

Sitzungsberichte

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen
Abteilung

der

Bayerischen Akademie der Wissenschaften

zu München

1925. Heft I

Januar- bis Junisitzung

München 1925

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



Über das Bogenspektrum des Nickels.

Von **K. Bechert** und **L. A. Sommer**.

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

Die Spektrenforschung hat sich in den letzten Jahren vorwiegend mit den Bogen- und Funkenspektren der Elemente der 4. Horizontalreihe des periodischen Systems beschäftigt; es gelang, die Elemente dieser Reihe bis zum Eisen in Multipletts zu ordnen. Nunmehr war es von besonderem Interesse, den spektroskopischen Wechselsatz an den beiden noch fehlenden Elementen Co und Ni zu prüfen; desgleichen war es wichtig, Aufschlüsse über die hauptsächlich auftretenden Multiplizitäten zu erhalten. Über das Bogenspektrum des Co hat kürzlich Walters¹⁾ eine Note veröffentlicht; gleichzeitig und unabhängig von ihm wurde auch im hiesigen Institut am Co gearbeitet²⁾; dabei ergab sich, daß Co geradzahlige Multiplizität hat, der Grundterm des Spektrums gehört dem Quartettsystem an. Da Nickel, wie in dieser Arbeit dargelegt werden soll, ungerade Vielfachheit hat und sein tiefster Term ein Tripletterm ist, wird damit die Gültigkeit des Wechselsatzes auch in der letzten Vertikalreihe des periodischen Systems erwiesen und gleichzeitig gezeigt, daß die „Haupt“-Multiplizität³⁾ in der Reihenfolge Fe, Co, Ni gleichmäßig abnimmt bis zu Cu hin⁴⁾.

1) Walters, Journal of the Washington Academy, Oktober 1924.

2) Vgl. die demnächst erscheinende Arbeit von M. A. Catalán und K. Bechert. Zeitschr. f. Phys.

3) D. h. diejenige Multiplizität, die das tiefste Energieniveau enthält.

4) Die Abnahme beginnt bereits bei Cr; über diese und verwandte Fragen vgl. die folgende Arbeit von M. A. Catalán.

Der äußere Anlaß zur Inangriffnahme des Ni-Spektrums waren die Absorptionsaufnahmen von v. Angerer und Joos mit Ni-Dampf, die von den Verfassern freundlichst noch vor der Publikation zur Verfügung gestellt wurden. Wenn auch ihre Deutung mit eigentümlichen Schwierigkeiten, die in der Natur des Ni-Spektrums begründet sind, verbunden war (vgl. unten), so waren diese Aufnahmen doch in vielfacher Beziehung wertvoll: Sie bestätigten die Termordnung und erleichterten die Auffindung von Multipletts im Violetten wesentlich, wo die Meßgenauigkeit der Wellenlängen abnimmt.

Als Hilfsmittel zur Ordnung des Ni-Spektrums wurden im ultravioletten und sichtbaren Gebiet die sehr guten Wellenlängenmessungen von Hamm¹⁾ und im roten Teil die von Kiess und Meggers²⁾ benützt; die Ofenmessungen von A. S. King³⁾ waren von großem Nutzen, wie überhaupt in allen Spektren die Untersuchung der Temperatur-Beständigkeit der Spektrallinien zur Erkennung der Gesetzmäßigkeiten wesentlich beigetragen hat. Brauchbare Zeemaneffekte stehen leider nicht zur Verfügung, so so daß die Zuordnung der Quantenzahlen zu den Termen mit Schwierigkeiten verbunden war.

Sämtliche bisher gefundenen Terme des Ni-Spektrums sind verkehrt; diese Eigenschaft ist allen Bogenspektren der Eisengruppe gemeinsam⁴⁾ und scheint auch im Spektrum von Fe⁺⁵⁾ zuzutreffen.

Die bis jetzt sicher gestellten Terme des Ni-Spektrums sind: im Triplettssystem ein f , zwei $\bar{f}$, ein $\bar{d}$, zwei d , ein $\bar{p}$ Term; im Singulettssystem ein $\bar{F}$, zwei D , drei D , ein $\bar{P}$, ein P , zwei S Terme. Das Singulettssystem gibt mit dem Triplettssystem starke Interkombinationen. Es dürfte dies das erstemal sein, daß Singuletterme

¹⁾ Hamm, ZS. Wiss. Phot. XIII (1914), 105.

