

Sitzungsberichte
der
mathematisch-physikalischen Classe
der
k. b. Akademie der Wissenschaften
zu München.

1901. Heft I.



München.
Verlag der k. Akademie
1901.

In Commission des G. Franz'schen Verlags (J. Neuber)

Zur Theorie der Spectrallinien.

Von F. Lindemann.

(Eingelaufen 18. December.)

Das Auftreten discreter Linien im Spectrum eines glühenden Gases erklärt man wohl allgemein (zunächst nach Analogie mit akustischen Vorgängen) durch sogenannte Eigenschwingungen der Moleküle. Wie aber diese Schwingungen zu Stande kommen, darüber scheint keine feste Ansicht zu herrschen; ob das Molekül als ganzes, oder die einzelnen Atome desselben oder endlich das Innere des kugelförmig gedachten Atoms diese Schwingungen ausführt, vermag man nicht zu sagen.

Letztere Ansicht hat besonders Lord Kelvin vertreten;¹⁾ er construirt ein aus concentrischen Kugelschalen bestehendes Modell eines Atoms; diese Kugelschalen sind durch elastische Kräfte an einander und an den umgebenden Lichtäther gebunden. Die Schwingungen des Aethers theilen sich diesen Kugelschalen mit; solche von gewisser Wellenlänge werden gänzlich absorbirt und bedingen das Auftreten der Linien im Spectrum. Man hat hierbei für das Innere des Moleküls eine sehr grosse Anzahl von Constanten zur Verfügung, und kann es mittelst derselben natürlich (wenn auch bisher ein numerischer Versuch nicht gemacht wurde) so einrichten, dass die Rechnung sich den Erscheinungen ungefähr anpasst.

Die innere Construction eines Atoms würde hiernach so complicirt ausfallen, dass man sich nur ungern zur Annahme

¹⁾ Sir William Thomson: Lectures of molecular dynamics and the wave theory of light, Baltimore 1884.

dieser Hypothese entschliessen kann, wenngleich es wohl die einzige ist, welche die Erscheinungen im Spectrum eines Gases rein mechanisch verständlich macht.

Helmholtz hat für den Brechungs-Exponenten in seiner Abhängigkeit von der Wellenlänge ähnliche Ausdrücke aufgestellt,¹⁾ wie Lord Kelvin; aber er setzt dabei eine Reibung zwischen dem Lichtäther und der Oberfläche des Atoms voraus, also einen Vorgang, bei dem lebendige Kraft verloren ging.

In der elektrischen Lichttheorie²⁾ geht man von der Annahme verschiedener Gattungen von Ionen aus, die das Atom begleiten und deren jedes eine ihm eigenthümliche Eigenschwingung besitzt, also von einer noch complicirteren Vorstellung, als wie sie dem Thomson'schen mechanischen Modelle zu Grunde liegt.

Schon früher habe ich der Ueberzeugung Ausdruck gegeben,³⁾ es sei die Hypothese von Lord Kelvin nur als Ersatz für die Thatsache anzusehen, dass die Wellenlängen der Linien eines Spectrums als Wurzeln einer transscendenten Gleichung aufzufassen sind, die von der inneren Natur des Atoms abhängt; es war mir aber erst nach vielen vergeblichen Versuchen möglich, dieser Ueberzeugung eine mathematische Unterlage zu geben und sie durch Vergleichung mit der Erfahrung zu prüfen.

Im Folgenden gehe ich bei den entsprechenden Ableitungen von der elastischen Lichttheorie aus, da die in den Grenzbedingungen liegenden Schwierigkeiten, welche dieser Theorie entgegenstehen, gerade beim vorliegenden Probleme fortfallen (vgl. § 2). Ich denke mir eine im Lichtäther ruhende homogene Kugel, deren Inneres beliebige transversale und longitu-

¹⁾ Wissenschaftliche Abhandlungen, Bd, 1, p. 213 ff.

²⁾ Vgl. z. B. p. 356 ff. in Drude's Lehrbuch der Optik. Leipzig 1900.

³⁾ Ueber Molekularphysik. Schriften der physikalisch-ökonomischen Gesellschaft zu Königsberg i. Pr., Jahrgang 19, 1888. Einen grossen Theil dieser meiner älteren Entwicklungen würde ich jetzt natürlich ganz anders fassen, insbesondere alles, was über den Magnetismus gesagt ist. Ich hoffe, darauf bald zurückkommen zu können.

dinale Oscillationen ausführt und frage, wie sich diese Oscillationen auf den Lichtäther übertragen, und zwar speciell unter der Annahme, dass vom Mittelpunkte der Kugel aus nach allen Seiten volle Symmetrie herrsche. Für die zulässigen Wellenlängen ergeben sich dabei verschiedene transscendente Gleichungen, deren Wurzeln nicht allgemein angegeben werden können. Es lassen sich aber aus ihnen Beziehungen zwischen den Spectren verschiedener Elemente unter gewissen vereinfachenden Annahmen ableiten, die ich sodann an einer Reihe von Beispielen geprüft und als annähernd erfüllt befunden habe (§ 7 — § 13).

Dabei habe ich den von verschiedenen Autoren im Spectrum gewisser Elemente bemerkten „Serien“ besondere Beachtung geschenkt und zum Schlusse (§ 14) erörtert, wie man etwa das Auftreten dieser Serien (unter gewissen Annahmen über die vorkommenden Constanten) als eine Eigenschaft der Wurzeln der betreffenden transscendenten Gleichungen zu erkennen vermag.

Das Auftreten der Serien, welche man sonst durch andere Hypothesen zu erklären versucht hat,¹⁾ ist hierdurch wenn nicht völlig aufgeklärt, so doch mit den nachfolgenden theoretischen Erörterungen in Einklang gebracht.

Besonderes Gewicht lege ich auf die Einfachheit der gemachten Voraussetzungen. Jedenfalls dürfte es gerechtfertigt erscheinen zu versuchen, wie weit man mittelst dieser einfachen Annahmen den beobachteten Erscheinungen mathematisch gerecht werden kann.

§ 1. Darstellung elastischer Schwingungen.

Die elastischen Schwingungen eines kugelförmig begrenzten Raumes hat Clebsch eingehend studirt, und die Lösung auf die Anwendung der Kugelfunctionen und Bessel'schen Func-

¹⁾ Vgl. Riecke, Zur Kritik der Serienschwingungen eines Linienspectrums. *Annalen der Physik*, 4. Folge, Bd. 1, 1900.

tionen zurückgeführt.¹⁾ Seine Untersuchungen beziehen sich zunächst auf den äussern Raum der Kugel, sind aber leicht in analoger Weise für das Innere durchzuführen. Die Theorie der Bessel'schen Functionen war damals noch wenig entwickelt; deshalb ist die Bezeichnungsweise nicht übersichtlich.

Die elastischen Schwingungen des Innern einer Kugel hat Clebsch unter der Annahme gleichförmig vertheilter Druckkräfte ebenfalls eingehend behandelt, und zwar besonders die betreffenden longitudinalen Schwingungen.²⁾

Bezeichnet man mit u, v, w die Verrückungen eines Punktes mit den Coordinaten x, y, z , so lassen sich nach Clebsch diese allgemeinsten Verrückungen als Summen von vier speciellen Werthsystemen darstellen, so dass

$$(1) \quad \begin{aligned} u &= u_1 + u_2 + u_3 + u_4, \\ v &= v_1 + v_2 + v_3 + v_4, \\ w &= w_1 + w_2 + w_3 + w_4. \end{aligned}$$

Hierbei bestimmen u_1, v_1, w_1 eine sogenannte longitudinale Schwingung, indem

$$(2) \quad u_1 = \frac{\partial P}{\partial x}, \quad v_1 = \frac{\partial P}{\partial y}, \quad w_1 = \frac{\partial P}{\partial z},$$

wobei P der partiellen Differentialgleichung

$$(3) \quad \frac{\partial^2 P}{\partial t^2} = b^2 \Delta P = b^2 \left(\frac{\partial^2 P}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 P}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 P}{\partial z^2} \right)$$

genügt. Die Grössen $u_2, v_2, w_2, \dots$ gehören zu transversalen Schwingungen; es ist

$$(4) \quad \begin{aligned} u_2 &= 0, \quad v_2 = -\frac{\partial U}{\partial z}, \quad w_2 = \frac{\partial U}{\partial y}, \\ u_3 &= \frac{\partial V}{\partial z}, \quad v_3 = 0, \quad w_3 = -\frac{\partial V}{\partial x}, \\ u_4 &= -\frac{\partial W}{\partial y}, \quad v_4 = \frac{\partial W}{\partial x}, \quad w_4 = 0; \end{aligned}$$

¹⁾ Ueber die Reflexion an einer Kugelfläche. *Crelle's Journal*, Bd. 61, 1861.

²⁾ Theorie der Elasticität fester Körper. Leipzig 1862, p. 50 ff.

und die Functionen U, V, W sind Lösungen der Gleichung

$$(5) \quad \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} = a^2 \Delta \varphi.$$

Die Constanten a^2 und b^2 sind die Elasticitäts-Constanten des betrachteten elastischen Mediums. Für jede transversale Schwingung ist die räumliche Dilatation

$$(6) \quad \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0.$$

Die allgemeinste Schwingung setzt sich so aus einer longitudinalen Schwingung (2) und drei speciellen transversalen Schwingungen (4) zusammen.

§ 2. Die longitudinalen Schwingungen der Kugel.

Wir führen mittelst der Formeln

$$(7) \quad \begin{aligned} x &= r \sin \vartheta \cos \psi & (0 < r < \varrho) \\ y &= r \sin \vartheta \sin \psi & (0 < \psi < 2\pi) \\ z &= r \cos \vartheta & (0 < \vartheta < \pi) \end{aligned}$$

Polarcoordinaten ein und bezeichnen mit ϱ den Radius der Kugeloberfläche, welche das schwingende Medium begrenzt. Dann erscheint nach der von Henneberg gegebenen Darstellung, der wir hier folgen, die allgemeinste Lösung der Gleichung (3) in der Form

$$(8) \quad \begin{aligned} P = \sum_n \sum_m \sum_q \{ & \cos nbt [A_{mnq} \cos m\psi + A'_{mnq} \sin m\psi] \\ & + \sin nbt [B_{mnq} \cos m\psi + B'_{mnq} \sin m\psi] \} \\ & P_m^q(\cos \vartheta) R_{q+\frac{1}{2}}(nr). \end{aligned}$$

Hierbei bedeuten $A_{mnq}, A'_{mnq}, B_{mnq}, B'_{mnq}$ Constante, die durch die Anfangsbedingungen zu bestimmen sind; $P_m^q(\cos \vartheta)$

¹⁾ Ueber die elastischen Schwingungen einer isotropen Kugel ohne Einwirkung von äusseren Kräften. *Annali di matematica pura ed applicata*, Serie II, t. 9, 1879.

bezeichnet in bekannter Weise eine Kugelfunction, d. h. eine Lösung der Gleichung

$$(9) \quad \frac{d^2 P_m^q}{d\vartheta^2} + \cotg \vartheta \frac{d P_m^q}{d\vartheta} + \left[q(q+1) - \frac{m^2}{\sin^2 \vartheta} \right] P_m^q = 0;$$

und $R_{q+\frac{1}{2}}$ ist eine Bessel'sche Function,¹⁾ d. h. eine Lösung der Gleichung

$$(10) \quad \frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \left[n^2 - \frac{q(q+1)}{r^2} \right] R = 0,$$

und zwar diejenige, welche für $r = \varrho$ nicht unendlich wird.

In der Summe (7) ist mit m ein ganzzahliger Index bezeichnet; die Indices n und q können ebenfalls ganze Zahlen sein, können aber als Wurzeln transscendenter Gleichungen bestimmt werden.

Für uns ist der Fall von Wichtigkeit, wo die Function P nur von der Zeit t und dem Radius r abhängt. Um dies zu erreichen, haben wir $m = 0$ mal $q = 0$ zu nehmen.

$$(11) \quad P = \sum_n [A_n \cos nbt + B_n \sin nbt] R_{\frac{1}{2}}(nr).$$

Die Verrückung in Richtung des Radius ist gleich

$$(12) \quad \frac{\partial P}{\partial r};$$

der auf die Kugeloberfläche ausgeübte normale Druck ist gleich

$$\begin{aligned} & 2a^3 \frac{\partial^2 P}{\partial r^2} + (b^2 - 2a^2) \Delta P \\ (13) \quad & = 2a^3 \frac{\partial^2 P}{\partial r^2} + (b^2 - 2a^2) \frac{1}{r^2} \frac{\partial \left(r^2 \frac{\partial P}{\partial r} \right)}{\partial r} \\ & = - \sum_n [A_n \cos nbt + B_n \sin nbt] \left[\frac{4a^3}{r^2} \frac{dR}{dr} + n^2 b^2 R \right], \end{aligned}$$

¹⁾ Es ist $R_{q+\frac{1}{2}}$ die von Heine mit ψ_q bez. Y_q bezeichnete Function (bis auf einen constanten Factor).

wenn hierin r durch ϱ ersetzt wird, und wieder $n\varrho$ das Argument der Function R ist.

Besonders ausgezeichnet sind diejenigen Schwingungen, bei denen die Oberfläche der Kugel in absoluter Ruhe bleibt, d. h. bei denen die Bedingung

$$(14) \quad \frac{dR_{q+1}(n\varrho)}{d\varrho} = 0 \text{ oder } R'_{q+1}(n\varrho) = 0$$

erfüllt ist. Ist dann ausserdem

$$(15) \quad n^2 \varrho^2 - q(q+1) = 0,$$

so verschwindet auch der auf die Oberfläche ausgeübte Druck.¹⁾ Die aus (14) und (15) folgende Gleichung

$$(16) \quad R'_{q+1}(\sqrt{q(q+1)}) = 0$$

stellt dann eine transscendente Gleichung für q dar; und zu jeder Wurzel derselben gehört nach (15) ein Werth von n , durch welchen nach (8) die Schwingungsdauer T_n der betreffenden Oscillation bestimmt wird:

$$(17) \quad T_n = \frac{2\pi}{nb}.$$

In Folge der Bedingungen (14) und (15) reducirt sich, da φ nicht vorkommt, die Doppelsumme (8) auf eine einfache Summe. Die hier auftretende Gleichung (16) ist bisher nicht näher untersucht worden.

In dem Falle $q = 0$ wird

$$R_1(n\varrho) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\sin n\varrho}{n\varrho}.$$

Derselbe ist von Clebsch und Henneberg a. a. O. eingehend behandelt. Die transscendente Gleichung (13) lautet dann

¹⁾ Der Druck würde auch verschwinden, wenn $R(n\varrho)$ und $R'(n\varrho)$ gleichzeitig verschwinden; dann aber würden nach (10) sämtliche Differentialquotienten von $R(n\varrho)$ gleich Null sein; dieser Fall ist deshalb auszuschliessen.

$$(18) \quad \cotang n \varrho = \frac{k^2 - n^2 \varrho^2}{k^2 n \varrho}, \quad k^2 = \frac{4b^2}{a^2}.$$

Die Wurzeln $n_0, n_1, n_2, n_3, \dots$ liegen in folgenden Intervallen

$$0 < n_0 < n_1 < \frac{\pi}{\varrho}, \quad \frac{3\pi}{2\varrho} < n_2 < \frac{2\pi}{\varrho}, \quad \frac{5\pi}{2\varrho} < n_3 < \frac{3\pi}{\varrho}, \dots$$

Sie nähern sich mit wachsendem Index dem ganzen Vielfachen von $\frac{\pi}{\varrho}$, und zwar um so mehr, je kleiner k^2 ist. Der Druck auf die Oberfläche ist natürlich jetzt nicht gleich Null.

