss. 13, 627, 1925 und F. Reiche und W. Thomas, ZS. f. Phys. 34, 510, 1925.

Es wurde schon in der vorläufigen Mitteilung darauf hingewiesen, dass die Grösse des Wertes $f_{1S-2P} = 1,2$ offensichtlich als mit dem Vorhandensein von 2 in äquivalenten Bahnen gebundenen Elektronen im Normalzustande des *Cd* in Zusammenhang stehend betrachtet werden muss, indem es zwei Elektronen gibt, von denen jedes unter dem Einfluss von Licht einer Frequenz, entsprechend 2288 Å, eine Aenderung seiner Bindungsart erleiden kann.

Es ist in diesem Zusammenhange interessant, darauf aufmerksam zu machen, dass diese erste Linie bei *Cd* schon allein $\frac{3}{5}$ der Gesamtstärke der Absorptionslinien des *Cd*-Atoms enthält, während im Falle des *Tl* die Summe der Intensitäten $2p_2-2s$ und $2p_2-3d_2$ gleich 0,28 ist und somit nur $\frac{1,4}{5}$ der Gesamtintensität der vom $2p_2$ -Zustande ausgehenden Absorptionslinien ausmacht. Falls der benutzte Summensatz richtig ist, folgt aus diesen Darstellungen, dass die kontinuierliche Absorption im Falle des *Tl* viel grösser als im Falle des *Cd* sein muss. Man könnte geneigt sein, hierin einen Anklang zu sehen an den Umstand, dass die beiden ersten Linien bei *Tl* Fourierkoeffizienten von $1\omega - \sigma$ bzw. $0\omega + \sigma$ entsprechen, deren Beträge klein sein dürften, während die Intensität der Linie $1S-2P$, mit der hier sehr starken Komponente $0\omega + \sigma$ verknüpft¹ ist.

¹ Bei der *Tl*-Linie $6,2 \rightarrow 6,3$ sind die effektiven Quantenzahlen, insbesondere für den Zustand $6,3$ nur wenig grösser als die azimutale Quantenzahl, woraus dann folgt, dass die Exzentrizität und damit auch der Koeffizient von $0\omega + \sigma$ recht klein sein würde. Dafür müsste dann aber der Koeffizient von $1\omega + \sigma$ beträchtlich werden. Bei der *Cd*-Linie $5,1 \rightarrow 5,2$ dagegen würde es sich um einen Fall handeln, wo wenigstens im Grundzustande die Exzentrizität sehr gross wäre.

Es sei in diesem Zusammenhange auch an die Verhältnisse bei *Nα* erinnert, wo bekanntlich den beiden Uebergängen $1s-2p_2$ (D_1) und $1s-2p_1$ (D_2) zusammen eine f -Summe von nahezu 1 zukommt, wobei diesen Uebergängen ebenfalls die Schwingung $0\omega + \sigma$ entspricht.

Wenn man dann aber die Betrachtung fortsetzt und sie z. B. auf die Linie $2p_2 - 4d_2$ von *Tl* anwenden will, so erscheint etwas befremdend, dass dieser Linie, die nach allem Vorhergehenden einem Uebergange $6,2 - 7,3$ entsprechen würde, deren Intensität also mit dem Fourierkoeffizienten von $\omega + \sigma$ verknüpft sein sollte, ein f -Wert von weniger als $\frac{1}{100}$ zukommen soll. Denn aus dem selben Grunde wie $0\omega + \sigma$ in diesem speziellen Falle schwach ausgefallen war (vgl. die Anmerkung), müsste ja $1\omega + \sigma$ hier recht kräftig werden. Es scheint hier und wohl überhaupt bei »normalen« Serien viel mehr die Reihenfolge in der Serie als die Hauptquantenzahl das Wesentliche zu sein, was das Verhältnis der Intensität zweier Serien-Linien bedingt. In der neuen Quantenmechanik treten nun hauptsächlich die Termwerte und Intensitäten als wesentliche Bestimmungsstücke auf, währenddem die Quantenzahlen ihre Bedeutung verloren haben, und das »Eindringen« oder »Nichteindringen« nur in dem für die Bewegung zu Grunde zu legenden Kraftgesetz Bedeutung erlangt. Falls die neue Quantenmechanik sich bei den Spektren höherer Atome mit Erfolg wird durchführen lassen, so wäre also zu erwarten, dass sie in manchen Fällen Resultate liefert, die von den Ergebnissen der alten Quantentheorie in hohem Masse abweichen.

