

# Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

# Encyklopaedie der Naturwissenschaften

Optik

Winkelmann, Adolph 1894

Spectralanalyse

urn:nbn:at:at-ubi:2-7838

achtung durch verschiedene Instrumente alle Erscheinungen der Farbenscintillation der Sterne.

Eine vollständige Zusammenstellung und kritisch-historische Darstellung der gesammten Literatur des Gegenstandes von Aristoteles bis in die Gegenwart enthält Karl Exner's Monographie »Ueber die Scintillation«, erschienen im 23. Bande von Franz Exner's Repertorium und neuerlich in Druck gelegt bei F. Tempsky, Wien 1891. Eine vollständige Angabe der Literatur bis zum Jahre 1880 findet man auch in der Bibliographie Générale de l'Astronomie von Houzeau und Lancaster.

Wichtigere Abhandlungen: K. Exner, Sitzber. d. k. Acad. d. Wissensch. in Wien, Bd. 2. 1881. — Montigny, Mém. cour. de l'Acad. de Belg. 26. — Jamin, Compt. rend. 67. — Newton, Principia, lib. 3; Optice, lib. 1, pars 1. 1719. — Keppler, Astronomiae pars optica und Stella nova. — Arago, Ueber das Funkeln der Sterne. — Dufour, Pogg. Ann. 1853. — Moigno, Cosmos 2. 1851. — Montigny, Bull. de l'Acad. roy. de Belg. (2) 29. 1870. — Donati, Il nuovo cimento. 1855. — Mossotti, Il nuovo cimento. 1855. — C. Wolf, Compt. rend. 66, pag. 792. — Respighi, Atti dell'Acc. Pont. de nuovi Lincei 21, 22. 1868. 1869.

KARL EXNER.

## Spectralanalyse.

#### 1) Geschichte der Spectralanalyse.

NEWTON 1) beobachtete zuerst im Jahre 1666, dass ein Lichtbündel durch ein Prisma gehend dispergirt wird, dass also auf einem Schirm ein farbiger Streif erzeugt wird, dessen eine, am wenigsten abgelenkte Seite rothes Licht enthält, während die am stärksten abgelenkte Seite blauviolett gefärbt ist. Newton zog daraus den richtigen Schluss, dass das weisse Licht aus verschiedenfarbigen Strahlen bestehe, und dass dieselben verschieden stark gebrochen würden; er nannte das farbige Bild ein Spectrum. Wollaston<sup>2</sup>) ersetzte die grosse runde Oeffnung, welche Newton meist zum Eintritt des Lichtes in das dunkle Zimmer benutzt hatte, durch einen engen Spalt, der der brechenden Kante des Prismas parallel stand; er erreichte dadurch, dass die Farben viel vollkommener getrennt wurden, und konnte daher auch zuerst, 1802, im Sonnenspectrum einige dunkle Linien bemerken. Auch beobachtete er zuerst das Spectrum einer Flamme und des elektrischen Funkens. Wesentlich törderte Fraunhofer3) die Kenntnisse; er fand zuerst die Natriumlinien im Licht verschiedener Quellen, ohne indessen ihren Ursprung zu errathen; er sah im Sonnenspectrum eine grosse Zahl dunkler Linien und lieferte eine Zeichnung des Spectrums mit 350 solcher Linien, welche von ihm ihren Namen erhalten haben. Auch das Licht der Sterne beobachtete er, fand auch dort die dunklen Linien, zum Theil andere als im Sonnenspectrum, und schloss daraus, dass die Fraunhofer'schen Linien der Sonne in ihr, nicht in der Erdatmosphäre ihren Ursprung haben müssten.

<sup>1)</sup> Newton, Opticks or a treatise of the reflections, refractions, inflections and colours of light. London 1704.

<sup>3)</sup> WOLLASTON, Phil. Trans. 1802.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) Fraunhofer, Denkschrift d. Münch. Akad. d. Wiss. auf die Jahre 1814 und 1815; Schumacher's Astronomische Abhandlungen, Heft 2, pag. 46. 1823; Gilbert's Annalen 74, pag. 337. 1823.