§ 3. Die transversalen Schwingungen der Kugel.

Es genügt hier, von den drei Functionen U, V, W , welche durch (4) eingeführt wurden und der Gleichung (5) genügen, eine zu betrachten. Beschränken wir uns wieder auf solche Schwingungen, die nur von r , nicht von ϑ und ψ abhängen, so wird, wie in (11):

$$(19) \quad U = \sum_n [C_n \cos n a t + D_n \sin n a t] R_1(n r),$$

wenn mit R wieder ein Integral der Gleichung (10) bezeichnet wird. Die entsprechenden Verrückungen berechnen sich darnach gemäss den Gleichungen (4); sie bestehen in kleinen Oscillationen nur die ruhende x -Axe; jede zum Mittelpunkte concentrische Kugelschale bewegt sich nur in sich.

Der Normaldruck auf die Oberfläche der Kugel ist gleich Null. Innerhalb der Oberfläche selbst aber treten in Folge der Schwingung Druckkräfte auf, welche durch die beiden zu einander rechtwinkligen Componenten

$$(20) \quad -a^2 \sin \vartheta \sin \psi \frac{\partial^2 U}{\partial r^2}, \quad -a^2 \cos \vartheta \cos \psi \frac{\partial^2 U}{\partial r^2}$$

für $r = \varrho$ gemessen werden (vgl. Henneberg a. a. O.).

Sollen diese Druckkräfte insbesondere verschwinden, so muss $R''(n \varrho) = 0$ sein, d. h. nach (10): es muss die Gleichung

$$(21) \quad 2 n \varrho R'(n \varrho) + [n^2 \varrho^2 - q(q+1)] R(n \varrho) = 0$$

erfüllt sein. Besonders ausgezeichnet ist der Fall, wo wieder die Bedingungen (14) und (15) gleichzeitig erfüllt sind, und wo in Folge dessen auch die Gleichung (21) Gültigkeit hat. Dann bleibt jeder Punkt der Oberfläche in absoluter Ruhe. Die Schwingung im Innern der Kugel ist dann aber, da q von Null verschieden ist, auch von ϑ abhängig.

Besonders einfach ist der Fall $q = 0$; dann wird

$$(22) \quad R_1(nr) = \frac{\sin nr}{nr}.$$

Soll jetzt der Druck gleich Null sein, so ergibt sich die Gleichung (vgl. Henneberg a. a. O.)

$$(23) \quad \cotang n\varrho = \frac{2 - n^2\varrho^2}{2n\varrho}.$$

Soll aber die Oberfläche in Ruhe bleiben, so muss

$$(23a) \quad \tang n\varrho = n\varrho$$

werden; also wieder zwei transscendente Gleichungen für n . Die Wurzeln $n_0, n_1, n_2, \dots$ nähern sich bezw. den geraden und ungeraden Vielfachen von $\frac{\pi}{2\varrho}$.

§ 4. Wirkung einer schwingenden Kugel auf den Lichtäther.

Wegen der in der Elasticitäts-Theorie des Lichtes vorausgesetzten Incompressibilität des Aethers können am Lichtäther nur transversale Wellen existiren. Die allgemeinste Schwingung desselben ist daher nach (1) und (4) durch die Gleichungen

$$(24) \quad \begin{aligned} u &= \frac{\partial V_1}{\partial z} - \frac{\partial W_1}{\partial y} = \frac{z}{r} \frac{\partial V_1}{\partial r} - \frac{y}{r} \frac{\partial W_1}{\partial r}, \\ v &= \frac{\partial W_1}{\partial x} - \frac{\partial U_1}{\partial z} = \frac{x}{r} \frac{\partial W_1}{\partial r} - \frac{z}{r} \frac{\partial U_1}{\partial r}, \\ w &= \frac{\partial U_1}{\partial y} - \frac{\partial V_1}{\partial x} = \frac{y}{r} \frac{\partial U_1}{\partial r} - \frac{x}{r} \frac{\partial V_1}{\partial r}. \end{aligned}$$

dargestellt, wo U_1, V_1, W_1 der Differentialgleichung

$$(25) \quad \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} = a_1^2 \Delta \varphi$$

genügen. Sollen sich die Schwingungen der Kugel nach aussen in den Lichtäther fortsetzen, so haben wir den letztern als einen Raum zu behandeln, der im Endlichen durch die Kugel-fläche $r = \varrho$ begrenzt wird. Die Functionen U_1, V_1, W_1 werden daher genau wie vorhin bestimmt; nur die Constanten sind andere. Es ist z. B.

$$U_1 = \sum_m \sum_n \sum_q \{ \cos n_1 a_1 t [E_{mnq} \cos m\psi + E'_{mnq} \sin m\psi] \\ + \sin n_1 a_1 t [F_{mnq} \cos m\psi + F'_{mnq} \sin m\psi] \} \\ R_{q+\frac{1}{2}}^{(1)}(n_1 r) P_m^q(\cos \vartheta).$$

Die Function $R_{q+\frac{1}{2}}^{(1)}$ ist hierbei als Integral der Differentialgleichung

$$(26) \quad \frac{d^2 R^{(1)}}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR^{(1)}}{dr} + \left[n_1^2 - \frac{q(q+1)}{2} \right] R = 0$$

definirt; und zwar ist dasjenige partikuläre Integral zu wählen, welches den von innen nach aussen sich ausbreitenden Wellen entspricht, nicht dasjenige, welches unendlich ferne Erregungs-Centren voraussetzen würde.

Soll auch hier völlige Symmetrie herrschen, d. h. U_1 nur von r abhängen, so muss wieder $q = 0$ und $m = 0$ genommen werden; und wir erhalten

$$(27) \quad U_1 = \sum [E_n \cos n_1 a_1 t + F_n \sin n_1 a_1 t] R_{\frac{1}{2}}^{(1)}(nr),$$

wo

$$R_{\frac{1}{2}}^{(1)}(n\varrho) = \frac{A \sin n_1 \varrho + B \cos n_1 \varrho}{n_1 \varrho}.$$

Nun ist

$$\begin{aligned} 2 \sin n_1 r \cos n_1 a_1 t &= \sin n_1 (r + a_1 t) + \sin n_1 (r - a_1 t), \\ 2 \sin n_1 r \sin n_1 a_1 t &= \cos n_1 (r - a_1 t) - \cos n_1 (r + a_1 t), \\ 2 \cos n_1 r \cos n_1 a_1 t &= \cos n_1 (r - a_1 t) + \cos n_1 (r + a_1 t), \\ 2 \cos n_1 r \sin n_1 a_1 t &= \sin n_1 (r + a_1 t) - \sin n_1 (r - a_1 t). \end{aligned}$$

Um obiger Forderung zu genügen, sind die Constanten A und B so zu bestimmen,¹⁾ dass alle Glieder, welche $(r + a_1 t)$ im Argumente enthalten, fortfallen. Es wird demnach

$$(27a) \quad U_1 = \sum_{n_1} \frac{1}{r} [G_n \cos n_1 (r - a_1 t) + H_n \sin n_1 (r - a_1 t)].$$

Entsprechende Formeln mit anderen Constanten G_n , H_n gelten für die Functionen V_1 und W_1 .

Für die Art und Weise, wie sich die Schwingungen der Kugel in den Lichtäther übertragen, sind zwei Fälle zu unterscheiden.

Erster Fall. Die Schwingung im Innern der Kugel ist transversal. Um die Amplituden der inneren und der äusseren Schwingung in Uebereinstimmung zu bringen, genügt es, die Gleichungen

$$(28) \quad \frac{\partial U}{\partial r} = \frac{\partial U_1}{\partial r}, \quad \frac{\partial V}{\partial r} = \frac{\partial V_1}{\partial r}, \quad \frac{\partial W}{\partial r} = \frac{\partial W_1}{\partial r}$$

für $r = \varrho$ zu befriedigen. Beschränken wir uns wieder auf U und U_1 , so ergibt sich

$$(29) \quad \begin{aligned} n C_n R'_1(n\varrho) &= n_1 G_n S'_1(n_1\varrho) + n_1 H_n R'_1(n_1\varrho), \\ n D_n R'_1(n\varrho) &= n_1 G_n R'_1(n_1\varrho) - n_1 H_n S'_1(n_1\varrho), \end{aligned}$$

wo nun

$$(29) \quad R_1(n\varrho) = \frac{\sin n\varrho}{n\varrho}, \quad S_1(n\varrho) = \frac{\cos n\varrho}{n\varrho}.$$

Damit die Schwingungsdauern übereinstimmen, muss ferner

$$(30) \quad n a = n_1 a_1$$

genommen werden. Hierbei ist zu beachten, dass die Functionen $R_1(n_1\varrho)$ und $R_1(n\varrho)$ sich nur durch das Argument von einander unterscheiden; denn die Differentialgleichung (10) wird unabhängig von n , wenn man $n r$ an Stelle von r als unabhängige Variable einführt.

¹⁾ Vgl. darüber die Bemerkungen von Clebsch in § 6 der citirten Abhandlung aus Bd. 61 von Crelle's Journal.

Sollen auch die Druckkräfte sich an der Kugeloberfläche das Gleichgewicht halten, so muss nach (20) ausserdem

$$a^2 \frac{\partial^2 U}{\partial r^2} - a_1^2 \frac{\partial^2 U_1}{\partial r^2} = 0$$

für $r = \varrho$ sein. Oder

$$(31) \quad \begin{aligned} a^2 n^2 C_n R'_1(n\varrho) &= a_1^2 n_1^2 G_n S'_1(n_1\varrho) + a_1^2 n_1^2 H_n R'_1(n_1\varrho), \\ a^2 n^2 D_n R'_1(n\varrho) &= a_1^2 n_1^2 G_n R'_1(n_1\varrho) - a_1^2 n_1^2 H_n S'_1(n_1\varrho). \end{aligned}$$

Wegen der Relation (30) fallen die Factoren $a^2 n^2$ und $a_1^2 n_1^2$ heraus. Die Elimination der Coëfficienten C_n, D_n, G_n, H_n führt, wenn wir zur Abkürzung den Index $\frac{1}{2}$ fortlassen, zu der Relation

$$(32) \quad \begin{vmatrix} a_1 R'(n\varrho) & 0 & a S'(n_1\varrho) & a R'(n_1\varrho) \\ 0 & a_1 R'(n\varrho) & a R'(n_1\varrho) & -a S'(n_1\varrho) \\ R''(n\varrho) & 0 & S''(n_1\varrho) & R''(n_1\varrho) \\ 0 & R''(n\varrho) & R''(n_1\varrho) & -S''(n_1\varrho) \end{vmatrix} = 0.$$

Diese transcendente Gleichung bestimmt diejenigen Zahlen n (bezw. $n_1 = n \frac{a}{a_1}$), für welche die Gleichungen (29) und (31) mit einander verträglich sind, und somit die Schwingungsdauern bzw. Wellenlängen der möglichen Oscillationen.

Die Auswerthung der Determinante führt zu der Gleichung

$$\begin{aligned} &[a_1 R'(n\varrho) S''(n_1\varrho) - a R''(n\varrho) S'(n_1\varrho)]^2 \\ &+ [a_1 R'(n\varrho) R''(n_1\varrho) - a R''(n\varrho) R'(n_1\varrho)]^2 = 0. \end{aligned}$$

Die Bedingung (32) zerfällt daher in die beiden linearen Gleichungen

$$\begin{aligned} &a_1 R'(n\varrho) S''(n_1\varrho) - a R''(n\varrho) S'(n_1\varrho) + i a_1 R'(n\varrho) R''(n_1\varrho) \\ &\quad - i a R''(n\varrho) R'(n_1\varrho) = 0, \\ &a_1 R'(n\varrho) S''(n_1\varrho) - a R''(n\varrho) S'(n_1\varrho) - i a_1 R'(n\varrho) R''(n_1\varrho) \\ &\quad + i a R''(n\varrho) R'(n_1\varrho) = 0; \end{aligned}$$

und diese lassen sich in der folgenden Form schreiben

$$(33) \quad \frac{a}{a_1} \frac{R''(n \varrho)}{R'(n \varrho)} = \frac{S''(n_1 \varrho) \pm i R''(n_1 \varrho)}{S'(n_1 \varrho) \pm i R'(n_1 \varrho)}.$$

Hierin ist $i = \sqrt{-1}$ zu nehmen, ferner nach (10):

$$R''(n \varrho) = -\frac{2}{n \varrho} R'(n \varrho) - R(n \varrho),$$

$$R''(n_1 \varrho) = -\frac{2}{n_1 \varrho} R'(n_1 \varrho) - R(n_1 \varrho),$$

$$S''(n_1 \varrho) = -\frac{2}{n_1 \varrho} S'(n_1 \varrho) - S(n_1 \varrho).$$

Setzt man rechts die Werthe (29) ein und formt sodann die Relation (33) um, so ergibt sich, je nachdem man das obere oder untere Vorzeichen wählt, an Stelle von (32) zur Bestimmung von n_1 eine der beiden folgenden Bedingungsgleichungen

$$(34) \quad \frac{a}{a_1} \left(\frac{2}{n \varrho} + \frac{n \varrho}{n \varrho \cdot \cotg n \varrho - 1} \right) = \frac{2}{n_1 \varrho} + \frac{n_1 \varrho}{\pm i n_1 \varrho - 1}.$$

Die Wurzeln der einen dieser beiden Gleichungen sind conjugirt imaginär zu denen der andern; um reelle Resultate zu erhalten, müssen immer zwei conjugirte Werthe gleichzeitig benutzt werden. Setzen wir $n_1 = \mu_1 + i \nu_1$, $n = \mu + i \nu$, so wird die Schwingungsdauer:

$$(34a) \quad T = \frac{2\pi}{\mu_1 a_1} = \frac{2\pi}{\mu a}.$$

Der imaginäre Theil ν_1 bedingt das Hinzutreten von Exponentialfactoren $e^{\pm \nu(r-a_1 t)}$. Indem man in (27a) auch den Constanten G_n und H_n complexe Werthe beilegt, kann man erreichen, dass nur Exponentialfactoren mit negativen Exponenten vorkommen. Ihr Auftreten zeigt an, dass für negative Werthe von $(r - a_1 t)$ die Schwingung mit wachsender Zeit allmählich verlöscht; für positive Werthe von $(r - a_1 t)$

kommen die Formeln nicht in Betracht, da sich die Lichtschwingung zur Zeit t noch nicht über die Stelle $r - a_1 t = 0$ hinaus fortgesetzt hat.

Für grosse Werthe von n_1 , d. h. für kleine Schwingungsdauern und Wellenlängen (wie sie beim Lichte auftreten), reducirt sich die Gleichung (34) auf

$$\text{tang}(n\varrho) = \mp i \frac{a_1}{a}.$$

Eine Wurzel ist rein imaginär; bezeichnen wir sie mit $\pm \beta i$, so wird

$$(34b) \quad n\varrho = \pm \beta i + g\pi,$$

wo g eine ganze Zahl bezeichnet. Der reelle Theil der Wurzeln von (34) nähert sich also mit wachsender Grösse den ganzen Vielfachen von π , der imaginäre Theil einer gewissen endlichen Grenze.

Zweiter Fall. Die Schwingungen im Innern der Kugel sind longitudinal.