²⁾ Kiess und Meggers, Sc. Pap. Bur. of Standards. Vol. 14, S. 637.

³⁾ A. S. King, Contribution from the Mt. Wilson Observ., No. 108 und No. 181.

⁴⁾ Walters gegenteilige Meinung über Co (l. c.) beruht auf einem Irrtum.

⁵⁾ Walters, Kiess, Meggers, Displacement law in arc and spark spectra. Journ. of the Optic. Soc. of Am. Vol. 9, No. 4 (Okt. 1924). Vgl. auch den Zusatz zur folgenden Arbeit von M. A. Catalán.

ohne Serienbeziehungen und ohne Zeemaneffekte nachgewiesen werden konnten.

Die tiefste Energiestufe des Ni-Atoms ist ein Triplett- f -Term; in diesen f -Term ist ein Triplett- d -Term hineingeschachtelt, so daß sich die einzelnen Niveaus wirr durcheinander schieben (vgl. Multipllettbeispiel I und II). Dieser Umstand erschwerte das Arbeiten mit den Absorptionslinien in ziemlich erheblichem Maß; etwas Ähnliches ist bei anderen Elementen bisher nicht aufgetreten.

Die folgende Zusammenstellung von Multipletts soll einige typische Kombinationen des Nickels zeigen; da die Multiplizitäten sehr nieder sind, enthalten die einzelnen Gruppen wenig Linien; die höchste Linienzahl, die im Triplettssystem erreicht werden kann, ist sieben. Das Spektrum hat demnach äußerlich den Charakter eines Erdalkalispektrums, nur daß die für die ersten Vertikalreihen des periodischen Systems typischen Serien fehlen und daß die Aufspaltungen viel größer sind.

Singuletterme sind mit großen lateinischen, Tripletterme mit kleinen lateinischen Buchstaben bezeichnet; die Terme von gleichem k sind vom größten angefangen der Reihe nach durch obere Indizes unterschieden. Angegeben ist λ_{JA} von Hamm, darunter ν_{vac} und darunter bzw. daneben $\Delta\nu$, Intensität im Bogen, in Klammern gesetzt, und Temperaturklasse nach King in römischen Ziffern. Die ganzen Zahlen oben und rechts sind die inneren Quantenzahlen j in Sommerfelds Normierung.

d^1			
1	2	3	
3510, 340 (80 R) II			$\left. \begin{array}{l} 0 \\ 1 \\ 2 \end{array} \right\} \bar{p}^1$
28479, 16			
691, 50			
3597, 699 (50 R) II	3492, 965 (150 R) II		
27787, 66	833, 16 28620, 82		
931, 50	931, 34		
3722, 484 (15) II	3610, 45 (60 R) II	3524, 543 (200 R) II	
26856, 16	833, 32 27689, 48	674, 89 28364, 37	

λλ 3492, 9, 3524, 5 sind Absorptionslinien; der d^1 -Term ist der oben besprochene tief liegende, in den f -Term eingeschachtelte d -Term. Intervallregel: für $\bar{p}^1$: $\frac{\text{beobachtet}}{\text{theoret. (Landé)}} = \frac{2:1,5}{2:1}$; für d^1 gilt die Intervallregel eher in umgekehrter Reihenfolge der Differenzen, nämlich: $\frac{\text{beob.}}{\text{theoret.}} = \frac{2,6:3}{3:2}$.

f^1			
2	3	4	0
3664, 089 (20) II			1 } $\bar{p}^1$
27284, 16			
931, 41			
3793, 599 (8) II	3670, 424 (20) II		2 }
26352, 75	884, 37 27237, 12		

Das Multiplett ist eine der merkwürdigen Kombinationen $\Delta k = \pm 2$ zwischen „gestrichenen“ und „ungestrichenen“ Termen, wie sie auch schon in anderen Elementen gefunden wurden. Natürlich sind die ebenfalls vertretenen Kombinationen $\Delta k = 0$ merklich intensiver als jene. Der f^1 Term ist der tiefste Term des Ni-Spektrums.

f^1			
2	3	4	
3469, 484 (15) II	3366, 169 (20 R) II	3221, 661 (10 r) II	
28814, 54	884, 34 29698, 88	1332, 06 31030, 94	3 $\bar{F}^1$

Interkombination zwischen Triplett- und Singulettssystem. Intervallregel für f^1 : $\frac{\text{beob.}}{\text{theoret.}} = \frac{4:2,7}{4:3}$.

