

# Die isotopen Verschiebungen im Spektrum des Argons

Autor(en): **Meyer, Horst**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **26 (1953)**

Heft VII-VIII

PDF erstellt am: **21.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-112442>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

## Die isotonen Verschiebungen im Spektrum des Argons

von Horst Meyer<sup>1)</sup>.

20. X. 1953.)

Die isotonen Verschiebungen im Emissionsspektrum AI und AII von  $^{36}\text{A}$ ,  $^{38}\text{A}$  und  $^{40}\text{A}$  werden an den getrennten Isotopen mit Hilfe von Pérot-Fabry-Etalons gemessen. Die Ergebnisse für das AI-Spektrum werden mit denjenigen von KOPFERMANN verglichen. Die Verschiebungen im AII-Spektrum werden diskutiert.  $^{38}\text{A}$  besitzt erwartungsgemäss ebenso wie  $^{36}\text{A}$  und  $^{40}\text{A}$  kein magnetisches Kernmoment.

Die isotonen Verschiebungen im Spektrum des Argons wurden erstmalig 1937 von KOPFERMANN und KRÜGER gemessen<sup>2)</sup>. Als Lichtquelle diente ein Geisslerröhrchen, das mit einem Gemisch gleicher Mengen  $^{36}\text{A}$  und  $^{40}\text{A}$  bei einem Druck von einigen mm Hg gefüllt war und in flüssige Luft tauchte. Unter diesen Bedingungen wurde das «rote Spektrum» des Argons emittiert. Mit Hilfe eines Pérot-Fabry-Etalons von 40 mm Plattenabstand wurde die Isotonenverschiebung zwischen  $^{36}\text{A}$  und  $^{40}\text{A}$  im blauen und im ultraroten Gebiet bestimmt. In vielen Fällen konnten die Komponenten der beiden Isotopen nicht scharf getrennt werden, wodurch eine Korrektur der gemessenen Resultate notwendig wurde.

Seit einiger Zeit verfügen wir über  $^{36}\text{A}$  von über 99% Reinheit und über 90prozentiges  $^{38}\text{A}$ , welche in einer Trennrohranlage hergestellt wurden<sup>3)</sup>. Neben der Kontrolle der Resultate von Kopfermann, diesmal mit getrennten Isotopen, schien es uns besonders interessant, das Emissionsspektrum des seltenen  $^{38}\text{A}$  zu beobachten und Aussagen über eine eventuelle Hyperfeinstruktur zu machen. Man erwartet zwar erfahrungsgemäss bei keinem der drei Isotope ein magnetisches Kernmoment, doch ist dies für  $^{38}\text{A}$  noch nicht nachgeprüft worden. Zur Messung benutzten wir die Isotope in folgenden Reinheitsgraden:

1.  $^{40}\text{A}$ : 99,6% (gew. Argon)
2.  $^{38}\text{A}$ : 89,5%,  $^{40}\text{A}$ : 10%,  $^{36}\text{A}$ : 0,5%
3.  $^{36}\text{A}$ : 99,4%

<sup>1)</sup> Jetzt im Clarendon Laboratory, Oxford.

<sup>2)</sup> KOPFERMANN und KRÜGER: Ztschrift f. Physik **105**, 389, 1937.

<sup>3)</sup> K. CLUSIUS und E. SCHUMACHER, Helv. Chim. Acta **36**, 969 (1953).