Da diese Schwingung ausserhalb der Kugel sich als transversale fortsetzen soll, und bei letzterer eine Verrückung in Richtung des Radius nicht eintritt, so muss für $r = \varrho$

$$(35) \quad \frac{\partial P}{\partial r} = 0$$

sein; da ferner die transversale Schwingung auch keinen Druck in Richtung des Radius ausübt, so muss auch die Gleichung

$$(36) \quad \frac{\partial^2 P}{\partial r^2} = 0 \text{ für } r = \varrho$$

bestehen. Die innerhalb der Kugeloberfläche erzeugten Druckkräfte werden durch die Ausdrücke

$$(37) \quad 2a^2 \frac{\partial^2 P}{\partial r \partial \varphi} \text{ und } 2a^2 \frac{\partial^2 P}{\partial r \partial \vartheta}$$

gemessen. Wird P in der Form (8) angenommen, so werden sie in Folge der Bedingung (35), die sich auf (14) reducirt, von selbst gleich Null,

Wenn die Gleichungen (14) und (15) zugleich bestehen, ist die Bedingung (36) ebenfalls erfüllt.

Die longitudinale Schwingung des Kugellinnern ist in diesem Falle auch von φ und ψ abhängig.

Innerhalb der Kugeloberfläche selbst existiren weder Verrückungen noch Druckkräfte; der Lichtäther bleibt also bei dieser Art von Schwingungen in Ruhe.

Dritter Fall. Das Innere der Kugel bleibt in Ruhe.

Ebenso kann umgekehrt der Lichtäther oscilliren, das Innere der Kugel aber ruhen. Wir haben die Gleichungen (14) und (15) als erfüllt vorauszusetzen, so dass an der Kugeloberfläche Amplituden und Druckkräfte gleichzeitig verschwinden.

Es ist nur jetzt für die Lichtäther-Schwingung die Function $R_{q+\frac{1}{2}}$ unter den Integralen der Gleichung (10) in der Weise auszuwählen, wie es für den Fall $q = 0$ in § 3 näher erörtert wurde.

§ 5. Anwendung auf die Schwingungen eines Atoms.

Jedes Element ist durch sein Spectrum, d. h. durch eine gewisse Anzahl ihm eigenthümlicher Wellenlängen bezw. Schwingungsdauern charakterisirt. Man pflegt sie als Eigenschwingungen des Elementes zu bezeichnen, ohne doch genau definiren zu können, wie diese sogenannten Eigenschwingungen zu Stande kommen.

Bei der elastischen Lichttheorie ergeben sich bekanntlich Schwierigkeiten, wenn man die Grenzbedingungen, d. h. das Verhalten an der Grenzfläche zweier verschiedener Medien charakterisiren soll. Die Forderung gleicher Amplituden und gleicher Druckkräfte führt zu Bedingungsgleichungen, die im Allgemeinen nicht mit einander verträglich sind.¹⁾ Diese Unverträglichkeit ist aber nur vorhanden, wenn man die Tren-

¹⁾ Vgl. Kirchhoff, Ueber die Reflexion und Brechung des Lichtes an der Grenze krystallinischer Mittel; Gesammelte Abhandlungen, p. 352 ff.; sowie Volkmann, Vorlesungen über die Theorie des Lichtes. Leipzig 1891, p. 285 ff.

nungsfläche, wie es gewöhnlich geschieht, als eben annimmt, und wenn man von den durch die Verschiedenheit der Wellenlängen bedingten Unterschieden absieht. Denn die vorstehenden Untersuchungen haben gezeigt, dass bei kugelförmiger Grenzfläche für gewisse Wellenlängen, die durch transscendente Gleichungen bestimmt werden, die Grenzbedingungen der elastischen Lichttheorie vollkommen erfüllt werden können.

Es liegt nahe, dieses Resultat an der Hand der Erfahrung zu prüfen; und da bieten die Spectren der einatomigen Gase ein überreiches Material.

Im gasförmigen Zustande sind die Atome verhältnissmässig weit von einander entfernt, so dass es erlaubt sein wird, ein einzelnes Atom für sich zu betrachten und mit unserer schwingenden Kugel vom Radius ϱ zu identificiren. Bei den heftigen Bewegungen, welche im Gase stattfinden, wird jedes Atom in schneller Folge von allen Seiten durch andere Atome getroffen; diese Stosskräfte werden elastische Schwingungen im Innern des Atoms hervorrufen, die sich dem Lichtäther mittheilen und die Linien des Spectrums erzeugen. Eine so erzeugte Schwingung wird von allen drei Veränderlichen r , φ , ψ abhängen; da wir aber nicht ein einzelnes Atom beobachten, sondern nur den durchschnittlichen Zustand einer sehr grossen Anzahl von Atomen, und da durchschnittlich bei den Bewegungen der Atome keine Richtung ausgezeichnet ist, vielmehr jedes in jeder Richtung von anderen getroffen wird, so können wir annehmen, dass durchschnittlich volle Symmetrie nach allen Richtungen herrsche, so dass die Grössen u , v , w nur vom Radius abhängen, und somit die obigen Betrachtungen Anwendung finden.

Die Linien des Spectrums zerfallen demnach in verschiedene Gruppen, deren jede durch eine Gleichung mit unendlich vielen Wurzeln charakterisirt ist. Die Intensität jeder Schwingung ist durch den zugehörigen Coëfficienten C_n , D_n , etc. der unendlichen Reihe bedingt. Die Convergenz der Reihe verlangt, dass diese Coëfficienten mit wachsendem n (d. h. mit

abnehmender Wellenlänge) unbegrenzt abnehmen; es ist daher natürlich, dass nur eine beschränkte Zahl von Spectrallinien beobachtet werden kann.

Jede Linie sollte eigentlich unendlich schmal und somit nicht sichtbar sein. Wenn die Linien thatsächlich doch beobachtet werden können, so hat dies seinen Grund darin, dass die gemachten Voraussetzungen immer nur annähernd erfüllt sind. Je weniger Spielraum das einzelne Atom hat, um so mehr verbreitern sich die Linien, bis sie sich zu Banden zusammenschliessen.

Erste Gruppe. Sie ist charakterisirt durch die Gleichung (34). Im Aether und im Innern der Kugel finden die Schwingungen transversal statt. Die entsprechenden Verrückungen sind durch die Gleichungen (24) dargestellt; sie bestehen in kleinen Rotationen um einen Durchmesser der Kugel, dessen Lage von den Werthen der Functionen U_1 , V_1 , W_1 abhängt. Diese Axe wird in schneller Folge alle möglichen Lagen in der Kugel annehmen, wodurch dann die Symmetrie hergestellt wird. Die einer Wurzel n der Gleichung (34) entsprechende Schwingungsdauer ist durch die Gleichung (34 a) dargestellt.

Zweite Gruppe. Es bestehen die Gleichungen (14) und (15). Der Lichtäther bleibt in Ruhe; die Schwingung in der Kugel ist longitudinal.

Da die Beobachtung immer ausserhalb der Kugel stattfindet, wird eine entsprechende Linie im Spectrum des Atoms nicht auftreten. Wenn wir uns aber vorstellen, dass durch die heftigen Bewegungen der Atome im glühenden Gase das Gleichgewicht der umgebenden Aetherhülle gestört ist, und dass hier Oscillationen von den verschiedensten Wellenlängen hervorgerufen werden könnten, so werden diejenigen Schwingungen, welche dieser Gruppe angehören, durch die entsprechenden Oscillationen im Innern der Kugel ausgelöscht werden. Die Linien dieser Gruppe werden daher, wenn sie überhaupt beobachtet werden, nur als dunkle Linien auf hellerem Grunde erscheinen.

Dritte Gruppe. Das Innere der Kugel ruht, der Lichtäther oscillirt, und zwar entsprechend den Gleichungen (14) und (15). Durch die in Folge der Bewegungen der Atome entstehenden Störungen des Gleichgewichtes (wie sie soeben bei der zweiten Gruppe angenommen wurden) im Lichtäther werden Oscillationen der verschiedensten Art entstehen können; aber von der Kugel aus radial verlaufend können nur solche hervorgehen, deren Wellenlänge durch die angegebenen Bedingungsgleichungen bestimmt sind. Andere Wellen mit anderer Schwingungsdauer werden sich tangential von der Kugel aus verbreiten.

Die Verrückungen u, v, w werden vom Winkel ϑ abhängig, wodurch scheinbar die Symmetrie gestört wird. Bedenkt man aber, dass wir oben nur eine der drei Functionen U_1, V_1, W_1 betrachteten, so erhellt, dass durch gleichzeitige Berücksichtigung der drei Functionen die Symmetrie nach allen Richtungen wieder herzustellen ist. Die transversale Schwingung besteht in Oscillationen um einen Durchmesser der Kugel als Axe, der seine Richtung schnell verändert.

Das Auftreten dieser Art von Strahlen kann vielleicht dazu dienen, die Erscheinung der Fluorescenz verständlich zu machen.

Vierte Gruppe. Im Innern der Kugel finden transversale Schwingungen statt; der Lichtäther bleibt in Ruhe. Es bestehen wieder die Gleichungen (14) und (15), wenn für $R_{q+\frac{1}{2}}$ diejenige specielle Lösung der Gleichung (10) gewählt wird, welche für $r = 0$ endlich bleibt. Die entsprechenden Linien des Spectrums sind stets dunkel, wenn sie überhaupt erscheinen.

Fünfte Gruppe. Es erscheint nicht nothwendig, an der Forderung, dass die Druckkräfte an der Oberfläche des Atoms übereinstimmen, absolut festzuhalten. Bestehen Differenzen der Druckkräfte, so wird das Atom in Folge derselben eine fortschreitende oder rotirende Bewegung annehmen. Da nun beim glühenden Gase die Atome schon bewegt sind, liegt kein Grund vor, diese Annahme auszuschliessen. Hält man

an der Symmetrie und an der Ruhe der äusseren Oberfläche fest, so werden die transversalen Schwingungen dieser Art durch die Gleichung (23a) bestimmt.

Sechste Gruppe. In gleichem Sinne sind im Innern der Kugel die durch (18) definirten Oscillationen zu berücksichtigen. Da der Druck an der Oberfläche nicht Null ist, werden sich diese longitudinalen Schwingungen mit gleicher Schwingungsdauer als transversale Wellen in den Lichtäther fortsetzen.

Regelmässig werden die Linien der ersten und dritten Gruppe im Spectrum erscheinen, vielleicht auch die der fünften und sechsten Gruppe.

Jedenfalls aber besteht das Spectrum eines einatomigen Gases aus einer Reihe verschiedener Einzelspectra, die sich über einander lagern, und deren jedes durch eine besondere transcendente Gleichung bestimmt wird; es ist natürlich, dass dabei an einzelnen Stellen des Spectrums starke Verdichtungen auftreten. Unter verschiedenen Umständen können verschiedene Gruppen erscheinen; und das ist mit den Beobachtungen (besonders deutlich beim Wasserstoff) in Uebereinstimmung.

Da über die Grösse des Radius ρ keine Voraussetzung gemacht wurde, so kann das, was hier über sehr kleine leuchtende Kugeln gesagt wurde, ebenso auf erheblich grössere Kugeln, z. B. auf leuchtende Himmelskörper angewandt werden. Jedem kugelförmigen Himmelskörper käme hiernach ein ihm eigenthümliches Spectrum zu, das nur abhängt von seiner Grösse und von den Elasticitäts-Constanten seines Innern. Ein solcher Körper ist allerdings nicht continuirlich mit Masse erfüllt, vielmehr vom Lichtäther durchdrungen, nicht scharf gegen diesen Aether begrenzt; aber in sehr grosser Entfernung wird man ihn doch wie unser Atom behandeln dürfen, so dass sein Spectrum theils durch die Einzelspectra der in seiner Atmosphäre glühenden Elemente, theils durch die ihm als oscillirender Kugel zukommenden Linien gebildet wird.

§ 6. Beziehungen zwischen den Spectren verschiedener Atome.

Hiernach ist das Spectrum eines einatomigen Gases im Allgemeinen von so complicirtem Bau, dass es kaum möglich erscheint, die einzelnen Gruppen von Linien von einander zu trennen und mit den Wurzeln der zugehörigen Gleichungen rechnerisch in Beziehung zu setzen; die Aufgabe ist überdies dadurch erschwert, dass die Constanten, von denen jene Gleichungen abhängen (ϱ , b , a_1) nicht bekannt sind.

Wenngleich ich daher die dargelegte Auffassung der Linien-Spectra (allerdings damals nur für die fünfte und sechste Gruppe) schon vor etwa 10 Jahren in Königsberg i. Pr. einem engeren Kreise vorgetragen habe, konnte ich die Untersuchung wegen dieser Schwierigkeiten nicht weiter führen. Erst vor etwa zwei Jahren bemerkte ich, dass in folgender Weise eine indirecte Prüfung der Theorie möglich ist.

Nimmt man zwei verschiedene einatomige Gase, so unterscheiden sich die betr. transscendenten Gleichungen nur durch die Constanten a , b und ϱ von einander, und in manchen Gruppen in sehr einfacher Weise.

So lautet z. B. die Gleichung für die sechste Gruppe

$$\cotang n \varrho = \frac{k^2 - n^2 \varrho^2}{k^2 n \varrho}$$

und die entsprechende Gleichung für ein zweites Atom

$$\cotang n' \varrho' = \frac{k'^2 - n'^2 \varrho'^2}{k'^2 n' \varrho'}.$$

Nimmt man nun an, dass für beide Atome k und k' wenig von einander verschieden seien, so stehen die Wurzeln beider Gleichungen nahezu im umgekehrten Verhältnisse der Radien

$$(38) \quad \frac{n}{n'} = \frac{\varrho'}{\varrho},$$

und die Schwingungsdauern verhalten sich direct wie die Radian; es ist nemlich, wenn b von b' wenig verschieden ist, nach (17) annähernd

$$(39) \quad \frac{T_n}{T_{n'}} = \frac{n'}{n} = \frac{\varrho}{\varrho'}.$$

Für die Gleichung (23) ist diese Relation bei zwei verschiedenen Atomen genau erfüllt. Wenn k aber nur annähernd gleich k' ist, so besteht die Relation (38) auch nur näherungsweise richtig.

Ähnlich ist es bei der Gleichung (34). Sind hier für zwei verschiedene Atome die Constanten a und a' einander gleich, so ist nach (30)

$$na = n_1 a_1, \quad n' a' = n'_1 a'_1,$$

also für $a = a'$:

$$\frac{n}{n_1} = \frac{n'}{n'_1}.$$

Nun kann die Gleichung (34) in der Form

$$af(n\varrho) = a_1 F\left(\frac{a}{a_1} n \varrho\right)$$

geschrieben werden; ebenso ist für das zweite Atom

$$a'f(n'\varrho') = a'_1 F\left(\frac{a'}{a'_1} n' \varrho'\right);$$

oder folgt für $a = a'$ wieder

$$\frac{n}{n'} = \frac{\varrho'}{\varrho}.$$

Und wenn nur annähernd $a = a'$ ist, so ist diese Beziehung (38) näherungsweise erfüllt.