Ganz besondere Verdienste erwarb sich Fraunhofer dadurch, dass er die Beugungsgitter erfand und mit ihrer Hilfe genaue Bestimmungen der Wellenlänge einzelner Farben ausführte.

In der folgenden Zeit beginnen die Emissionsspectra verschiedener Substanzen das Interesse der Forscher zu erregen. Herschel 1), Wheatstone 2), Talbot 3) kamen der Thatsache, dass jedes Element sein besonderes Spectrum emittirt, mehr oder weniger nahe, scheiterten jedoch stets wieder an scheinbaren Widersprüchen. So sagt Herschel, dass die Färbung einer Flamme brauchbar sei, um kleine Mengen von Substanzen zu erkennen; Talbot sagt, dass man Lithium und Strontium leicht in der Flamme unterscheiden könne, Wheatstone findet, dass bei Funken von Metallen bestimmte Linien auftreten, welche für die Elektroden charakteristisch sind. Andrerseits findet Talbot überall die Natriumlinien, die er zuletzt dem Krystallwasser zuzuschreiben geneigt ist, und Wheatstone findet ganz andere Spectren, wenn er die Metalle im Knallgasgebläse verdampft, so dass schliesslich keinerlei Auf klärung gewonnen wird.

In den folgenden Jahrzehnten beschäftigte man sich mehr mit der Absorption des Lichtes und der Erklärung des Ursprungs der Fraunhofer'schen Linien. Namentlich Brewster 4) regte diese Untersuchungen an, indem er die Absorption durch farbige Substanzen und Dämpfe studirte. HERSCHEL schrieb die FRAUN-HOFER'schen Linien der Absorption der Sonnenatmosphäre zu, FORBES 5) sprach sogar direkt aus, dass die allerdings irrthümlich von ihm angenommene Coincidenz einzelner Fraunhofer'scher Linien mit Absorptionslinien der salpetrigen Säure die Anwesenheit dieser Substanz in der Sonne beweise; als aber bei einer Sonnenfinsterniss 1836 die Linien vom Rande der Sonne nicht dunkler gegeben wurden als von der Mitte, verwarf man wieder die richtige Erklärung, und hielt die dunklen Linien einfach für Zwischenräume zwischen hellen Emissionslinien. Brewster hatte für einige Fraunhoffer'sche Linien sicher irdischen Ursprung nachgewiesen und beschloss nun eine genaue Zeichnung des Sonnenspectrums herzustellen, welche er dann mit mehr als 3000 Linien 1860 publicirte<sup>6</sup>). Er zog hier den Schluss, dass alle Linien der irdischen Atmosphäre entstammten, ohne dies jedoch experimentell nachweisen zu können. Inzwischen war eine wichtige Beobachtung von FOUCAULT 7) gemacht worden, freilich ohne dass er ihre Bedeutung, welche erst später nach Aufstellung des Kirchhoff'schen Satzes hervorgehoben wurde, verstanden hätte; er fand, dass die Natriumlinien genau mit den D-Linien der Sonne coincidiren, dass man die dunklen Linien künstlich erzeugen könne, wenn man weisses Licht durch glühenden Natriumdampf hindurchgehen lasse. - Auch die Untersuchung der Emissionsspectra wurde wieder aufgenommen; Masson<sup>8</sup>) untersuchte die Funkenspectra, ebenso Angström<sup>9</sup>),

<sup>1)</sup> Herschel, Trans. Edinb. Roy. Soc. Vol. 9. 1823; Pogg. Ann. 16. 1829; On the theory of light. London 1828.

<sup>2)</sup> WHEATSTONE, Phil. Mag. (3) 7. 1835.

<sup>3)</sup> Talbot, Edinb. Journ. of Sc. 5. 1826; Phil. Mag. (3) 4. 1834; Phil. Mag. (3) 7. 1835; Phil. Mag. (3) 9. 1836.

<sup>4)</sup> Brewster, Phil. Mag. (3) 2. 1833; Trans. Edinb. Roy. Soc. 12. 1834.

<sup>5)</sup> FORBES, Phil. Trans. 1836. II.