### Apparatur.

Als Lichtquelle diente eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Schüler'sche Hohlkathode, durch die das Isotopengemisch mit einer Hg-Dampfstrahl-Pumpe im Kreislauf strömte. Eine Gehlhoff'sche Kaliumzelle und zwei in flüssige Luft tauchende Ausfrieraschen reinigten das Gas ständig. Die Kathode selbst besteht aus Eisen, das man vor dem Zusammensetzen der Lichtquelle durch Erhitzen an der Luft blau anlaufen liess. Ein Neusilberrohr von 0,15 mm Wandstärke verbindet die Kathode und einen um den Schliff des Glasteils gelegten Wassermantel, so dass der Verbrauch an fl. N<sub>2</sub> nur 200 cm<sup>3</sup> pro Stunde beträgt. Bei richtigem Betriebsdruck, schätzungsweise 0,3 mm Hg, und bei einem Strom von ca. 10 mA, ist die Glimmzone in der Kathodenbohrung rosa und hat einen Durchmesser von ca. 5 mm. Bei höheren Strömen breitet sie sich aus und wird hellblau. Meist wird mit 15 mA gearbeitet. Auf diese Weise erhält man immer ein Spektrum, das scharfe Argon- und trotz der Oxydation der Hohlkathode auch Eisenlinien aufweist. Letztere treten stark nur im grünen und blauen Gebiet auf und stören die Auswertung der Argonlinien nicht. Ihr Interferenzspektrum dient vielmehr zur Kontrolle, ob von einer Aufnahme zur anderen der optische Abstand der Etalonplatten sich nicht verändert hat. Bei dieser Entladungsart treten im blauen Gebiet intensive Linien auf, die zum grössten Teil dem Ionenspektrum A II angehören. Ist eine Aufnahme fertig, und soll der Inhalt der Hohlkathode gewechselt werden, so wird zuerst das Argon an eine Kohlepipette zurückadsorbiert und die Hohlkathode mit einer Mikroflamme gut ausgeheizt, bis die Apparatur entladefrei ist.

Das Pérot-Fabry-Etalon befindet sich in einem luftdichten zylindrischen Kasten, der mit zwei Fenstern aus Spiegelglas versehen ist. Zwei Etalons stehen zur Verfügung: Das erste hat einen wirksamen Plattendurchmesser von 17 mm und Invar-Distanzringe bis 42 mm. Es wurde uns freundlicherweise von Herrn Prof. STAUB vom Physikalischen Institut Zürich zur Verfügung gestellt. Das zweite Etalon besitzt unter anderem Quarz-Distanzringe von 50 und 100 mm. Herrn Prof. E. MIESCHER vom Physikalischen Institut der Universität Basel sei auch hier für die Ausleihung dieses Etalons herzlich gedankt.

Bis zu den Plattenabständen von 50 mm wird das Interferometer mit Hilfe einer Cd-Lampe mit Rot-Filter einreguliert. Während der Aufnahme wird alle 10 Min. kontrolliert, ob sich die Ringe verschoben haben, wozu nur zwei Spiegel in den Strahlengang zu schieben sind. Zur Einstellung des Etalons mit 100 mm Plattenabstand dient eine Krypton-Entladung in der Hohlkathode. Eine Kontrolle während der Aufnahme ist hier nicht möglich.

Die Ringe werden auf dem Spalt des Spektrographen mit einem Zeiss-Achromaten von 500 mm Brennweite abgebildet. Der Spektrograph ist ein Halle 2-Prismenapparat, mit Kollimator und Kameralinse von 500 mm Brennweite, dessen Dispersion im Ultrarot gelegentlich zur Auswertung einiger nahe beieinander stehender Linien, z. B. 8425 und 8408 Å, leider nicht ausreicht.

Für das sichtbare Gebiet benutzen wir Gevaert Panchromosa »Microgran« und Agfa Isopan-Platten. Die Aufnahmedauer bei getrennten Isotopen betrug 25 Min. mit dem kleinen und 5 Min. mit dem grossen Etalon. Für das ultrarote Gebiet wurden Kodak I L-Platten benutzt, die vor der Aufnahme 1,5 Min. in einer Lösung von 6 cc. Ammoniak 21% in 100 cc. Wasser bei 16° übersensibilisiert und dann rasch getrocknet wurden. Die Dauer der Aufnahme bei getrennten Isotopen betrug hier beim kleinen Etalon ~ 35 Min., beim grossen ~ 8 Min. Die Photographien wurden meist in der Reihenfolge: <sup>40</sup>A, <sup>38</sup>A, <sup>36</sup>A, <sup>40</sup>A gemacht. Durch Vergleich der beiden <sup>40</sup>A-Aufnahmen hatte man eine Kontrolle, dass der optische Abstand der Etalonplatten während des ganzen Versuches sich nicht geändert hatte. Es wurden nur Aufnahmen ausgewertet, bei denen die Verschiebung der Ringe bei den Kontroll-Aufnahmen innerhalb der Fehlergrenze der Messung lag.