Die Radian der Atome sind nicht bekannt, wohl aber ihre Atomgewichte, die mit G und G' bezeichnet seien. Bedeutet ferner δ bzw. δ' die Dichte im Innern des Atoms, so ist

$$G = \frac{4}{3} g \delta \varrho^3 \pi,$$

$$G' = \frac{4}{3} g \delta' \varrho'^3 \pi,$$

wo g die Beschleunigung der Schwere bezeichnet; hieraus erhalten wir

$$(40) \quad \frac{\varrho}{\varrho'} = \sqrt[3]{\frac{G\delta'}{G'\delta}}.$$

Wenn also auch δ' von δ wenig verschieden ist, so besteht näherungsweise die Relation

$$(41) \quad \frac{n}{n'} = \sqrt[3]{\frac{G'}{G}}, \quad \frac{T}{T'} = \sqrt[3]{\frac{G}{G'}},$$

d. h. die Wellenlängen der Spectra von zwei verschiedenen einatomigen Gasen verhalten (unter den gemachten Voraussetzungen) sich angenähert, wie die Cubikwurzeln aus den Atomgewichten.

Zu der Annahme, dass die inneren Constanten a, b, δ eines Atoms bei verschiedenen Elementen denselben Werth haben, dass sich also diese Atome nur durch die Grösse (d. i. durch den Werth von ϱ) unterscheiden, kann man durch Vorstellungen über die Einheit der Materie geführt werden. Dadurch wurde ich zu dem Versuche veranlasst, ob nicht die Relation (40) wirklich bei verschiedenen Elementen erfüllt ist; ich habe für eine Reihe von Beispielen gemäss der Formel (40) aus den beobachteten Spectrallinien eines Elementes die entsprechenden eines andern Elementes berechnet, und die Resultate mit den Beobachtungen an diesem andern Elemente verglichen.

Es zeigte sich, dass die Gleichung (40) in vielen Fällen näherungsweise erfüllt ist, dass also in der That die Grössen a, b, δ von den Grössen a', b', δ' sich wenig unterscheiden.

In anderen Fällen ist die allgemeinere Gleichung

$$(42) \quad \frac{T}{T'} = A \sqrt[3]{\frac{G}{G'}}$$

zur Anwendung zu bringen, wo A eine Constante bedeutet, die nach (40) näherungsweise

$$= \sqrt[3]{\frac{\delta'}{\delta}}$$

zu setzen wäre.

Im Falle der Gleichung (34), also bei der ersten der in § 5 unterschiedenen Gruppen, wird man auch näherungsweise

$$(43) \quad \frac{T}{T'} = B \sqrt[3]{\frac{G}{G'}}$$

nehmen dürfen, wenn a von a' wenig verschieden ist; dabei hat man näherungsweise

$$B = A \cdot \frac{a}{a'}.$$

Wenn es nicht anders bemerkt ist, sind alle in den folgenden Tabellen benutzten Beobachtungen den Abhandlungen von Kayser und Runge entnommen.¹⁾ Ein besonderes Interesse bietet die Einordnung der Spectrallinien in gewisse Serien, wie sie Balmer beim Wasserstoff, Rydberg und die beiden genannten Autoren bei anderen Elementen vornahmen. Auf diese Serien ist deshalb bei den folgenden Rechnungen besonders Rücksicht genommen (vgl. unten § 14).

An einigen Stellen sind den berechneten Linien beobachtete gegenübergestellt, die sich weiter als wahrscheinlich zulässig ist, von dem Ergebnisse der Rechnung entfernen; ich habe sie aufgeführt, um darauf hinzuweisen, wo die nächste beobachtete Linie liegt.

§ 7. Magnesium und Calcium.

Im Spectrum des Magnesiums unterscheiden Kayser und Runge zwei Serien, die sie wegen ihrer Eigenschaften Neben-Serien nennen; diese Eigenschaften sind nämlich analog denjenigen der bei den Alkalien auftretenden Neben-Serien, welche dort einer Haupt-Serie an die Seite treten, während eine solche Haupt-Serie beim Magnesium nicht auftritt. Jede Neben-Serie besteht aus drei Triplets von Linien, die wenig von einander verschieden sind.

¹⁾ Kayser und Runge: In den Abhandlungen der königl. preuss. Akademie der Wissenschaften und zwar: I. Eisen, 1888; II. Kohle, 1889; III. Alkalien, 1890; IV. Elemente der zweiten Mendelejeff'schen Gruppe, 1891; V. Kupfer, Silber und Gold, 1892; VI. Aluminium, Indium, Thallium, 1892.

Die betreffende Wellenlänge λ wird in Angström'schen Einheiten durch folgende Formeln gegeben:

$$\begin{aligned} 1. \text{ Neben-Serie: } \lambda^{-1} \cdot 10^3 &= 39796,10 - 130398n^{-2} - 1432090n^{-4}, \\ \lambda^{-1} \cdot 10^3 &= 39836,79 - 130398n^{-2} - 1432090n^{-4}, \\ \lambda^{-1} \cdot 10^3 &= 39857,00 - 130398n^{-2} - 1432090n^{-4}. \end{aligned}$$

Die Linien der Serie ergeben sich, wenn man in diesen Formeln $n = 4, 5, \dots$ vor 9, 10 einsetzt. Sei nun λ' die zugehörige Wellenlänge im Calcium-Spectrum, so ist nach unserer Methode näherungsweise (vgl. § 6):

$$\lambda' = \lambda \sqrt{\frac{Ca}{Mg}},$$

wo Ca das Atomgewicht des Calciums (40,1) und Mg dasjenige des Magnesiums bedeutet (24,3). Nach dieser Formel sind die Wellenlängen des Calciums aus denjenigen des Magnesiums berechnet und in folgender Tabelle mit den Beobachtungen verglichen.

Magnesium		Calcium			
Neben-Serie I n	λ beobachtet	λ' berechnet	beobachtet	Neben-Serie I n	Differenz
4	3838,44	4536,0	4535,60 ¹⁾		+ 0,40
	3832,46	4528,9	4527,17		+ 1,73
	3829,51	4525,4	4512,73		12,67
5	3097,06	3659,9	3653,62	—	+ 5,28
	3093,14	3655,2	3644,45	5	+ 9,75
	3091,18	3652,9	3630,82	5	+ 22,08
6	—	—	3624,15	5	—
	2852,22	3370,5	3361,92	6	+ 8,08
	2848,53	3366,2	3350,22	6	+ 15,98
7	2846,91	3364,3	3344,49	6	+ 19,81
	2736,84	3233,8	3225,74	7	+ 8,06
	2733,80	3230,6	3215,15	7	+ 15,45
8	2732,35	3228,9	3209,68	7	+ 19,22
	2672,90	3158,6	3166,95	—	— 8,35
	2669,84	3155,7	3158,98	—	— 3,28
E	2668,26	3153,1	3150,85	8	+ 2,25
	—	—	3140,91	8	—
	—	—	3136,09	8	—
9	2633,13	3111,9	3107,96	—	+ 3,94
	2630,52	3108,5	3101,87	9	+ 6,63
	—	—	—	9	—
	—	—	—	9	—

¹⁾ Im Funkenspectrum des Calcium, vgl. Rep. of Brit. Ass. 1884, p. 372.

Die hier fehlende Linie des dritten Triplets für $n = 9$ ist beim Magnesium nicht beobachtet worden; auch beim Calcium findet sich keine entsprechende.

Dem Werthe $n = 4$ in der Calcium-Serie entsprechen die drei Linien

$$4456,08; 4435,86; 4425,16.$$

Die aus diesen nach obiger Formel zu berechnenden Magnesium-Linien sind nicht beobachtet worden.

Die Tabelle lässt erkennen, dass bei den Triplets für $n = 5$, $n = 6$ und $n = 7$ entsprechende Linien von Magnesium und Calcium erhalten werden; bei $n = 7$, $n = 8$, $n = 9$ tritt eine kleine Verschiebung der von Kayser und Runge aufgestellten Calcium-Serie gegen die zugehörige Magnesium-Serie ein. Jedenfalls könnte man auch die hier berechneten Calcium-Linien durch eine Serien-Formel annähernd darstellen; man hätte zu dem Zwecke nur die Constanten der ersten

Neben-Serie des Magnesiums mit $\sqrt{\frac{Mg}{Ca}}$ zu multipliciren.

Magnesium $Mg = 24,3$			Calcium $Ca = 40,1$		
Neben-Serie II n	λ beobachtet	λ' berechnet	beobachtet	Neben-Serie II n	Differenz
3	—	—	6162,46	3	—
	5183,84	6125,9	6122,46	3	+ 3,44
	5172,87	6112,9	6116,00 ¹⁾	—	— 3,10
4	5167,55	6106,9	6102,99	3	+ 3,91
	3336,83	3943,1	3949,09	4	— 5,99
	3332,28	3937,8	—	—	—
5	3330,08	3935,2	3933,83	—	+ 1,37
	2942,21	3476,9	3487,76	5	— 10,86
	2938,68	3472,7	3474,98	5	— 2,28
6	2936,99	3470,6	3468,68	5	+ 1,32
	2781,53	3287,0	3286,26	6	+ 0,74
	2778,36	3285,2	3274,88	6	+ 10,32
7	2776,80	3228,2	3269,31	6	+ 12,89
	2698,44	3188,8	3181,40	7	+ 7,40
	2695,53	3185,4	3179,45	—	+ 6,95
8	2693,97	3183,5	3170,23	7	+ 13,27
	2649,30	3130,7	3140,91	—	— 10,21
	2646,61	3127,6	3136,09	—	— 8,49
	2645,22	3125,9	3117,74	8	+ 8,16

¹⁾ Vgl. Reports of the British Association, a. a. O.

Auch hier entsprechen sich die beiden Serien im Grossen und Ganzen; bei $n = 3$ fehlt die Linie des ersten, bei $n = 4$ die des ersten und zweiten Triplets, bei $n = 7$ die des dritten, bei $n = 8$ die des ersten und dritten Triplets; statt der letzteren werden dem Magnesium jetzt zwei Linien $n = 8$ (3140,91 und 3136,09) im Calcium zugeordnet, welche bei Kayser und Runge dem Index 8 der ersten Neben-Serie zugehören (vgl. die vorhergehende Tabelle).

Ausserdem gibt es im Magnesium-Spectrum noch andere Linien, die nicht zu erkennbaren Serien gehören; die ihnen durch unsere Formel zugeordneten Calcium-Linien ersieht man aus folgender Tabelle.

Magnesium $Mg = 24,3$		Calcium $Ca = 40,1$	
λ beobachtet	λ' berechnet	beobachtet	Differenz
5711,56	6749,5	—	—
5528,75	6533,5	—	—
4730,42	5590,1	5590,30	— 0,20
4703,33	5558,0	—	—
4571,33	5402,0	—	—
4352,18	5143,1	—	—
4167,81	4925,2	—	—
4058,45	4796,0	4807,47	— 11,47
3987,08	4711,6	4685,40 (?)	+ 26,20
2936,61	3470,3	3468,68	+ 1,62
2928,74	3461,0	—	—
2915,57	3445,4	—	—
2802,80	3312,1	—	—
2798,07	3306,5	—	—
2795,63	3289,9	—	—
2790,88	3289,1	—	—
2783,08	3288,0	—	—
2779,94	3285,2	3285,00 ¹⁾	+ 0,20
2768,57	3271,5	3274,88	— 3,38
2765,47	3267,8	3269,31	— 1,51

Im Ganzen haben wir 56 Magnesium-Linien; und unter diesen sind 38, denen im Calcium-Spectrum Linien entsprechen,

¹⁾ Vgl. a. a. O. p. 373.

die sich mit den von uns berechneten nahezu decken. Von den fehlenden 18 Linien fallen zwei nach dem Ultrarothem über das beobachtete Gebiet des Calcium-Spectrums hinaus, zwei fallen in die Nähe von verbreiterten Calcium-Linien, so dass nur 14 übrig bleiben, deren zugeordnete Calcium-Linien nicht beobachtet sind. Die letzteren fallen sehr nahe mit Eisen-Linien zusammen; es ist daher leicht möglich, dass ihre Trennung von den Eisen-Linien sehr schwer zu bewerkstelligen sei.

Es sei bemerkt, dass Beobachtung und Rechnung noch besser übereinstimmen, wenn man nicht die Werthe $Ca = 40,1$, $Mg = 24,3$ benutzt, sondern bezw. 40,0 und 24,4, wie sie in älteren Büchern angegeben werden. Man ersieht dies aus den in folgender Tabelle zusammengestellten Proben.

Magnesium $Mg = 24,4$			Calcium $Ca = 40,0$				
Neben-Serie	n	beobachtet	berechnet	beobachtet	Differenz	n	Neben-Serie
I	4	3838,46	4526,1	4527,1	- 1,0	—	—
I	5	3097,06	3651,9	3653,62	- 1,72	—	—
I	6	2852,22	3363,1	3364,48	+ 7,42	5	I
I	7	2736,14	3226,2	3361,92	- 0,82	6	I
I	8	2673,15	3152,0	3225,74	+ 0,46	7	I
I	9	2633,13	3104,8	3152,08	- 0,08	8	I
I	10	2605,4	3072,1	3101,87	+ 2,93	9	I
II	3	5183,84	6112,1	—	—	—	—
II	4	3336,83	3934,5	6102,99	- 0,80	—	—
II	5	2942,21	3477,2	3933,83	+ 0,67	—	—
II	6	2781,35	3279,8	3474,98	+ 2,32	5	II
II	7	2698,44	3181,8	3274,88	+ 4,92	6	II
II	8	2649,30	3123,9	3181,40	+ 0,40	7	II
				3117,74	+ 6,16	8	II

§ 8. Zink und Cadmium.

Im Zink-Spectrum haben wir nach Kayser und Runge ebenfalls zwei sogenannte Neben-Serien; die Triplets der ersten Serie sind gegeben durch die Formel

$$\begin{aligned}
I_{,1} \quad 10^8 \lambda^{-1} &= 42945,32 - 131641 n^{-2} - 1236125 n^{-4}, \\
I_{,2} &= 43331,71 - 131641 n^{-2} - 1236125 n^{-4}, \\
I_{,3} &= 43521,48 - 131641 n^{-2} - 1236125 n^{-4},
\end{aligned}$$

wobei n die Werthe 4, 5, 6, 7, 8, 9 annimmt. Für die zweite Neben-Serie gelten die Formeln

$$\begin{aligned}
II_{,1} \quad 10^8 \lambda^{-1} &= 42954,59 - 126919 n^{-2} - 632850 n^{-4}, \\
II_{,2} &= 43343,65 - 126919 n^{-2} - 632850 n^{-4}, \\
II_{,3} &= 43533,32 - 126919 n^{-2} - 632850 n^{-4},
\end{aligned}$$

worin der Zahl n die Werthe 3, 4, . . . 8 beizulegen sind.

Wir berechnen nach unserer Formel

$$\lambda' = \lambda \sqrt[3]{\frac{Cd}{Zn}} = \lambda \sqrt[3]{\frac{112,0}{65,4}}$$

zu jeder Cadmium-Linie die entsprechende Zink-Linie und vergleichen das Resultat in folgender Tabelle mit den betreffenden Beobachtungen. Zugleich geben wir bei denjenigen Linien, die von Kayser und Runge einer Serie zugeordnet werden, an, um welche Serie und welche Zahl n es sich handelt, und zwar links für Cadmium, rechts für Zink. Die Cadmium-Serien sind durch folgende Formeln dargestellt:

$$\begin{aligned}
I_{,1} \quad 10^8 \lambda^{-1} &= 40755,21 - 128635 n^{-2} - 1289619 n^{-4}, \\
I_{,2} &= 41914,60 - 128635 n^{-2} - 1289619 n^{-4}, \\
I_{,3} &= 42456,64 - 128635 n^{-2} - 1289619 n^{-4}, \\
II_{,1} \quad 10^8 \lambda^{-1} &= 40797,12 - 126146 n^{-2} - 555137 n^{-4}, \\
II_{,2} &= 41968,80 - 126146 n^{-2} - 555137 n^{-4}, \\
II_{,3} &= 42510,58 - 126146 n^{-2} - 555137 n^{-4}.
\end{aligned}$$

Der an drei Stellen den beobachteten Zinklinien beige-setzte Buchstabe B. soll andeuten, dass die betreffende Linie im Bogen-Spectrum nicht beobachtet wurde, aber nach den von der British Association veröffentlichten Tabellen¹⁾ im Funkenspectrum vorkommt.