Eine bessere und sogar sehr befriedigende Uebereinstimmung mit den Forderungen des Korrespondenzprinzips gibt der Vergleich der Intensitäten der Linien $1S - 2p_2$ von *Cd* und *Hg*. Für *Cd* ergab sich aus unserer Untersuchung $f_{1S-2p_2} = 1,9 \cdot 10^{-3}$ und für *Hg* fanden Füchtbauer und Joos aus Absorptionsmessungen (vgl. Tabelle 3) etwa $2,5 \cdot 10^{-2}$. Nun ist schon darauf hingewiesen worden, dass man es hier mit sogenannten Interkombinationslinien zu

tun hat, indem die diesen Linien zugeordneten Uebergänge von einem Term des Singulettsystems nach einem Term des Triplettsystems führen. Wenn man nun die modellmässigen Verhältnisse bei den Multiplettspektra, insbesondere im Lichte von neueren Anschauungen betrachtet¹, wonach den Elektronen ausser ihrer Ladung ein magnetisches Moment zukommt, so ergibt es sich, dass der Unterschied zwischen Singulett- und Tripletttermen darin zu suchen ist, dass der Elektronenmagnet des Serienelektrons gegenüber dem Reste des Atomes in verschiedener Weise orientiert sein kann. Der Unterschied zwischen den Termgrössen der Singulett- und der Triplets gibt dann ein Mass für die Grösse dieser Kopplungsenergie; ihre Festlegung ist also wesentlich bedingt durch die Orientierung des kleinen Elektronenmagneten auf dem im Innern des Atomes verlaufenden Teile seiner Bahn; solange diese Energie gross ist gegenüber Störungen von aussen, so kann dann angenommen werden, dass auch die Orientierung des Elektronenmagneten (auch unter Einfluss von Bestrahlung) erhalten bleibt und man gelangt so zu der schon von Kronig ausgesprochenen Vermutung, dass die Interkombinationen normalerweise nicht auftreten sollten. Indessen zeigt aber die weitere Diskussion der Multiplettspektra, dass die Erscheinungen, welche eine Trennung der Triplett-terme unter sich (p_1, p_2, p_3) veranlassen, sehr wohl eine Störung herbeiführen könnten, die eine Durchbrechung jener Regel veranlassen würde. Den

¹ S. GOUDSMIT und G. E. UHLENBECK, Naturw. 13, 953, 1925; Nature 117, 246, 1926. Im Lichte der neuerdings von Heisenberg vorgeschlagenen Deutung des spektroskopischen Verzweigungssatzes (ZS. für Phys., im Erscheinen begriffen) kann die im Texte angedeutete Modellbetrachtung kaum aufrecht erhalten werden. Das wesentliche worauf es hier ankommt, nämlich dass die Intensität der Interkombinationen dem Quadeate der Tripletttaufspaltung proportional ist bleibt aber auch bei der neueren Auffassung erhalten.

verschiedenen Triplettermen würde je eine verschiedene Orientierung der Elektronenbahn als ganzer zukommen und die Energie, welche dieser Art von Orientierung zukommt, würde in den Abständen der Tripletterme unter sich zum Ausdrucke kommen. Sobald dann diese letztere Energie von vergleichbarer Grösse würde, wie der Abstand Singulett-Triplett, so ist infolge der zweierlei Orientierungsbestreben (Elektronenmagnet auf der innern Bahnschlinge gegen den Atomrest, bezw. Elektronenbahn als Ganzes gegen die Resultierende von Elektronenmagnet und Atomrest) das Eintreten von Komplikationen zu erwarten. Die Amplitude von in solcher Weise veranlassten Schwingungen, die mit einer Aenderung der Orientierung des Elektronenmagneten gegen den Atomrest, das heisst mit dem Auftreten von Interkombinationslinien verbunden wären, dürfte dann etwa proportional dem Verhältnis von Triplettabstand zum Abstände Singulett-Triplett angesetzt werden, die Intensität der Interkombinationslinien also selber proportional dem Quadrate dieses Verhältnisses. Im Falle von *Cd* und *Hg* sind die Abstände Singulett-Triplett ungefähr die selben und es wäre demgemäss zu erwarten, dass das Intensitätsverhältnis der entsprechenden Interkombinationslinien gleich dem Quadrate der Triplettaufspaltungen in den beiden Atomen wird. In der Tat ist nun der Abstand der Triplettkomponenten $2p_1 - 2p_3$ in Schwingungszahlen bei *Hg* gleich 6398, bei *Cd* gleich 1713. Das Verhältnis der Quadrate dieser Grössen ist gleich 14 und ist in der Tat, wie schon in der vorläufigen Mitteilung auf Grund der rein empirischen Tatsachen erwähnt wurde, recht annähernd gleich dem der oben angegebenen *f*-Werte.