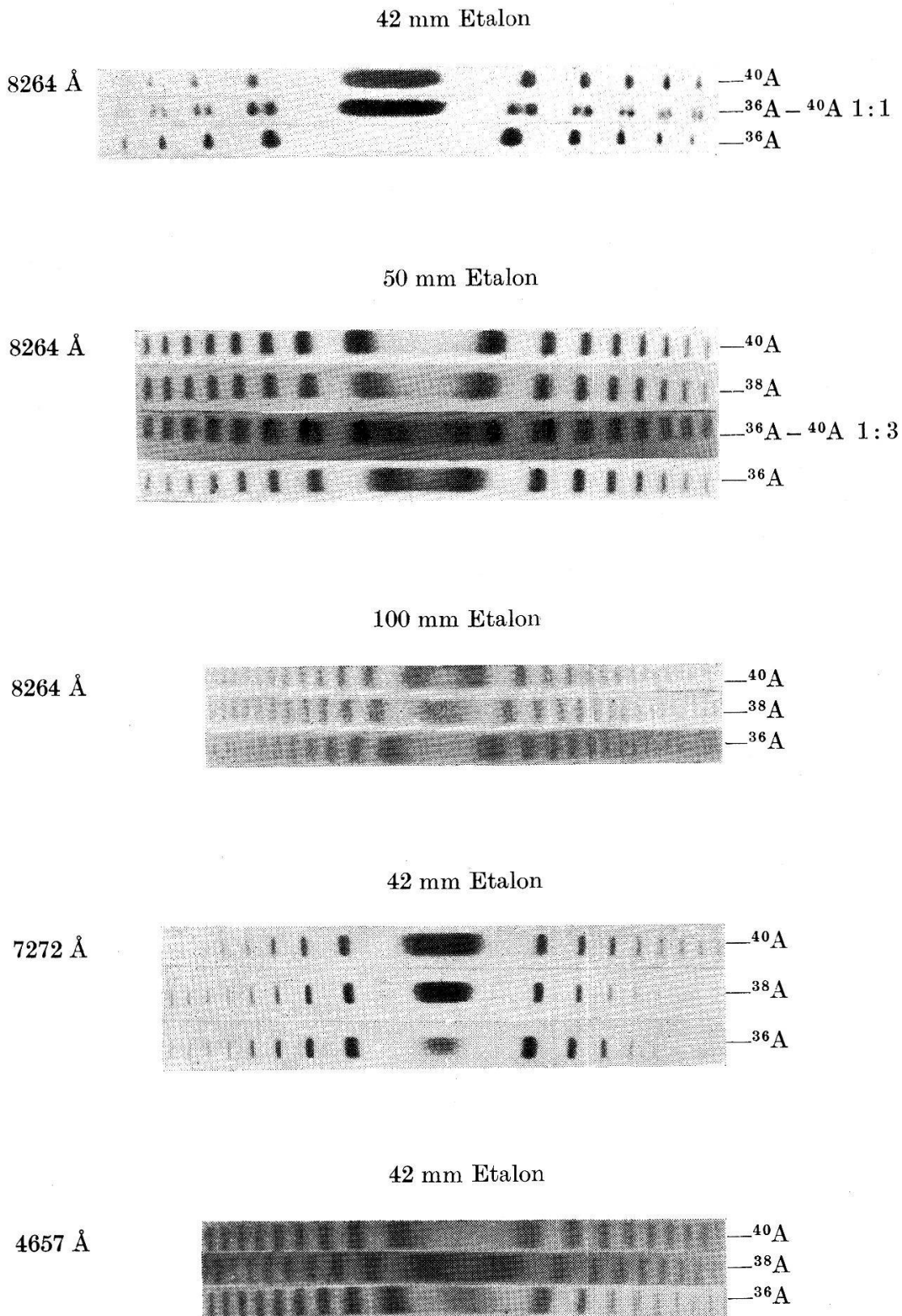


Fig. 1

Interferenzspektren der getrennten Argonisotope.

### Ergebnisse und Diskussion.

Aus den Interferenzen (Fig. 1) geht deutlich hervor, dass keines der Isotope eine messbare Hyperfeinstruktur aufweist. Auf keiner der Aufnahmen mit den verschiedenen Plattenabständen lässt sich eine anomale Linienverbreiterung feststellen, und die Photometrierung der Interferenzen ergab einen symmetrischen Abfall der Intensitätsmaxima. Das magnetische Kernmoment ist also wie erwartet bei allen 3 Argonisotopen unmessbar klein. Die Interferenzen des  $^{38}\text{A}$  fallen bei allen beobachteten Linien ausnahmslos zwischen die von  $^{40}\text{A}$  und  $^{36}\text{A}$ .