¹⁾ Report of the British Association for the advancement of science, 1885, p. 307 ff.

Cadmium				Zink			
Serie	n	λ beobachtet	λ' berechnet	beobachtet	n	Serie	Differenz
—	—	5154,85	4308,9	4293,02	—	—	+ 15,88
II, ₁	3	5086,06	4251,1	—	—	—	—
II, ₂	3	4800,09	4012,1	4019,75	—	—	— 7,65
II, ₃	3	4678,37	3910,3	—	—	—	—
—	—	4662,69	3897,2	—	—	—	—
—	—	4413,23	3688,7	3683,63	—	—	+ 5,07
—	—	4306,98	3599,9	3572,90 (?)	—	—	+ 27,00
—	—	3981,92	3328,2	3342,00 B.	—	—	— 13,80
—	—	3729,21	3117,0	—	—	—	—
—	—	3649,74	3050,6	—	—	—	—
—	—	3614,53	3021,2	3035,93	4	II, ₃	— 14,73
I, ₁	4	3613,04	3019,9	3018,50	4	II, ₃	+ 1,40
—	—	3610,66	3017,9	3017,50 B.	—	—	+ 0,40
—	—	3595,64	3005,4	—	—	—	—
—	—	3500,09	2925,5	2913,63	—	—	+ 11,87
I, ₂	4	3467,76	2898,5	2886,40 B.	—	—	+ 12,10
—	—	3466,33	2870,8	2873,39	—	—	— 2,59
I, ₃	4	3403,74	2844,9	2833,13	—	—	+ 11,77
—	—	3299,11	2757,8	2756,53	5	I, ₃	+ 1,27
—	—	3261,17	2725,8	2736,96	—	—	— 11,16
II, ₁	4	3252,63	2718,7	2712,60	5	II, ₁	+ 6,10
II, ₂	4	3133,29	2618,3	2608,65	6	I, ₁	+ 11,65
II, ₃	4	3081,03	2575,2	2575,15	—	—	+ 0,05
—	—	—	—	2570,00	6	I, ₃	—
—	—	3005,53	2512,1	2516,0	7	I, ₁	— 4,00
—	—	2981,46	2492,0	2493,67	7	II, ₁	— 1,67
I, ₁	5	2980,75	2491,4	2491,67	7	I, ₂	— 0,27
—	—	2961,64	2475,4	2479,85	—	—	— 4,45
—	—	2908,85	2431,3	2430,74	9	I, ₁	+ 1,34
—	—	2903,24	2426,6	2427,05	8	I, ₃	— 0,45
I, ₂	5	2881,34	2408,3	—	} 9	I, ₂	—
—	—	2880,88	2407,8	2407,98		I, ₂	— 0,18
II, ₁	5	2868,35	2397,5	2393,88	—	—	+ 3,62
I, ₂	6	2677,65	2238,1	2246,90	—	—	— 8,80
II, ₁	9	2553,61	2134,4	2138,30	—	—	— 3,90

Zwischen den Cadmium-Linien 2868,35 und 2677,65 liegen elf andere, deren entsprechende beim Zink bisher nicht beobachtet sind, ebenso zwischen den Linien 2677,65 und 2553,61 zwölf weitere Linien, die beim Zink fehlen; das Spectrum des letztern schliesst nach den bisherigen Beobachtungen im Ultraviolett mit der Linie 2138,30 ab, während beim Cadmium über die Linie 2553,61 hinaus noch siebzehn Linien beobachtet sind.

Ein Blick auf die Tabelle lehrt wieder, dass eine grosse Zahl der zu Serien gehörigen Linien wieder in ebensolche Linien übergehen; aber die einzelnen Serien erscheinen gestört. Da die Zuweisung der Linien zu bestimmten Serien eine rein empirische ist, so wird darin kein wesentlicher Einwand gegen das aufgestellte Gesetz des näherungsweisen Entsprechens zu erblicken sein.

In Folge eines Irrthumes hatte ich den ersten Rechnungen das doppelte Atom-Gewicht des Zinks zu Grunde gelegt; dann ergab sich durchaus keine Uebereinstimmung; es dürfte dies ein Anzeichen dafür sein, dass die gefundenen Uebereinstimmungen nicht bloss zufällige sind.

§ 9. Baryum, Calcium, Strontium.

In gleicher Weise wie im Vorstehenden Cadmium und Zink sind im Folgenden Baryum, Calcium und Strontium mit einander verglichen. Ich bin vom Strontium ausgegangen und habe nach den Formeln

$$\lambda' = \lambda \sqrt{\frac{Ba}{Sr}} = \lambda \sqrt{\frac{137,4}{87,6}},$$

$$\lambda'' = \lambda \sqrt{\frac{Ca}{Sr}} = \lambda \sqrt{\frac{40,1}{87,6}}$$

zu jeder Strontiumlinie, die von Kayser und Runge angegeben wird, eine entsprechende Linie des Baryum- und Calcium-Spectrums berechnet. Die Resultate der Rechnung sind in folgender Tabelle zusammengestellt, in welcher die der Rechnung jeweils am besten entsprechenden beobachteten Linien beigesetzt sind. An einigen Stellen ist die Differenz zwischen Rechnung und Beobachtung grösser, als man annehmen kann und durch die verhältnissmässige Ungenauigkeit der Atomgewichts-Bestimmung gerechtfertigt sein mag. Andererseits ist aber zu beachten, dass die Bedingungen der Beobachtungen nie denjenigen der Rechnung wirklich entsprechen

können, da thatsächlich jedes Atom durch unendlich viele andere Atome beeinflusst wird, seine Schwingungen also unter gewissem Zwange vor sich gehen.

Im Strontium-Spectrum haben Kayser und Runge nur eine Serie gefunden, im Calcium-Spectrum die schon oben angeführten zwei Neben-Serien, im Baryum-Spectrum keine Serie. Die diesen Serien angehörigen Linien sind in der Tabelle entsprechend hervorgehoben. Die Triplets der Strontium-Serie werden durch folgende Formel definiert

$$\begin{aligned} 10^8 \cdot \lambda^{-1} &= 31030,64 - 122328n^{-2} - 837473n^{-4}, \\ &= 31424,67 - 122328n^{-2} - 837473n^{-4}, \\ &= 31610,58 - 122328n^{-2} - 837473n^{-4}. \end{aligned}$$

Der einigen Baryum- und Calcium-Linien beige gesetzte Buchstabe B. deutet wieder an, dass diese Linien nur im Funken-Spectrum vorkommen.¹⁾

Strontium		Baryum		Calcium			n	Serie
n	λ beobachtet	λ' berechnet	beobachtet	λ'' berechnet	beobachtet			
—	6550,53	7610,9	—	5048,4	5041,93	—	—	—
—	6504,17	7557,1	—	5020,0	5021,0 B.	—	—	—
—	6408,65	7444,5	—	4939,1	—	—	—	—
—	6386,74	7420,6	—	4922,2	—	—	—	—
—	6380,95	7413,9	—	4917,7	—	—	—	—
—	5970,38	6936,9	—	4601,3	4607,7 B.	—	—	—
—	5848,01	6794,7	—	4507,0	4505,04	—	—	—
—	5817,01	6758,8	—	4483,2	—	—	—	—
—	—	6717,9	—	—	—	—	—	—
—	5767,29	6701,7	6697,0 B.	4444,8	4456,08	4	I, 1	—
—	—	6687,4	—	—	4435,86	4	I, 2	—
—	—	6672,0	6675,30	—	4425,61	4	I, 3	—
—	5543,49	6441,0	6451,05	4272,4	4283,16	—	—	—
—	5540,28	6437,1	—	4269,8	4271,0 B.	—	—	—
—	5535,01	6431,1	—	4265,8	—	—	—	—
—	5522,02	6416,0	—	4255,8	4253,9 B.	—	—	—
—	5504,48	6395,5	—	4242,2	4240,58	—	—	—
—	5486,37	6374,5	—	4228,3	4226,91	—	—	—

¹⁾ Vgl. Report of the British Association for the advancement of science, 1884.

Strontium		Baryum		Calcium		
<i>n</i>	λ beobachtet	λ berechnet	beobachtet	λ berechnet	beobachtet	Serie
—	5481,15	6368,4	—	4224,3	—	—
—	5451,08	6333,5	6341,93	4201,1	—	—
—	5257,12	6108,1	6111,01	4051,6	—	—
—	5286,76	6086,8	6083,63	4037,5	—	—
—	5229,52	6076,1	—	4030,3	—	—
—	5225,35	6071,2	—	4027,1	—	—
—	5222,43	6067,8	6063,33	4024,9	—	—
—	5213,23	6057,2	—	4017,8	—	—
—	5156,37	5991,1	5997,31	3974,0	3973,89	4 II, 1
—	—	5965,8	5971,94	—	3957,23	4 II, 1
—	—	5953,6	5965,06	—	3949,09	4 II, 1
4	4971,85	5772,2	5777,84	3831,8	—	—
—	4968,11	5770,7	—	3826,8	—	—
—	4962,45	5765,8	5784,24	3824,5	—	—
—	4892,20	5684,2	5680,34	3770,4	—	—
4	4875,35	5665,5	—	3758,0	—	—
—	4872,05	5661,4	—	3755,3	—	—
—	4869,41	5657,6	—	3752,8	—	—
—	4868,92	5657,1	—	3752,4	—	—
—	4855,27	5641,2	—	3741,9	3737,08	—
4	4832,23	5614,5	5620,41	3724,2	—	—
—	4812,01	5591,0	5593,45	3708,6	3706,18	—
—	4784,43	5558,9	—	3687,3	—	—
—	4755,59	5525,4	5535,69	3665,1	—	—
—	4742,07	5510,4	5519,37	3655,2	8653,62	—
—	4729,93	5495,5	5490,0 B.	3645,3	3644,45	5 I, 1
—	4722,42	5486,7	—	3639,4	3630,82	5 I, 1
—	—	5463,7	5473,94	—	3624,15	5 I, 1
—	4673,39	5435,7	5437,66	3605,5	—	—
—	4607,52	5353,4	5365,46	3551,0	—	—
—	4531,54	5265,1	5267,20	3492,4	3487,76	5 II, 1
—	—	5238,9	—	—	3474,98	5 II, 1
—	4490,95	5206,3	—	3453,4	3468,68	5 II, 1
—	4438,22	5156,5	5160,27	3420,5	—	—
—	4412,82	5127,2	—	3400,9	—	—
—	4361,87	5068,0	5055,12	3361,7	3361,92	6 I, 1
—	4338,00	5040,2	—	3343,3	3350,22	6 I, 1
—	4325,60	5027,0	—	3334,5	3344,49	6 I, 1
—	4319,39	5018,7	—	3329,0	—	—
—	4308,49	5017,5	—	3320,5	—	—
—	4305,60	5002,7	—	3318,3	—	—
—	—	4954,3	4947,50	—	3286,26	6 II, 1
—	—	4937,1	4934,24	—	3274,86	6 II, 1
—	—	4928,8	—	—	3269,31	6 II, 1
—	4215,66	4898,1	4900,13	3249,0	—	—
—	—	4863,1	4877,99	—	3225,74	7 I, 1
—	—	4847,1	—	—	3215,15	7 I, 1

Strontium		Barium		Calcium		
n	λ beobachtet	λ' berechnet	beobachtet	λ'' berechnet	beobachtet	n Serie
—	4161,95	4835,3	—	3207,3	3309,68	7 I, 1
—	—	4796,2	—	—	3181,40	7 II, 1
—	—	4779,4	—	—	3170,23	7 II, 2
—	—	4772,9	—	—	3166,95	7 II, 3
—	—	4760,2	—	—	3150,85	8 I, 1
—	4077,88	4738,0	4726,63	3142,3	3140,91	8 I, 2
—	—	4729,0	4724,98	—	3136,09	8 I, 3
—	—	4700,3	4700,64	—	3117,74	8 II, 1
—	—	4685,3	4691,74	3107,8	3107,06	8 II, 2
5	4032,51	4685,3	—	3106,2	3101,87	8 II, 3
—	4030,45	4681,8	—	—	—	19 I, 1
—	3970,15	4612,8	4605,11	3059,8	—	—
5	3969,42	4612,0	4600,02	3059,2	—	—
5	3940,91	4578,9	4579,84	3037,2	—	—
6	3705,88	4305,8	4323,15	2856,1	—	—
—	3653,90	4245,4	4242,83	2816,0	—	—
6	3653,32	4244,7	4239,91	2815,6	—	—
—	3629,15	4216,6	4224,11	2797,0	—	—
6	3628,62	4216,0	—	2796,5	—	—
—	3577,45	4156,6	4166,24	2757,1	—	—
7	3547,92	4122,2	4132,60	2734,3	—	—
—	3504,70	4072,0	4079,56	2701,0	—	—
7	3499,40	4064,9	—	2696,9	—	—
—	3477,33	4040,2	—	2679,9	—	—
—	3475,01	4036,4	—	2677,4	—	—
—	3464,58	4025,4	—	2670,1	—	—
8	3456,70	4017,4	—	2664,8	—	—
—	3456,75	4016,4	—	2664,1	—	—
8	3411,62	3963,9	3975,55	2629,3	—	—
9	3400,39	3950,8	—	2620,6	—	—
8	3390,09	3938,9	3935,87	2612,7	—	—
—	3380,89	3928,3	3917,42	2605,7	—	—
—	3366,43	3911,4	3910,04	2594,5	—	—
—	3351,35	3893,9	3892,93	2582,8	—	—
—	3330,15	3869,2	—	2566,5	—	—
—	3322,32	3860,1	3861,87	2560,5	—	—
—	3307,64	3843,1	—	2545,2	—	—
—	3301,81	3836,3	—	2545,8	—	—
—	3200,40	3718,5	—	2466,5	—	—
—	3199,10	3717,0	—	2466,5	—	—
—	3190,10	3706,5	—	2458,6	—	—
—	3189,40	3705,7	3701,87	2458,0	—	—
—	3182,40	3697,6	—	2452,6	—	—
—	3172,30	3685,6	3689,28	2444,7	—	—
—	2981,98	3406,6	—	2259,6	2275,60	—

Das Studium der Tabelle zeigt, wie sich die Strontium-Serie auf das Baryum überträgt; wir haben in den einzelnen Triplets von $n = 4, \dots 8$ die folgenden Baryum-Linien:

n	1. Linie des Triplets	2. Linie des Triplets	3. Linie des Triplets
4	5777,84	—	5620,41
5	4691,74	4600,02	4579,84
6	4323,15	4239,91	—
7	4132,60	—	—
8	—	3975,55	3935,87

Ebenso lassen sich die bekannten Calcium-Serien auf das Baryum übertragen. Um dies in obiger Tabelle hervortreten zu lassen, sind beim Calcium auch diejenigen Linien eingetragen, welche nicht aus Strontium-Linien berechnet werden konnten, soweit dieselben zu Serien gehören. Aus diesen Calcium-Linien sind die entsprechenden Baryum-Linien nach der Formel

$$\lambda' = \lambda'' \sqrt{\frac{Ba}{Ca}}$$

berechnet, und (zusammen mit den zugehörigen beobachteten Linien) in die Rubrik Baryum eingetragen.