Zusammenfassung.

1. Es wird auf Grund der Ansätze der Dispersionstheorie ein Ausdruck für die longitudinale magnetische Doppel-

brechung für den Fall beliebiger anomaler Zeemaneffekte angegeben.

2. Es wird eine Zusammenstellung über den Inhalt früherer Arbeiten gegeben, die sich mit anomaler Dispersion in der Nähe und mit der Absorption im Gebiete von Spektrallinien befassen. Die Ergebnisse sind dabei auf die selben Einheiten umgerechnet, teilweise neu berechnet und in mehreren Fällen durch Kombination mit neueren Daten ergänzt worden.

3. Es wird die anomale magnetische Rotationsdispersion gemessen in nicht leuchtendem Dampfe von *Tl* und *Cd*. Auf Grund dieser Messungen sind die f -Werte für die Linien:

<i>Tl</i>	3776 Å	$2p_2 - 2s$	$f = 0,08$	
	2768	$2p_2 - 3d_2$	0,20	
<i>Cd</i>	3261	$1S_2 - 2p_2$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$(\pm 0,2 \cdot 10^{-3})$
	2288	$1S - 2P$	1,20	$(\pm 0,05)$

Bei *Tl* wurden auch Linien beobachtet, die vom Zustande $2p_1$ ausgehen und deren Intensitätsverhältnisse werden wenigstens roh annäherungsweise bestimmt. Durch Anwendung der Intensitätsregeln für Multipletts können Schlüsse auf die absoluten f -Werte auch dieser Linien gezogen werden und auch Schlüsse für Linien, die nicht direkt beobachtet werden konnten. ($2p_2 - 3s$ und $2p_2 - 4d_2$).

4. Es wird diskutiert, in welcher Weise die absoluten und relativen f -Werte im Lichte verschiedener gegenwärtig in Betracht zu ziehender theoretischer Gesichtspunkte betrachtet werden und bis zu welchem Grade sie eventuell auch verstanden werden könnten. Währendem die Frage nach den Hauptquantenzahlen unsicher ist, scheint sich in Bezug auf die Intensität der Interkombinationslinien eine korrespondenzmässige Betrachtung mit befriedigendem Resultate durchführen zu lassen.

Die Untersuchung wurde auf Veranlassung von Prof. N. BOHR ausgeführt am Institut für theoretische Physik in Kopenhagen. Ich möchte ihm, wie auch Herrn Prof. H. A. KRAMERS meinen Dank aussprechen für Anregungen, die ich erhalten habe, ebenso Herrn Prof. H. M. HANSEN für seine Mithilfe im Anfange der Versuche und Herrn Prof. T. TAKAMINE für die Hilfe bei einigen Versuchen an *Cd*. Der Aufenthalt in Kopenhagen ist mir vom International Education Board ermöglicht worden, wofür ich dieser Stiftung auch an dieser Stelle nochmals danken möchte.

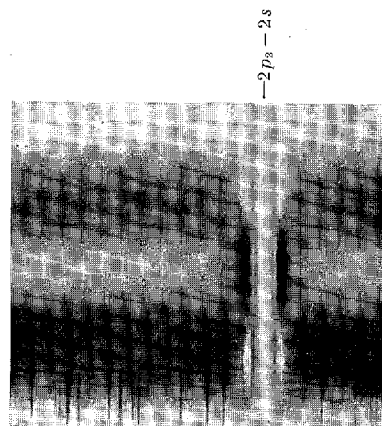
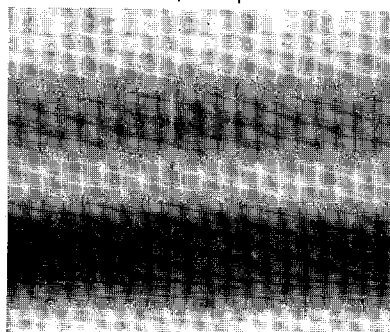
Zürich, *phys. chem. Inst. der Universität*.
20. April 1926.