Die Frequenzverschiebung der Isotope einer Linie wurde wie üblich nach einem quadratischen Schema berechnet<sup>1)</sup>. Stets wurden die Durchmesser von mindestens 6 aufeinanderfolgenden Ordnungen ausgewertet. Um auch die kleinsten Verschiebungen mit ausreichender Genauigkeit zu berechnen, wurden die Aufnahmen im Ultrarot und im blauen Gebiet mit Plattenabständen von 42, 50 und 100 mm, bzw. 42 und 50 mm gemacht. Die in Tabelle 1 und 3 angegebenen Resultate sind die Mittelwerte der mit den verschiedenen Etalonabständen ausgeführten Messungen. Die Verschiebungen von ca.  $15 \cdot 10^{-3}$  bis  $100 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  sind auf 3–6%, diejenigen von  $10 \cdot 10^{-3}$  bis  $15 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  auf 6–10%, diejenigen von  $7 \cdot 10^{-3}$  bis  $10 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  auf 10–15% genau.

Eine Korrektur muss noch bei der Linienverschiebung des  $^{38}\text{A}$  gegenüber  $^{36}\text{A}$  gemacht werden. Da  $^{38}\text{A}$  nur mit einer Reinheit von 90% vorhanden ist, verschiebt die schwache Komponente des  $^{40}\text{A}$  den Schwerpunkt der Linie des  $^{38}\text{A}$  um einen kleinen Betrag in die Richtung höherer Frequenzen. Es wird eine Dopplerverteilung der Linienintensität der Form

$$E = E_0 e^{-\left(\frac{\nu - \nu_0}{b}\right)^2} \quad b = \sqrt{\frac{2 RT}{M}} \frac{\nu_0}{c} \text{ cm}^{-1} \quad (1)$$

( $M$  Atommasse  $\approx 39$ ;  $R$  Gaskonstante;  $c$  Lichtgeschwindigkeit)

für eine Linie der Frequenz  $\nu_0$  bei der Temperatur  $T = 200^\circ$  abs. angenommen. Das ist die Temperatur, die schätzungsweise in einem mit fl. Luft gekühlten Geisslerrohrchen bei seiner Entladung herrscht<sup>2)</sup>. Es sei hier nur bemerkt, dass die Wahl der Temperatur

<sup>1)</sup> Eine sehr klare Beschreibung dieser Methode mit Beispielen findet sich in dem Artikel von K. W. MEISSNER: High Resolution Spectroscopy I. J. Opt. Soc. Am. **31**, 405 (1941); ebenso in: High Resolution Spectroscopy, von S. TOLANSKY. Methuen 1947.

<sup>2)</sup> KOPFERMANN und KRÜGER, loc. cit.

Tabelle 1.  
Isotopeneffekte im roten Argonspektrum (A I).

Linie	Übergang	$(\nu_{40} - \nu_{36}) \cdot 10^3$ in $\text{cm}^{-1}$ diese Arbeit	$(\nu_{40} - \nu_{36}) \cdot 10^3$ in $\text{cm}^{-1}$ KOPFERMANN	$(\nu_{38} - \nu_{36}) \cdot 10^3$ in $\text{cm}^{-1}$ beobachtet	$(\nu_{38} - \nu_{36}) \cdot 10^3$ in $\text{cm}^{-1}$ korrigiert	Beobachtetes Verhältnis
8521	$1 s_2 - 2 p_4$	31	32	17,7	16,5	1,88
8264	$1 s_2 - 2 p_2$	31,5	32	18,3	17	1,86
8119	$2 p_4 - 4 d_1''$	9,5		6,0	5,5	1,73
8006	$1 s_4 - 2 p_7$	19,5	20	11,2	10,5	1,86
7635	$1 s_5 - 2 p_8$	16,5		9,8	9	1,84
7628	$2 p_2 - 4 s_1'''$	16,5		9,8	9	1,84
7383	$1 s_4 - 2 p_3$	19,5	21	11,5	11	1,77
7272	$1 s_4 - 2 p_2$	20,5	21	12,0	11	1,87
7147	$1 s_5 - 2 p_4$	18,5		10,8	10	1,85
6965	$1 s_5 - 2 p_2$	16,5		9,7	9	1,89
5915	$2 p_8 - 5 d_2$	21,5		12,0	11,5	1,86
4510	$1 s_2 - 3 p_5$	48,0	48	26,7	25	1,92
4300	$1 s_4 - 3 p_8$	37,5		20	18,5	2,05
4259	$1 s_2 - 3 p_1$	47,0		25,5	24	1,96
4190	$1 s_5 - 3 p_8$	31,0		17,1	16,5	1,88
4158	$1 s_5 - 3 p_6$	33,6		19,0	18	1,86