Die Triplets der Neben-Serie I (vgl. oben p. 464) des Calcium ergeben im Baryum:

$n =$	4	5	6	7	8
I, ₁	6697,08	5490,0	5055,12	4877,99	—
I, ₂	—	—	—	—	4726,63
I, ₃	6675,30	5473,94	—	—	4724,98

Aus den Calcium-Linien der Neben-Serie II erhalten wir im Baryum:

II, ₁	5997,31	5267,20	4947,50	—	—
II, ₂	5971,94	—	4934,24	—	3107,8
II, ₃	5965,06	—	—	—	3106,2

§ 10. Quecksilber und Cadmium.

Wenn meine Rechnungen sich im Vorstehenden zunächst auf die Elemente der zweiten Mendelejeff'schen Gruppe bezogen, so ist dies reiner Zufall; ich habe eben zufällig bei Beginn der Rechnungen die betreffenden Tabellen von Kayser und Runge zuerst zur Hand genommen. Es fehlt noch das Quecksilber.¹⁾ Um vollständig zu sein, sollten ferner auch in umgekehrter Richtung die Beziehungen zwischen den Spectren jedes Paares von Elementen untersucht werden.

Immerhin zeigen die mitgetheilten Resultate, dass sich thatsächlich die Wellenlängen verschiedener Elemente der zweiten Gruppe des periodischen Systems annähernd verhalten wie die Cubikwurzeln aus den Atomgewichten. Es wird daher genügen, wenn im Folgenden nur noch vereinzelte Proben mitgetheilt werden. Dabei bevorzuge ich wieder diejenigen Linien der Spectra, welche bestimmten Serien zugeordnet sind.

Cadmium, Zink und Quecksilber bilden bekanntlich eine Gruppe für sich. Von diesen sind die ersten beiden schon betrachtet (vgl. § 8); wir vergleichen jetzt noch einige Serien im Cadmium und Quecksilber. Wir gehen von der ersten Neben-Serie des Quecksilbers (nach Kayser und Runge) aus und berechnen die zugeordneten Cadmium-Linien mit der Wellenlänge λ' nach der Formel

$$\lambda' = \lambda \sqrt[3]{\frac{Hg}{Cd}} = \lambda \sqrt[3]{\frac{200,3}{112}}.$$

Es ergibt sich, wenn wir nur die erste Linie aus jedem Triplet berücksichtigen:

Quecksilber		Cadmium		
n	beobachtet	berechnet	beobachtet	Differenz
4	3663,20	3017,9	3005,53 3016,10 B.	+ 12,37 + 1,80
5	3023,71	2491,2	2491,00	+ 0,20
6	2803,69	2309,8	2306,72	+ 1,08
7	2699,74	2224,5	2227,00 B.	— 3,50

¹⁾ Aus dem Spectrum des Beryllium sind nur so wenige Linien bekannt, dass dasselbe hier nicht berücksichtigt werden konnte.

Der Buchstabe B. deutet wieder an, dass die betreffende Linie nur im Funkspectrum des Cadmium beobachtet¹⁾ wurde; die Linie 2491,00 wurde nach Angabe von Kayser und Runge durch Liveing und Dewar, nicht durch sie selbst beobachtet.

Die analoge Behandlung der zweiten Neben-Serie führt zu folgendem Resultate

Quecksilber		Cadmium		
n	beobachtet	berechnet	beobachtet	Differenz
3	5460,97	4499,00	—	—
4	3341,70	2756,69	2757,10	— 0,41
5	2925,51	2410,15	2418,50 B.	— 8,35
6	2759,83	2315,90	{ 2312,95	+ 3,05
			{ 2313,60 B.	+ 2,30
7	2674,96	2203,75	{ 2194,67	+ 9,08
			{ 2206,20 B.	— 2,45

Wollte man für $n = 3$ die der Rechnung entsprechende Linie der Serie, nämlich 5374,42 (die aber nicht beobachtet ist) zu Grunde legen, so würde ihr die Linie 4416,7 im Cadmium entsprechen, während 4415,6 (B) beobachtet wurde.

Die hier zusammengestellten Cadmium-Linien könnte man zu neuen Serien zusammenfassen.

Ausserdem heben Kayser und Runge (a. a. O. p. 53) noch einige ausgezeichnete Triplets und Paare im Quecksilber-Spectrum hervor, von denen ich je die erste Linie einer entsprechenden Rechnung unterzogen habe, was zu folgendem Resultate führte.

Quecksilber		Cadmium	
beobachtet	berechnet	beobachtet	Differenz
3007,02	2477,3	2474,15	+ 3,15
2799,76	2306,5	2306,72	— 0,22
3680,74	3032,4	3034,90 B.	— 2,50
3305,23	2723,0	2726,90 B.	— 3,90
3264,33	2689,3	2677,65	+ 11,65

¹⁾ Vgl. Reports of the British Association, 1884, p. 368 ff.

Umgekehrt gehen wir im Folgenden von den Serien des Cadmium-Spectrums aus und berechnen die entsprechenden Wellenlängen des Quecksilber-Spectrums; die Resultate ersieht man aus folgender Tabelle (es sind hier alle Linien eines jeden Triplets berücksichtigt).

Erste Neben-Serie.

Cadmium		Quecksilber		
n	beobachtet	berechnet	beobachtet	Differenz
4	3613,04	4385,6	4385,70 B.	— 0,10
4	3467,76	4209,2	4211,80 B.	— 2,60
4	3403,74	4131,5	4132,70 B.	— 1,20
5	2980,75	3618,1	3680,70 B.	—
5	2881,34	3497,4	3494,50 B.	+ 2,90
5	2837,01	3443,6	3440,60 B.	+ 3,00
6	2763,99	3355,0	3351,52	+ 3,48
6	2677,65	3229,3	3227,50 B.	+ 1,80
6	2639,34	3204,0	3207,10 B.	— 3,10
7	2660,45	3229,3	viele schwache Linien B.	—
7	2580,33	3132,0	3131,94	— 0,06
7	2544,84	3089,0	3085,41	+ 3,59
8	2601,99	3158,3	3144,61	+ 13,69
8	2525,57	3065,6	3050,58	+ 15,02
8	2491,00	3023,6	3023,71	— 0,11

Zweite Neben-Serie.

Cadmium		Quecksilber		
n	beobachtet	berechnet	beobachtet	Differenz
3	5086,06	6173,6	6152,30 B.	+ 21,30
3	4800,09	5826,4	5819,05	+ 7,35
3	4678,37	5678,7	6679,10	— 0,40
4	3252,63	3948,1	3949,00 B.	— 0,90
4	3133,29	3804,0	3807,30 B.	— 3,30
4	3081,03	3739,8	viele schwache Linien B.	—
5	2868,35	3481,7	3473,40 B.	+ 8,30
5	2775,09	3368,5	3367,03	+ 1,47
5	2733,97	3318,6	3326,40 B.	— 7,80
6	2712,65	3292,7	3305,23	— 2,53
6	2629,15	3192,2	—	—
6	2592,14	3146,4	3144,61	+ 1,79
7	2632,29	3196,0	3207,10 B.	— 11,10
7	2553,61	3099,6	3095,35	+ 4,25
7	2521,74	3060,9	3050,58	+ 10,32
8	2582,86	3135,1	3135,89	— 0,79
8	2474,15	3004,2	3007,02	— 2,82
8	—	—	—	—
9	2553,61	3099,6	3095,35	+ 4,25

In den beiden letzten Tabellen sind 33 Linien des Cadmium-Spectrums aufgeführt. Von den entsprechenden Linien des Quecksilber-Spectrums konnten nur 16 den Beobachtungen von Kayser und Runge (bezw. deren Vorgänger) entnommen werden; die anderen 17 wurden aus den neueren Beobachtungen¹⁾ von Eder und Valenta (in denen sowohl das Funken- als das Bogen-Spectrum berücksichtigt ward) ergänzt. Entsprechend diesem Resultate dürfen wir erwarten, dass bei weiterer Verfeinerung der Beobachtungsmethoden auch manche Lücke in den früheren Tabellen sich wird ausfüllen lassen, und dass so eine noch bessere Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung wird zu erzielen sein.

§ 11. Lithium und Natrium.

Im Lithium-Spectrum unterscheidet man eine Haupt-Serie und zwei Neben-Serien.

Die Haupt-Serie ist gegeben durch die Formel:

$$\text{I. } 10^8 \lambda^{-1} = 43584,73 - 133669n^{-2} - 1100084n^{-4},$$

worin $n = 4, 5, \dots, 11$. Für die erste Neben-Serie haben wir (immer nach Kayser und Runge)

$$\text{II. } 11^8 \lambda^{-1} = 28586,74 - 109625,5n^{-2} - 1847n^{-4},$$

und für die zweite Neben-Serie:

$$\text{III. } 10^8 \lambda^{-1} = 28666,69 - 122391n^{-2} - 231700n^{-4}.$$

Versucht man nun von der Wellenlänge λ des Lithium nach der Formel

$$\lambda' = \lambda \sqrt{\frac{Na}{Li}} = \lambda \sqrt{\frac{23,05}{7,03}}$$

zu einer Wellenlänge λ' des Natrium überzugehen, so ergibt sich durchaus keine Uebereinstimmung. Nur für die Wellen-

¹⁾ Vgl. Reports of the British Association 1895, p. 300 ff.; und Wiener Denkschriften, Bd. 51, 1894.

länge 4132,44 im Lithium ergibt sich durch Rechnung die Wellenlänge 6152,4 im Natrium, die der beobachteten Wellenlänge 6161,15 hinreichend nahe liegt, noch besser mit der im Funken-Spectrum des Natrium beobachteten Wellenlänge 6154,6 übereinstimmt.

Es geht hieraus hervor, dass die speciellen Voraussetzungen, welche bei den Elementen der ersten Mendelejeff'schen Gruppe genügten, jetzt nicht mehr hinreichen. Wir müssen vielmehr die allgemeinere Formel (42) oder (43)

$$\lambda' = A \cdot \lambda \cdot \sqrt{\frac{Na}{Li}}$$

in Betracht ziehen und versuchen, ob sich ein entsprechender Werth von A finden lässt (vgl. oben p. 461 f.). Da man von vornherein nicht weiss, wie sich vielleicht die Linien beider Spectren entsprechen, so muss man durch Probiren einen möglichst günstigen Werth von A ermitteln. Nach mehrfachen vergeblichen Versuchen habe ich A so bestimmt, dass der Linie $n = 4$ aus der Haupt-Serie des Lithium ($\lambda = 2741,39$) die Linie $n = 4$ aus der Haupt-Serie des Natrium ($\lambda' = 3303,07$) entspricht; denn beide Linien liegen ziemlich isolirt in der Mitte des beobachteten Spectrumtheiles. Es ergibt sich dann:

$$A = 1,2052.$$

λ Lithium			λ' Natrium				
Serie	n	beobachtet	berechnet	beobachtet	Differenz	n	Serie
III	5	4273,44	5150,6	5149,19	+ 1,41	5	II, ₂
II	5	4132,44	4980,6	4979,30	+ 1,30	5	III, ₂
II	7	3794,90	4573,8	4573,6 B.	+ 0,20	—	—
II	8	3718,90	4482,2	4494,3	— 12,10	7	III, ₂
III	9	3670,60	4424,0	4423,70	— 0,30	8	II, ₁
I	4	2741,39	3303,07	3303,07	—	4	I
I	5	2562,60	3088,6	3093,1 B.	— 4,50	—	—
I	6	2475,13	2983,1	2984,3 B.	— 1,20	—	—
I	7	2425,55	2923,4	2921,4 B.	+ 2,00	—	—
I	8	2394,54	2886,0	2903,0 B.	— 17,00	—	—

Die letzte Colonne vorstehender Tabelle bezieht sich auf die im Natrium auftretenden Serien, eine Haupt-Serie und zwei Neben-Serien, wobei in letzterer immer zwei benachbarte Linien zugleich auftreten; diese Serien sind mit I, II, III bezeichnet; und es bedeutet z. B. II,₁ die erste, II,₂ die zu demselben Werthe von n gehörige zweite Linie der ersten Neben-Serie.

Von den 18 Linien, die bei Kayser und Runge angegeben werden, genügen daher 10 annähernd der aufgestellten Formel. Die Serien sind wieder gestört; wir werden weiterhin sehen, dass ein gegenseitiges Entsprechen der Serien auch nicht sicher zu erwarten ist.

Nach den einleitenden Erörterungen ist zu erwarten, dass sich die Linien eines Spectrums aus verschiedenen Klassen zusammensetzen, und zwar so, dass jede Klasse durch eine transcendente Gleichung repräsentirt wird.

Die grössten Wellenlängen des Lithiums geben bei der Umrechnung Wellen, die in's Ultraroth fallen und sich so leicht der Beobachtung entziehen. Scheiden diese aus, so bleiben noch 7 beobachtete Linien im Lithium-Spectrum übrig. Diese Anzahl ist zu gering, um daraus Schlüsse zu ziehen; immerhin sei bemerkt, dass sich 4 von diesen wieder nach der Formel

$$\lambda'' = B \cdot \lambda \sqrt{\frac{Na}{Li}}$$

annähernd berechnen lassen, wenn

$$B = 13,381$$

gewählt wird, wie die folgende Tabelle zeigt.

Lithium			Natrium				
Serie	n	beobachtet	berechnet	beobachtet	Differenz	n	Serie
II	3	6103,77	8167,4	8188,3	— 20,90	3	III, ₂
II	4	4602,37	6156,5	6154,62	+ 1,88	4	II, ₂
III	7	3838,30	5136,0	5149,19	— 13,19	5	II, ₂
I	3	3232,77	4325,7	4325,7	—	9	III, ₁

Die Zahl 5149,19 kam auch in der vorhergehenden Tabelle vor; sie wäre dort eventuell durch die ebenfalls beobachtete Wellenlänge 5153,72 zu ersetzen. Wenngleich man aus diesen wenigen Zahlen keine Schlüsse ziehen kann, haben wir diesen Vergleich doch angestellt, da sich im Folgenden beim Uebergange von Natrium zum Kalium etwas ähnliches zeigen wird.

§ 12. Natrium und Kalium.

Im Spectrum des Natrium unterscheidet man die schon soeben erwähnten Serien, nämlich eine Haupt-Serie

$$I \quad 10^8 \lambda^{-1} = 41496,34 - 127040 n^{-2} - 843841 n^{-4},$$

und zwei Neben-Serien, jede aus Linien-Paaren bestehend:

$$II_{,1} \quad 10^8 \lambda^{-1} = 24549,12 - 120726 n^{-2} - 197891 n^{-4},$$

$$II_{,2} \quad 24565,83 - 120715 n^{-2} - 197935 n^{-4},$$

$$III_{,1} \quad 24475,34 - 110065 n^{-2} - 4148 n^{-4},$$

$$III_{,2} \quad 24494,84 - 110153 n^{-2} - 3487 n^{-4},$$

worin die ganze Zahl n von 3, bezw. 4 bis 9 geht.