W. Kuhn.

INHALTSÜBERSICHT

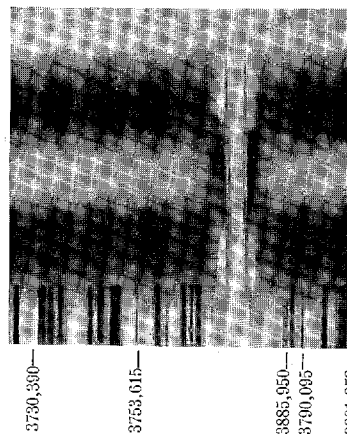
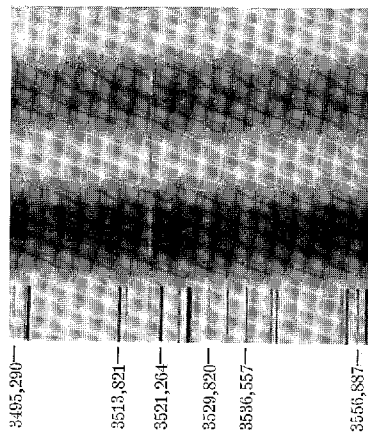
	Seite
Einleitung	3
1. Abschnitt: Zusammenhang zwischen Dispersion (Absorption) und Magnetorotation	6
Die Dispersionsformel; Vereinfachungen für den Fall der vor- liegenden Untersuchung	6
Berechnung der Magnetorotation für den Fall beliebiger ano- maler Zeemaneffekte	10
Beziehungen zu Absorption	8 und 15
2. Abschnitt: Ueber Resultate von älteren Untersuchungen	16
3. Abschnitt: Messung der magnetischen Rotationsdispersion in <i>Tl</i> und <i>Cd</i>	43
a) Versuchsanordnung	44
b) Messung des Drehwinkels	45
c) Messung von δ	46
d) Messung des Magnetfeldes	47
e) Temperatur und Dampfdruck	50
f) Versuche an <i>Tl</i>	54
Symmetrie des Effekts	58
Abhängigkeit d. Drehung von d . Wellenlänge	59
f -Werte für die Linien $2p_2 - 2s$ und $2p_3 - 3d_2$	61
Linien, die vom Zustande $2p_1$ ausgehen	64
Anwendung der Intensitätsbeziehungen in Multipletts ..	66
Statistische Verteilung auf die Zustände $2p_2$ und $2p_1$..	68
g) Versuche an <i>Cd</i> -Dampf	70
Erste Versuchsreihe	72
Zweite Versuchsreihe	74
4. Abschnitt: Diskussion	77
Zusammenfassung	85

Vergl.
6,3 mal



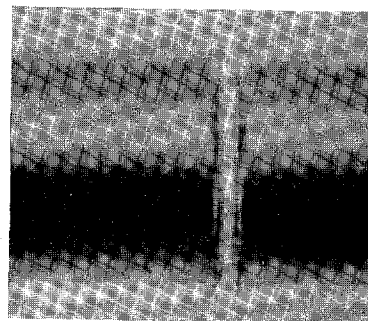
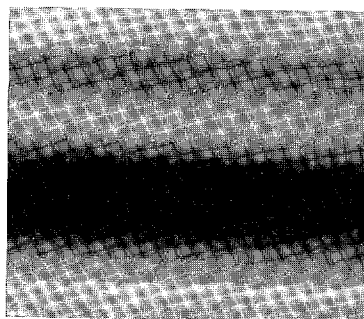
Nr. 1.
 $t_{R_2} = 960^\circ$

Vergl.
6,0 mal



Nr. 2.
 $t_{R_2} = 945^\circ$

Vergl.
6,0 mal



Nr. 3.
 $t_{R_2} = 920^\circ$

Magnetorotation an den Linien

$2p_2 - 2s$	$\lambda = 3776 \text{ \AA}$
$2p_2 - 3d_1$	$\lambda = 3519 \text{ \AA}$
$2p_2 - 2d_2$	$\lambda = 3529 \text{ \AA}$