Tabelle 2.

Ermittlung der spez. Verschiebung im roten Argonspektrum (A I).

Term	Energie in $\text{cm}^{-1}$	$(T_{40} - T_{36}) \cdot 10^3$ theoretisch in $\text{cm}^{-1}$	$(T_{40} - T_{36}) \cdot 10^3$ beobachtet in $\text{cm}^{-1}$	Spez. Versch. $(T_{40} - T_{36}) \cdot 10^3$ in $\text{cm}^{-1}$	$(T_{38} - T_{36}) \cdot 10^3$ theoretisch in $\text{cm}^{-1}$	$(T_{38} - T_{36}) \cdot 10^3$ beobachtet in $\text{cm}^{-1}$	Spez. Versch. $(T_{38} - T_{36}) \cdot 10^3$ in $\text{cm}^{-1}$
$1\ s_2$	31 712	48	61	13	25	31,5	6,5
$1\ s_4$	33 361	50,5	53	} $\sim 0$	26,5	26,5	} $\sim 0$
$1\ s_5$	33 968	51,5	48		27	25,5	
$2\ p_2$	19 615	30	31,5	} $\sim 0$	15,5	15	} $\sim 0$
$2\ p_3$	19 822	30	33,5		15,5	15,5	
$2\ p_4$	19 980	30,5	29,5		16	15,5	
$2\ p_7$	21 024	32	33,5		16,6	16	
$2\ p_8$	21 494	32,5	31,5		17	16,5	
$3\ p_1$	8 240	12,5	12,5	} $\equiv 0$	6,5	6,5	} $\equiv 0$
$3\ p_2$	8 652	13	13		7	7	
$3\ p_5$	9 548	14,5	14,5		7,5	7,5	
$3\ p_6$	9 927	15	15		8	8	
$3\ p_8$	10 112	15,5	15,5		8	8	
$4\ d_1''$	7 666	11,5	20		6	9,5	
$4\ s_1'''$	6 510	10	15		5	6	
$5\ d_2$	4 507	7	10		3,5	5	

1) Beobachtet auf Grund der Normierung.



Tabelle 3.  
Isotopeneffekte im blauen Argonspektrum (A II).

Linie	Übergang	$(\nu_{40} - \nu_{36}) \cdot 10^3$ beobachtet und abgerundet in $\text{cm}^{-1}$	$(\nu_{38} - \nu_{36}) \cdot 10^3$ beobachtet in $\text{cm}^{-1}$	$(\nu_{38} - \nu_{36}) \cdot 10^3$ korrigiert und abgerundet in $\text{cm}^{-1}$
4131,7 Å	$3s^2 3p^4 (^1D) 4s^2 D_{3/2} - 3s^2 3p^4 (^1D) 4p^2 P_{1/2}$	-13,5	-7,5	-7
4589,9	$3s^2 3p^4 (^1D) 4s^2 D_{3/2} - 3s^2 3p^4 (^1D) 4p^2 F_{5/2}$	-13,5	-7,5	-7
4609,6	$3s^2 3p^4 (^1D) 4s^2 D_{5/2} - 3s^2 3p^4 (^1D) 4p^2 F_{7/2}$	13,0	8,0	7,5
4545,1	$3s^2 3p^4 (^3P) 4s^2 P_{3/2} - 3s^2 3p^4 (^3P) 4p^2 P_{3/2}$	98,0	52,0	52
4579,4	$3s^2 3p^4 (^3P) 4s^2 P_{1/2} - 3s^2 3p^4 (^3P) 4p^2 S_{1/2}$	100,0	53,3	53,5
4657,9	$3s^2 3p^4 (^3P) 4s^2 P_{3/2} - 3s^2 3p^4 (^3P) 4p^2 P_{1/2}$	97,5	51,7	51,5
4726,8	$3s^2 3p^4 (^3P) 4s^2 P_{3/2} - 3s^2 3p^4 (^3P) 4p^2 D_{3/2}$	97,0	49,4	49,5
4764,8	$3s^2 3p^4 (^3P) 4s^2 P_{1/2} - 3s^2 3p^4 (^3P) 4p^2 P_{3/2}$	99,0	51,6	51,5
4779,9	$3s^2 3p^4 (^3P) 4s^2 P_{3/2} - 3s^2 3p^4 (^3P) 4p^2 D_{5/2}$	96,5	49,8	50