$\bar{D}^1$		
2		
3619, 391 (150 R) II		
27621, 10		3 $\bar{F}^1$

Die Linie ist „Restlinie“¹⁾. $\bar{D}^1$ ist nur rund 1200 cm^{-1} von $\bar{d}^1$ entfernt, gehört also zu den tiefsten Termen des Spektrums.

In der Mehrzahl der Fälle ist die Intervallregel im Ni-Spektrum durchbrochen; man kann darin einen regelmäßigen Übergang in der Reihenfolge Fe, Co, Ni sehen: Eisen zeigt fast nur Terme mit richtiger Intervallbeziehung; im Co kommen Ausnahmen bereits recht häufig vor, für Ni bilden sie fast die „Regel“.

Die temperaturbeständigen Linien des Nickels sind mit Ausnahme ganz weniger schwacher Linien sämtlich eingeordnet und außerdem eine Anzahl starker Linien von höherer Temperaturklasse klassifiziert. Den einzelnen hierbei auftretenden Termen konnten eindeutig innere Quantenzahlen zugeordnet werden: Ausnahmen vom Auswahlprinzip für j ($\Delta j = 0, \pm 1$; $0 \rightarrow 0$ verboten) kommen bei dieser Zuordnung nicht vor, trotzdem die Zahl der eingeordneten Linien nunmehr 500 beträgt, das ist nach den Angaben von Exner und Haschek über die Linien-

¹⁾ C. R. Gramont (1920) 171, 1106.

zahl des Ni, mehr als die Hälfte aller beobachteten Linien. Die Bestimmung der azimutalen Quanten zu den Kombinationsniveaus gelang bisher in einigen Fällen noch nicht zweifelsfrei. Die Zahl der in Bezug auf k und j gesicherten Multipletts beläuft sich auf über 50. Ausführliche Angaben darüber sollen demnächst in den Ann. d. Phys. erscheinen.

Mit dem kürzlich mitgeteilten Ergebnis des Ni-Atomstrahlversuchs von Gerlach¹⁾ scheint die hier angegebene Termordnung überraschender Weise nicht überein zu stimmen. Theoretisch wäre ein Aufspaltungsbild von zusammen 9 Streifen zu erwarten mit einem gegenseitigen Streifenabstand von $\frac{5}{4}$ Magnetonen für das tiefste, von $\frac{4}{3}$ Magnetonen für das zweittiefste Niveau etc. Indem wir annehmen, daß beide Niveaus und möglicher Weise auch höhere Niveaus zum magnetischen Bilde beitragen, würden wir eine Verwaschung der Streifen und einen ungefähren Streifenabstand von 1 bis $1\frac{1}{3}$ Magnetonen erwarten.

Aus der Beobachtung wird dagegen auf einen Streifenabstand von etwa 2 Magnetonen geschlossen²⁾. Da die inneren Quanten in der hier angegebenen Numerierung auch ihrem absoluten Zahlwert nach als sicher angesehen werden müssen, ist für das tiefste Niveau bestimmt $j = 4$; man sieht aber unmittelbar, daß es zu $j = 4$ (außer im Septett- und Nonettsystem, die für das Grundniveau aus naheliegenden Gründen nicht in Betracht kommen) gar keinen Landéschen Aufspaltungsfaktor von der Größe gibt, wie ihn das Experiment fordert. Es tritt also hier, wie auch schon bei Fe, eine unbestreitbare Diskrepanz zwischen Beobachtung und Erwartung zutage. Theoretisch beträgt das magnetische Moment des Ni-Atoms im Grundzustand 5 Magnetonen.

Herrn Professor Sommerfeld sind wir für Anregung zu dieser Arbeit und Förderung beim nicht immer gleichmäßigen Fortgang derselben zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

¹⁾ Gerlach, Ann. d. Phys. (Taschenheft) 76, 163 (1925).¹⁾

²⁾ Semenoff, Zs. f. Phys. 30, 151, 1924 macht darauf aufmerksam, daß diese Bestimmung der Magnetonenzahl stark von einer hypothetischen Temperatur-Korrektion abhängt.