Beim Kalium liefert die Haupt-Serie für jeden Werth von n ein Paar benachbarter Linien nach den Formeln

$$I_{,1} \quad 10^8 \lambda^{-1} = 35091,83 - 127207 n^{-2} - 623087 n^{-4},$$

$$I_{,2} \quad 35093,22 - 127213 n^{-2} - 618547 n^{-4}.$$

Ausserdem treten vier Neben-Serien, die sich auch paarweise ordnen lassen, auf, nämlich:

$$II_{,1} \quad 10^8 \lambda^{-1} = 22021,83 - 119393 n^{-2} - 62506 n^{-4},$$

$$II_{,2} \quad 22077,11 - 119264 n^{-2} - 63981 n^{-4},$$

$$III_{,1} \quad 21991,24 - 114450 n^{-2} - 111146 n^{-4},$$

$$III_{,2} \quad 22050,32 - 114478 n^{-2} - 111337 n^{-4}.$$

In den Spectra beider Elemente habe ich zunächst wieder die Serien verglichen. Es ergibt sich, dass sich die Haupt-Serie des Natrium nach der Formel

$$\lambda' = \lambda \sqrt{\frac{Ka}{Na}}$$

annähernd auf das Kalium überträgt, wie folgende Tabelle zeigt.

Natrium		Kalium				
n	beobachtet	berechnet	beobachtet	Differenz	n	Serie
3	5896,16	7032,2	—	—	—	—
4	3303,07	3939,5	3943,3 B.	— 3,80	—	—
5	2852,91	3402,6	3403,8 B.	— 1,20	—	—
6	2680,46	3196,9	{3190,2 B.	+ 6,7	—	—
			{3217,27	— 10,37	6	I, 3
7	2593,98	3093,6	3102,15	— 8,55	7	I, 2
8	2543,85	3034,0	3034,94	— 0,94	8	I, 1
9	2512,23	2928,0	{2938,7 B.	— 10,70	—	—
			{2942,8	— 14,80	11	I, 1
—	4494,3	5360,2	5359,88	+ 0,32	—	—

Die letzte Linie der Tabelle gehört nicht der Haupt-Serie an; sie ist mit aufgeführt, weil sie in gleicher Weise wie die anderen zu einer beobachteten Kalium-Linie führt. Der Buchstabe B. bezieht sich wieder auf das Funken-Spectrum des Kalium.

Unter den obigen Natrium-Linien lässt sich eine Gruppe von 10 Linien aussondern, die nach der Formel

$$\lambda' = A \cdot \lambda \cdot \sqrt[3]{\frac{K}{Na}}$$

bekannte Kalium-Linien ergeben, wenn

$$A = 2,60215$$

genommen wird; sie sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Natrium			Kalium				
Serie	n	beobachtet	berechnet	beobachtet	Differenz	n	Serie
III, 2	6	4665,2 B.	5133,4	5112,68	+ 20,72	7	II, 1
II, 1	7	4546,03	5002,2	5006,8 B.	— 4,20	—	—
—	—	4500,0	4951,6	4952,2	— 0,60	8	III, 1
III, 1	7	4494,3	4945,2	4943,1	+ 2,10	8	III, 2
II, 1	8	4423,7	4867,6	4870,8	— 3,20	9	II, 1
II, 2	8	4420,2	4863,6	4863,8	— 0,20	9	II, 2
—	—	4393,7	4834,6	} 4832,3 B.	+ 2,30	—	—
—	—	4390,7	4831,3		— 1,00	—	—
II, 1	9	4343,7	4779,6	4788,8	— 9,20	10	III, 2
—	—	4325,7	4759,8	4759,8	—	11	II, 1

Eine andere Gruppe von 12 Linien lässt sich gemäss der Formel

$$\lambda' = \lambda \sqrt[3]{\frac{K}{Na}} \cdot B, \text{ wo } B = 1,0677,$$

zusammenstellen, wie die folgende Tabelle zeigt.

Natrium			Kalium					
Serie	n	beobachtet	berechnet	beobachtet	Differenz	n	Serie	
III, 1	5	4983,53	5320,5	5323,55	— 3,05	6	III, 2	
II, 1	6	4752,19	5073,4	5084,49	— 11,09	7	III, 2	
II, 2	6	4748,36	5069,8	5057,4 B.	+ 12,40	—	—	
III, 1	6	4669,4	4992,3	5006,8 B.	— 14,50	—	—	
III, 2	6	4665,2	4981,1	4965,5	+ 15,60	8	II, 1	
II, 1	7	4546,03	4854,3	4856,8	— 2,50	9	III, 1	
II, 2	7	4542,75	4850,3	4850,8	— 0,50	9	III, 2	
III, 1	7	4500,0	4804,7	4808,8	— 4,10	10	III, 2	
III, 2	7	4494,3	4798,6	4796,8	+ 1,80	10	III, 1	
II, 1	9	3343,7	4637,3	4650,7 B.	— 13,40	—	—	
I, 1	4	3302,47	3526,7	3531,2 B.	— 4,50	—	—	

Von den 35 Linien, welche Kayser und Runge im Natrium-Spectrum aufführen, sind so 27 mit Linien des Kalium-Spectrums annähernd zur Deckung gebracht; die doppelt vorkommende Linie 4494,3 ist dabei nur einfach gezählt. Die Linien der Haupt-Serie des Natrium entsprechen Linien der Haupt-Serien des Kalium oder solche, die hier keiner Serie zugehören; den Linien der Neben-Serien entsprechen im wesentlichen ebensolche Linien.

§ 13. Kupfer, Silber und Gold.

Im Kupfer-Spectrum führen Kayser und Runge 305 Linien auf; nur verhältnissmässig wenige lassen sich zu Serien zusammenordnen. Auf diese beschränke ich vorläufig die nachfolgende Untersuchung. Wir haben zwei sogenannte Neben-Serien, die aus Paaren von Linien bestehen, welche aber nicht alle beobachtet wurden. Analog sind die Verhältnisse beim Silber, in dessen Spectrum 66 Linien angegeben werden. Aus den Silber-Linien sind nach der Formel

$$\lambda' = \lambda \cdot \sqrt[3]{\frac{Cu}{Ag}} = \lambda \cdot \sqrt[3]{\frac{63}{108}}$$

die Kupfer-Linien berechnet.

Silber			Kupfer		
Serie	n	beobachtet	berechnet	beobachtet	Differenz
—	—	5545,86	4633,8	{4634,47 B.	— 0,67
I, 1	4	5471,72	4571,9	{4642,78	+ 8,98
—	—	4888,46	4084,6	4587,19	— 15,29
II, 1	4	4668,70	3900,9	4080,70	+ 3,90
I, 1	5	4212,1	3519,4	3899,43	+ 1,47
II, 1	5	3981,87	3327,0	3520,07	— 0,67
I, 1	6	3810,6	3183,9	{3327,2 B.	— 0,20
—	—	3383,0	2826,7	{3329,68	— 2,68
				{3184,7 B.	— 0,80
				{3175,81	+ 8,09
				2824,7 B.	+ 2,00

Bei der grossen Menge der im Kupfer beobachteten Linien könnte man die Uebereinstimmung für zufällig halten; deshalb habe ich umgekehrt den Ausgang von den Linien der Kupfer-Spectrums genommen, soweit dieselben durch die Beobachtungen von Kayser und Runge ausgezeichnet sind. So ergibt sich folgende Tabelle.

Kupfer			Silber		
Serie	n	beobachtet	berechnet	beobachtet	Differenz
—	—	5782,30	6920,3	—	—
I, 1	4	5220,25	6247,6	6249 B.	— 1,6
II, 1	4	4531,04	5422,8	{5436,0	— 13,2
I, 1	5	4063,50	4863,9	{5424,9 B.	— 2,1
—	—	4056,8	4855,3	4874,36	— 10,46
II, 2	5	3861,88	4622,0	4848,33	+ 6,97
—	—	3688,6	4414,6	{4620,57 B.	+ 1,43
I, 1	7	3512,19	4204,5	{4616,03	+ 5,97
I, 1	8	3415,94	4087,8	{4411,0 B.	+ 3,6
II, 1	6	3599,20	4307,5	{4396,49	+ 18,11
—	—	3274,06	3919,1	{4209,4 B.	— 4,9
				{4212,1	— 7,6
				4055,92 B.	+ 1,88
				4311,3 B.	— 3,80
				{3919,95 B.	— 0,85
				{3914,47	+ 4,63

Versucht man die in der vorletzten Tabelle berücksichtigten Silber-Linien auf das Spectrum des Goldes nach der Formel

$$\lambda' = \lambda \cdot \sqrt{\frac{Au}{Ag}} = \lambda \cdot \sqrt{\frac{197}{108}}$$

zu übertragen, so kommt man zu folgendem Resultate.

Silber		Gold	
beobachtet	berechnet	beobachtet	Differenz
5545,86	6776,1	—	—
5471,72	6685,6	6670 B.	+ 15,6
4888,46	5973,0	5957,24	+ 15,76
4668,70	5704,4	5961,40 B.	+ 11,60
4212,1	5146,5	5692,49 B.	+ 11,91
3981,87	4865,2	5142,62 B.	+ 3,88
3810,6	4655,9	—	—
3383,0	4133,5	4649,96 B.	+ 5,94
		4128,80 B.	+ 4,70

Der Buchstabe B. bezieht sich wieder auf die im Funken-Spectrum allein beobachteten Linien.¹⁾

Die Metalle Kupfer, Silber und Gold gehören zur ersten Mendelejeff'schen Gruppe. Soweit man aus den hier mitgetheilten Proben einen Schluss ziehen kann, scheinen sie in ihrem Verhalten mehr den Elementen der zweiten Gruppe sich zu nähern; es wäre aber möglich, dass wir zufällig gerade günstige Linien-Gruppen herausgegriffen haben. Beim Vergleiche zwischen Gold und Silber liegen die Differenzen zwischen Rechnung und Beobachtung alle in gleichem Sinne, was andeutet, dass noch mit einem Factor (A in den früheren Formeln) zu multipliciren sein wird.

§ 14. Ueber das Auftreten der Serien von Spectral-Linien.

Die angeführten Beispiele zeigen, dass in vielen Fällen bei unserer Uebertragung der Linien eines Elementes auf ein anderes Element die von Rydberg, Kayser und Runge be-

¹⁾ Reports of the British Association 1884 und (mit den neueren Beobachtungen von Eder und Valenta) 1895.

merkten und durch empirische Formeln dargestellten Serien theilweise gestört werden. Man wird fragen, ob eine solche Störung mit unserer Theorie vereinbar ist, und ob letztere überhaupt zur Aufstellung solcher Serien Veranlassung gibt.

Es muss zunächst hervorgehoben werden, dass die Einteilung der Spectral-Linien in Serien nur bei den Elementen der ersten Mendelejeff'schen Gruppe nahezu gelungen ist, während bei denen der zweiten Gruppe nur vereinzelte Serien festgestellt werden konnten. Das Auftreten dieser Serien hängt demnach von den specifischen Constanten des Elements ab; und man kann nicht erwarten, dass eine allgemeine Discussion unserer transscendenten Gleichungen zu solchen Serien führen wird; nur bei speciellen Relationen zwischen den vorkommenden Constanten wird vielmehr ein solches Resultat zu erwarten sein. Deutlich ist dies auch dadurch angezeigt, dass ein bei Alkalien gefundenes empirisches Gesetz (nach welchem die Schwingungsdifferenz der Paare oder Triplets in der gleichen Serie dem Quadrate des Atomgewichtes proportional ist) bei anderen Elementen nicht bestätigt wurde.

Die von uns aufgestellten Gleichungen (18), (23), (23a), (34) haben die gemeinsame Eigenschaft, dass sich ihre Wurzeln n_s bei wachsender Grösse den ganzen Vielfachen von $\frac{\pi}{2}$ oder π nähern. Bedeutet also n eine ganze Zahl, so kann man bei hinreichend grossem Werthe des Index s die Wurzel n_s in der Form

$$n_s = a n + \beta n^{-1} + \gamma n^{-2} + \dots$$

ansetzen. Nun ist n_s der Schwingungsdauer T und somit auch der Wellenlänge λ umgekehrt proportional. Demnach erhalten wir

$$(45) \quad \lambda^{-1} = a n + b n^{-1} + c n^{-2} + \dots$$

Diese Formel möge für eine der obigen transscendenten Gleichungen Gültigkeit haben; für eine andere dieser Gleichungen sind statt $a, b, c, \dots$ andere Werthe einzusetzen. Für

zwei verschiedene von jenen Gleichungen gelten daher Formeln der Gestalt

$$(46) \quad \begin{aligned} \lambda_n^{-1} &= a n + \sum_{s=1}^{\infty} a_s n^{-s}, \\ \lambda_m^{-1} &= a m + \sum_{s=1}^{\infty} a_s m^{-s}. \end{aligned}$$

Wir nehmen an, die zur Zahl n gehörige Wurzel λ_n der einen Gleichung sei identisch (oder nahezu identisch) mit der zur Zahl m gehörigen Wurzel λ_m der andern Gleichung, so dass die numerische Relation

$$(47) \quad \lambda_n^{-1} = \lambda_m^{-1} = a n + \sum a_s n^{-s} = a m + \sum a_s m^{-s}$$

besteht. Nehmen wir ferner an, es sei in Folge der speciellen Constanten des Atoms m sehr gross gegen n , so dass

$$m = \mu + n$$

gesetzt werden kann, wo μ eine sehr grosse Zahl bezeichnet. An Stelle der zweiten Gleichung (46) erhalten wir dann

$$(48) \quad \lambda_m^{-1} = a(\mu + n) + \sum a_s (\mu + n)^{-s},$$

und mit Hülfe von (47) folgt durch Elimination von n

$$a \lambda_m^{-1} - a \lambda_n^{-1} = a a \mu + a \sum a_s (\mu + n)^{-s} - a \sum a_s n^{-s}.$$

Es ist also

$$\lambda_m^{-1} = \lambda_n^{-1} = \frac{a a \mu}{a - a} + \frac{a}{a - a} \sum a_s (\mu + n)^{-s} - \frac{a}{a - a} \sum a_s n^{-s}.$$

Lassen wir m und n gleichzeitig um eine Einheit abnehmen, so werden die Wellenlängen λ_{n-1} und λ_{m-1} nur wenig von einander verschieden sein; dasselbe wird für λ_{n-r} und λ_{m-r} gelten, wenn die Zahl r hinreichend klein ist. Die Gleichungen (46) bzw. (48) ergeben

$$\begin{aligned} \lambda_{n-r}^{-1} &= a(n-r) + \sum a_s (n-r)^{-s}, \\ \lambda_{m-r}^{-1} &= a(\mu + n - r) + \sum a_s (\mu + n - r)^{-s}; \end{aligned}$$

und die Elimination von n ergibt:

$$a \lambda_{m-r}^{-1} - a \lambda_{n-r}^{-1} = a a \mu + a \sum a_s (\mu + n - r)^{-s} - a \sum a_s (n - r)^{-s}.$$

Setzen wir nun

$$\lambda_{m-r}^{-1} - \lambda_{n-r}^{-1} = \varepsilon_r,$$

so wird

$$\lambda_{n-r}^{-1} = \frac{a(a\mu - \varepsilon_r)}{a - a} + \frac{a}{a - a} \sum a_s (\mu + n - r)^{-s} - \frac{a}{a - a} \sum a_s (n - r)^{-s},$$

$$\lambda_{m-r}^{-1} = \frac{a(a\mu + \varepsilon_r)}{a - a} + \frac{a}{a - a} \sum a_s (\mu + n - r)^{-s} - \frac{a}{a - a} \sum a_s (n - r)^{-s}.$$

Soll nun, wie schon hervorgehoben wurde, μ eine sehr grosse, ε_r eine sehr kleine Zahl sein, und sind auch $a\mu$ und $a\mu$ gross gegen ε_r , so erleidet die Differenz $a\mu - \varepsilon_r$ bei Veränderung von r nur sehr geringe Aenderungen, kann also als annähernd constant betrachtet werden; dasselbe gilt für die Summe $a\mu + \varepsilon_r$; wir setzen demnach

$$a' = a a \mu - \varepsilon_r.$$

$$a_0 = a a \mu + \varepsilon_r.$$

Ferner können, wenn μ gross ist, alle negativen Potenzen von $(\mu + n - r)$ vernachlässigt werden, denn die Zahl r darf ja gewisse Grenzen nicht überschreiten. Unter diesen Annahmen erhalten wir die folgenden Näherungsformeln

$$(49) \quad \begin{aligned} \lambda_{n-r}^{-1} &= \frac{a_0}{a - a} - \frac{a}{a - a} \sum a_s (n - r)^{-s}, \\ \lambda_{m-r}^{-1} &= \frac{a_0}{a - a} - \frac{a}{a - a} \sum a_s (n - r)^{-s}. \end{aligned}$$

Hiermit sind in der Nähe einer Stelle des Spectrums, wo zwei verschiedene von den obigen transcendenten Gleichungen eine gemeinsame Wurzel haben (wo also zweien verschiedenen Gruppen von Linien eine Wellenlänge gemeinsam ist), die vorausgehenden reciproken Wellenlängen (Wurzeln n_s) angenähert dargestellt.