nicht kritisch ist, da die Korrektur, wie in Tabelle 1 und 3 ersichtlich, doch nur sehr gering ist. Neben der Dopplerverbreiterung wurde noch die Linienverbreiterung durch das Etalon berücksichtigt. Die Apparatbreite <sup>1)</sup> wurde im roten und im blauen Gebiet entsprechend einem Reflexionsvermögen von 85 bzw. 80% angenommen. Die Resultante der Komponente des 90% <sup>38</sup>A und des 10% <sup>40</sup>A, letztere um den gemessenen Betrag verschoben, wird graphisch aufgetragen. Der Unterschied zwischen dem Schwerpunkt der reinen <sup>38</sup>A Linie und der Resultante der beiden Komponenten bildet die Korrektur.

Die Verschiebung der Terme durch Massenunterschied (einfache Mitbewegung des Kernes beim Elektronensprung) ist gegeben durch:

$$T_a - T_b = \frac{m}{M_a M_b} (M_a - M_b) \bar{T} \text{ cm}^{-1} \quad (2)$$

( $T$  Energie des Termes;  $m$  Elektronenmasse)

«Hinzukommt als ‚spezifischer Effekt‘ eine Termverschiebung, die von Phasenbeziehungen zwischen den umlaufenden Elektronen auf Grund quantenmechanischer Austauschentangung verursacht wird und sowohl positiv wie negativ sein kann »<sup>2) 3)</sup>.

KOPFERMANN und KRÜGER zeigten, dass die Bohrsche Isotopieverschiebung

$$\nu_a - \nu_b = \frac{m}{M_a M_b} (M_a - M_b) \bar{\nu} \quad (3)$$

( $\bar{\nu}$  Frequenz des Überganges)

die Erklärung der einzelnen Übergänge beim neutralen Atom, mit Ausnahme der zum  $1 s_2$  Term führenden, innerhalb der angegebenen Grenzen liefert. Sie berechneten weiter die Termverschiebung nach Formel (2) und nahmen an, dass für die 3  $p$ -Terme die Bohrsche Mitbewegung zur Erklärung der Isotopieverschiebung genügt, dass also der spezifische Effekt hier keinen messbaren Beitrag liefert. Daher wurden die anderen Termverschiebungen aus den Messungen abgeleitet. Bei dieser Normierung stellten sie fest, dass der spezifische Effekt für die 2  $p$ -Terme, ebenso für 1  $s_5$ , 1  $s_4$ , 1  $s_3$  unmessbar klein ist. Dem  $1 s_2$ -Term musste dagegen ein Wert des spezifischen Effektes von  $\delta T_{40-36} = +13 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  zugeschrieben werden. In unserer Arbeit wurden die spezifischen Verschiebungen  $\delta T_{40-36}$  und

<sup>1)</sup> KOPFERMANN, Kernmomente, Springer 1940.

<sup>2)</sup> KOPFERMANN und KRÜGER, loc cit.

<sup>3)</sup> HUGHES und ECKART, Phys. Rev. **36**, 694 (1930).

$\delta T_{38-36}$  aus zum Teil anderen Übergängen als bei KOPFERMANN ermittelt. Wir finden in Übereinstimmung mit KOPFERMANN

$$\delta T_{40-36} = + 13 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$$

und weiter

$$\delta T_{38-36} = + 6,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}.$$

Das theoretische Verhältnis  $\varrho$  der Isotopieverschiebungen bei den Übergängen, die nicht zum 1  $s_2$ -Term führen und daher keinen spez. Effekt zeigen sollten, ist

$$\varrho = \frac{40-36}{38-36} \cdot \frac{38 \cdot 36}{40 \cdot 36} = 1,9.$$

Für die zum 1  $s_2$ -Term führenden Übergänge hat man theoretisch ein Verhältnis zwischen 1,9 und 2. Diese Verhältnisse sind im allgemeinen bei den beobachteten Verschiebungen hinreichend bestätigt.

Beim Ausrechnen der Verschiebungen  $\delta T$  auf Grund der angegebenen Normierung der 3  $p$ -Terme fällt es auf, das bei den 4  $d_1''$ - und 4  $s_1'''$ - und 5  $d_2$ -Termen  $\delta T_{\text{theor.}}$  und  $\delta T_{\text{beob.}}$  schlechter übereinstimmen, als es der Fall sein sollte. Der Grund dieser Diskrepanz ist noch nicht geklärt.

Die Übergänge des ionisierten Atoms A II zeigen bei manchen Linien eine starke positive Verschiebung, bei zwei gemessenen Linien jedoch eine negative. Es ist hier nicht möglich, die spezifische Isotopieverschiebung der Terme auf dieselbe Weise wie für das neutrale Atom zu ermitteln. Ein Vergleich mit dem Atomspektrum der Chlor-Isotope  $^{35}\text{Cl}$  und  $^{37}\text{Cl}$  ist auch nicht durchführbar, da man noch nicht die Hyperfeinstruktur dieser Isotope optisch untersucht zu haben scheint.

Die beobachteten Verschiebungen der A II-Linien können in zwei Gruppen eingeteilt werden. Eine Gruppe zeigt Verschiebungen von etwa  $100 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ , die andere viel kleinere Verschiebungen, zwischen  $+ 13 \cdot 10^{-3}$  und  $- 13 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ . Es scheint, dass die ersteren von Termen herrühren, die auf dem Zustand  $3 s^2 3 p^4 ({}^3P)$ , die zweiten von Termen, die auf dem Zustand  $3 s^2 3 p^4 ({}^1D)$  aufgebaut sind. Da diese beiden Terme dieselbe Konfiguration haben, kann kein merklicher Unterschied im Volumeneffekt vorliegen. Da ausserdem die Wellenlängen der Linien sehr ähnlich sind, würde der normale Masseneffekt fast gleich sein. Man kann somit schliessen, dass der spezifische Masseneffekt für diese unterschiedliche Verschiebung verantwortlich gemacht werden muss. Da weiter innerhalb der ersten Gruppe von Übergängen die Verschiebungen praktisch dieselben sind, trotz des Unterschieds in den oberen Zuständen, ist es

wahrscheinlich, dass die spezifische Verschiebung ausschliesslich in den unteren Termen der Übergänge liegt. Deshalb kann der Unterschied in der Frequenzverschiebung zwischen den beiden Gruppen (etwa  $100 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ ) näherungsweise dem Unterschied in den spezifischen Verschiebungen zwischen den Termen  $3 s^2 3 p^4 ({}^3P) 4 s^2 D$  und  $3 s^2 3 p^4 ({}^1D) 4 s^2 D$  gleichgesetzt werden. Der Unterschied zwischen den Linien in der zweiten Gruppe ist wahrscheinlich einer Störung, die einen der  $2 D_{3/2, 5/2}$  Terme, aber nicht die anderen beeinflusst, zuzuschreiben. Die Störung könnte durch den Term  $3 s^2 3 p^4 ({}^3P) 3 d^2 F_{5/2}$ , der nur  $1306 \text{ cm}^{-1}$  über  $3 s^2 3 p^4 ({}^1D) 4 s^2 D_{5/2}$  liegt, verursacht sein.

Herrn Prof. CLUSIUS, der mir die Anregung zu dieser Arbeit gab, sei hier aufs herzlichste für sein Interesse gedankt, ebenso Herrn Dr. SCHUMACHER für die Überlassung der Gasproben. Die Bemerkungen über das AII-Spektrum verdanke ich der grossen Liebenswürdigkeit von Herrn Dr. H. KUHN und Herrn W. R. HINDMARSH im Clarendon Laboratory, Oxford.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich  
 Institut de Physique de l'Université de Genève.

---