Es handelt sich dabei selbstverständlich nicht nothwendig um convergente Reihen-Entwicklungen, sondern nur um einen Ansatz für numerische Rechnung. Solche Stellen, wo eine Gleichung von der Form (47) besteht, werden nicht bei jedem Elemente in dessen Spectrum vorkommen, sondern nur bei besonderer Beziehung zwischen den Constanten des Elements. Genau ist die Relation (47) wahrscheinlich niemals erfüllt, sondern immer nur näherungsweise. Vorausgesetzt ist ferner, dass μ und ϵ die angegebenen Grössenverhältnisse aufweisen.

Die Gleichungen (49) zeigen nun genau den Typus der Formeln, welche Kayser und Runge für ihre Paare zusammengehöriger Serien aufgestellt haben. Es ist nämlich das wichtige Gesetz erfüllt, dass zwei zusammengehörige Serien sich nur durch das constante Glied unterscheiden, während die Coefficienten der negativen Potenzen des Index ($n-r$) in beiden Formeln identisch sind.¹⁾

Dieses Gesetz ist bei den Alkalien (Li , Na und K) nur näherungsweise erfüllt; wahrscheinlich ist bei diesen die Zahl μ nicht gross genug, um die von uns vorgenommenen Vernachlässigungen zu rechtfertigen.

Die Differenz zusammengehöriger Schwingungszahlen wird durch die Zahl ϵ_r dargestellt; diese Differenz wird mit wachsendem Index r (d. h. abnehmender Wellenlänge) thatsächlich abnehmen (während wir sie als nahezu constant behandelten), was mit den Beobachtungen von Kayser und Runge übereinstimmt. Für $r = 0$, d. h. für die gemeinsame Wurzel der beiden transcendenten Gleichungen, wird sie gleich Null; für diesen Fall sind also die Formeln (49) nicht mehr anwendbar.

Die Rechnungen von Kayser und Runge zeigen, dass in der Praxis

$$a_1 = 0 \quad \text{und} \quad a_2 = 0$$

¹⁾ Vgl. besonders die Zusammenstellung der Neben-Serien in Nr. IV der auf p. 463 citirten Abhandlungen von Kayser und Runge.

gesetzt werden kann; ihre Formeln sind nämlich von der Gestalt (vgl. oben p. 464, 468, 471, 478 f.):

$$\begin{aligned}\lambda_{n-r}^{-1} &= A - A_1(n-r)^{-2} - A_2(n-r)^{-4}, \\ \lambda_{m-r}^{-1} &= B - A_1(n-r)^{-2} - A_2(n-r)^{-4}.\end{aligned}$$

Die Zahl n hat bei den genannten Autoren meist den Werth 8, 9 oder 10, r successive die Werthe 1, 2, 3, 4, 5. Es ist aber zu beachten, dass unsere Zahl n nicht nothwendig mit der entsprechenden Zahl bei Kayser und Runge übereinstimmt. Bis jetzt ist nemlich der Anfangspunkt $n = 0$ noch willkürlich gelassen; durch die Substitution

$$(50) \quad n = n_0 + N$$

kann man ihn an eine beliebige Stelle verlegen; dann wird

$$\frac{1}{n-r} = \frac{1}{n_0 + N-r} = \frac{1}{N-r} \left(1 - \frac{n_0}{N-r} + \frac{n_0^2}{(N-r)^2} - \dots \right),$$

wenn $n_0 < N-r$ ist. Unter dieser Voraussetzung ändern also die Formeln (49) durch die Substitution (50) ihren Charakter nicht. Ist aber $n_0 > N-r$, so wird

$$\frac{1}{n-r} = \frac{1}{n_0} \left(1 - \frac{N-r}{n_0} + \frac{(N-r)^2}{n_0^2} - \dots \right),$$

also:

$$\lambda_{n-r}^{-1} = C_0 + C_1(N-r) - C_2(N-r)^2 + \dots;$$

wir erhalten also eine Formel von dem Typus, wie sie (mit dem Werthe $C_1 = 0$) Deslandres für die Bandenspectra der Metalloide empirisch aufgestellt hat.¹⁾

Durch directes Einsetzen des in (50) gegebenen Werthes entsteht eine Gleichung der Form

$$\lambda_{n-r}^{-1} = C_0 - C_1(n_0 + N-r)^{-1} - C_2(n_0 + N-r)^{-2} - \dots$$

¹⁾ Comptes rendus, t. 104, 106, 110, 112 (1887–91).

welche sich an die Balmer'sche Formel für Wasserstoff und an die Rydberg'sche Verallgemeinerung derselben anschliesst.

Wenn zufällig drei unserer obigen transscendenten Gleichungen an der einen Stelle des Spectrums eine gemeinsame Wurzel haben, so entstehen drei zusammengehörige Formeln des Typus (49), also nicht Paare sondern Triplets von Linien, die Serien bilden (vgl. das Vorkommen bei *Mg*, *Ca*, *Sr*, *Zn*, *Cd*, *Hg*).

Um eine Formel der Gestalt (49) an Stelle der ursprünglichen (45) zu setzen, bedarf es natürlich nicht des Hinzutretens einer zweiten Gleichung; denn numerisch müssen die aus (49) berechneten Werthe von λ_{n-r} mit den aus (45) berechneten übereinstimmen. Auch die Wurzeln einer einzigen Gruppe (aus Linie von § 5) können daher in der Nähe einer bestimmten Stelle des Spectrums durch eine Formel des Typus (49) angenähert dargestellt werden. So scheint es beim Lithium und Wasserstoff zu sein.

Wenn die Voraussetzungen, nach denen wir in § 6 Beziehungen zwischen den Spectren verschiedener Elemente aufgestellt haben genau erfüllt wären, müsste beim Uebergang von einem Elemente zum anderen aus jeder Serie wiederum eine Serie entstehen. Da aber diese Voraussetzungen wohl nur annähernd zutreffen, da ferner unsere transscendenten Gleichungen nicht in gleicher Weise von den Constanten des Atoms abhängen, so ist es natürlich, wenn bei diesem Uebergange die Serien in mannigfacher Weise gestört werden, wie es die obigen Beispiele zeigen (vgl. die mitgetheilten Tabellen). Andererseits zeigen diese Beispiele, dass man auf diesem Wege (wie beim Baryum, Silber und Gold) auch neue Serien auffinden kann.

Endlich bliebe zu untersuchen, ob das Auftreten der Serien etwa durch die transscendente, noch nicht näher untersuchte Gleichung (16) bedingt sein kann.

§ 15. Versuch zur Trennung der verschiedenen Linien-Gruppen.

Der weiteren numerischen Behandlungen der aufgestellten Gleichungen steht eine wesentliche Schwierigkeit entgegen, da man zuerst die Aufgabe hat, die verschiedenen, in § 5 aufgestellten Linien-Gruppen von einander zu trennen.

Im Folgenden ist der Versuch gemacht, die der Gleichung (23), also der sechsten Gruppe angehörigen Linien von den übrigen zu trennen. Der Rechnung wurden die Beobachtungen am Magnesium zu Grunde gelegt. Die Wurzeln nähern sich bei wachsendem Werthe von $\xi = n\rho$ den ungeraden Vielfachen von $\frac{\pi}{2}$. Die entsprechenden Schwingungszahlen (λ^{-1}) müssen sich also annähernd verhalten, wie die auf einander folgenden ungeraden ganzen Zahlen.

Es wurden nun die Differenzen der Logarithmen der aufeinander folgenden ungeraden Zahlen gebildet. Andererseits wurden die Differenzen der Logarithmen der beim Magnesium beobachteten Schwingungszahlen gebildet, die Differenzen dieser Differenzen u. s. f., bis sich eine Differenz ergab, die annähernd mit der Differenz der Logarithmen successiver ungerader Zahlen übereinstimmte. Dies trat zuerst bei dem Verhältnisse 21:19 ein; es ist nemlich

$$\log 21 - \log 19 = 0,43465.$$

Im Magnesium-Spectrum kommt nun die Wellenlänge 5711,56 vor; und es ist

$$\log (5711,56)^{-1} + \log \frac{21}{19} = \log (5167,7)^{-1}.$$

Im Magnesium-Spectrum kommt aber nicht die Wellenlänge 5167,7, sondern 5167,55 vor; demnach ist in der folgenden Tabelle die Zahl 5167,7 in die zweite Columnne als berechnet, die Zahl 5167,55 als beobachtet eingetragen. Es ist ferner

$$\log (5167,55)^{-1} + \log \frac{23}{21} = \log (4718,1)^{-1},$$

während die Zahl 4703,33 einer beobachteten Wellenlänge entsprechen würde. Die erste Columnne der Tabelle enthält die zugeordneten ganzen Zahlen 19, 21, 23, In dieser Weise ist die Rechnung fortgeführt bis an das Ende der beobachteten Linien im Magnesium-Spectrum. Die Columnne der beobachteten Linien weist einige Lücken auf. Die vierte Columnne gibt die entsprechenden Wellenlängen des Calcium, und zwar gemäss der in § 7 aufgestellten Zuordnung; die eingeklammerten Zahlen sind nur berechnet und nicht beobachtet.

Die fünfte Columnne enthält in gleicher Weise die zugeordneten Linien des Cadmium, die sechste diejenigen des Quecksilbers. Wo der berechneten Linie eine beobachtete annähernd entsprach, ist diese letztere in die Tabelle eingesetzt. Der Buchstabe B. bezieht sich wieder auf die Funken-Spectra in den Publicationen der British Association.

Im Funken-Spectrum liegen die Quecksilber-Linien so dicht, dass ihre Aufführung in der Tabelle keine besondere Beweiskraft hat. Ich habe mich aber überzeugt, dass auch im Strontium, Baryum und Zink eine ähnliche Serie ausgesondert werden kann.

m	Magnesium		Zugeordnete Linien des		
	berechnet	beobachtet	Calcium	Cadmium	Quecksilber
19	Ausgangspunkt	5711,56	—	—	—
21	5167,7	5167,55	6102,99	—	—
23	4718,1	4703,33	(5558,0)	—	—
25	4352,0	4352,18	(5143,1)	—	—
27	4029,8	—	(4762,1)	(5322,9)	(6457,8)
29	3751,9	3765 B.	(4449,2)	(4923,7)	(6034,1)
31	3522,1	—	4143,0 B.	4662,69	5781,9 B.
33	3308,6	3330,08	3933,83	(4398,6)	5416,9 B.
35	3139,8	—	3706,18	4141,0 B.	4864,8 B.
37	2970,1	—	(3509,8)	3940,0 B.	4616,5 B.
39	2817,8	2802,80	—	3729,21	4525,1 B.
41	2666,1	2668,26	3158,98	3500,09	4246,1 B.

Hiermit sind wir an das Ende der Magnesium-Spectrums gelangt; setzen wir nun die Rechnung für Calcium fort, so ergibt sich:

<i>m</i>	Calcium		Zugeordnete Linien des	
	berechnet	beobachtet	Cadmium	Quecksilber
43	3012,1	3006,95	(3361,1)	4078,05
45	2807,9	—	3211,8 B.	3896,3 B.

Hiermit ist auch das Ende des Calcium-Spectrums erreicht; wir müssen daher die Rechnung im Cadmium-Spectrum fortsetzen und finden:

<i>m</i>	Cadmium		Zugeordnete Quecksilber- Linien
	berechnet	beobachtet	
47	3075,1	3081,03	3738,9 B.
49	2955,3	2961,64	3593,2 B.
51	2845,5	2837,01	3440,6 B.
53	2729,9	2733,97	3320,5 B.
55	2634,6	2632,29	3207,7 B.
57	2539,9	2544,84	3085,41
59	2458,7	2469,3 B.	3007,02
61	2378,1	2377,3 B.	2386,8 B.
63	2148,2	2144,45	2605,29

Es kommen in der Tabelle einige Linien vor (z. B. 5167,55 und 2668,26 beim Magnesium, 3938,33 beim Calcium), welche schon in den Serien von Kayser und Runge verwendet wurden; das dürfte nicht sein, wenn die hier ausgeschiedenen Serien wirklich einer anderen Gruppe als die früheren Serien angehören, sofern nicht zufällig mehr Coincidenzen vorkommen. Die mitgetheilten Tabellen haben daher keine andere Bedeutung als diejenige, dass sie zeigen, nach welcher Methode vielleicht eine Ausscheidung nach Gruppen möglich ist. Ich hoffe, die hier aufgeworfene Frage demnächst rechnerisch weiter verfolgen zu können.

Sollte es gelingen, hierdurch einzelne Linien des Spectrums den absoluten Zahlen (in der ersten Columne) definitiv zuzuordnen, so wäre dadurch für die Berechnung der andern charakteristischen Constanten des Elementes ein wesentlicher Schritt gethan.

Ueber die Gleichung $x^n = y^n + z^n$.

Von F. Lindemann.

(Eingelaufen 7. December.)

Vor einiger Zeit habe ich eine Untersuchung über den Fermat'schen Satz, betreffend die Unmöglichkeit dieser Gleichung veröffentlicht, in der ein Beweis für diese Unmöglichkeit versucht wurde. Leider ist derselbe an zwei Stellen (p. 195 und 199) durch Rechenfehler entstellt, und leistet in Folge dessen nicht das verlangte. Er gibt aber insofern einen Fortschritt, als die von Abel gemachten Angaben zum ersten Male bewiesen worden sind, wonach sich die drei Zahlen x, y, z , welche obiger Gleichung genügen, durch drei ganze Zahlen p, q, r gemäss den Formeln

$$2x = p^n + q^n + r^n,$$

$$2y = p^n + q^n - r^n,$$

$$2z = p^n - q^n + r^n,$$

darstellen lassen, wenn keine der Zahlen durch n theilbar ist, im andern Falle aber, wenn z. B. z den Factor n enthält, durch die Formeln

$$2x = p^n + q^n + n^{n-1} r^n,$$

$$2y = p^n + q^n - n^{n-1} r^n,$$

$$2z = p^n - q^n + n^{n-1} r^n.$$