<sup>6)</sup> Brewster und Gladstone, Phil. Trans. 150. 1860.

<sup>7)</sup> FOUCAULT, L'Institut 1849, pag. 45.

<sup>8)</sup> Masson, Ann. de chim. (3) 31. 1851.

<sup>9)</sup> Angström, Abh. d. Stockh. Akad. 1852; Pogg. Ann. 94. 1855.

VAN DER WILLIGEN 1), PLÜCKER 2). ANGSTRÖM erkannte, dass man dabei die Linien der Metalle und der Gase erhalte, durch welche der Funke geht; er sprach sogar aus, dass leuchtende Dämpfe gerade die Linien absorbiren müssten, welche sie selbst emittiren, und deutete auf die Aehnlichkeit der Metallspectren und des Sonnenspectrums hin. Plücker benutzt Geissler'sche Röhren und macht ganz zuverlässige Angaben, hält aber auch noch das Sonnenspectrum für ein discontinuirliches Emissionsspectrum. — Endlich wäre noch zu erwähnen, dass auch Balfour Stewart 3) wiederholte, die leuchtenden Dämpfe absorbirten dasselbe Licht, welches sie emittiren, ohne dass er berücksichtigte, dass die Temperatur die gleiche sein müsse.

Auf diesem Standpunkte lagen die Kenntnisse, als KIRCHHOFF und BUNSEN eingriffen; es waren zahlreiche Thatsachen bekannt, die theils richtige, theils falsche Deutungen gefunden hatten; viele hatten sich der Wahrheit genähert, ohne sie zu erreichen, und Niemand hätte aus den vorliegenden Publicationen irgend sichere Schlüsse darüber ziehen können, wo die Wahrheit liege.

Kirchhoff und Bunsen<sup>4</sup>) sprachen zuerst bestimmt aus, dass 1) jeder feste Körper beim Glühen ein continuirliches Spectrum emittire, dass 2) die Gase und Dämpfe ein discontinuirliches Spectrum geben, welches für jedes Element ein besonderes charakteristisches und unveränderliches sei. Das Spectrum sei von Temperatur und Druck fast unabhängig, so dass alle Flammen von derselben Substanz im Wesentlichen dasselbe Spectrum lieferten. Durch diese beiden Sätze war die Emissionsspectralanalyse geschaffen. Gleichzeitig bewies Kirchhoff<sup>5</sup>) sein Gesetz über das Verhältniss zwischen Emission und Absorption, welches aussagt, dass für jede Substanz bei gegebener Temperatur das Emissionsvermögen für jede Wellenlänge proportional sei dem Absorptionsvermögen für dieselbe Wellenlänge, und dass der Proportionalitätsfaktor gleich dem Emissionsvermögen eines absolut schwarzen Körpers von gleicher Temperatur für dieselbe Wellenlänge sei. Dadurch waren die Absorptionsspectra auf die gleiche Stufe gestellt, sie wurden ebenso zur Analyse verwendbar, wie die Emissionsspectra.

Kirchhoff und Bunsen stellten darauf die Spectra einer grossen Anzahl von Elementen fest und entdeckten deren zwei, das Rubidium und Cäsium, dadurch die grossen Vortheile der neuen Methode erweisend. Es folgte in den nächsten Jahren die Entdeckung des Thallium durch Crookes<sup>6</sup>), des Indium durch Reich und Richter<sup>7</sup>), des Gallium durch Lecoq de Boisbaudran<sup>8</sup>). dann bis in die letzte Zeit reichend die Auffindung einer grossen Anzahl von seltenen Erden, deren Salze durch Absorptionsspectra ausgezeichnet sind. — Gleichzeitig hatte Kirchhoff<sup>9</sup>) eine genaue Zeichnung des Sonnenspectrums begonnen und zu deren Verwerthung die Funkenspectra der Elemente untersucht, wodurch er in die Lage kam, ganz neue Anschauungen über die Constitution der Sonne auszusprechen, und die Anwesenheit einer ganzen Anzahl von Elementen in der

<sup>1)</sup> VAN DER WILLIGEN, POGG. Ann. 106 u. 107. 1859.

<sup>2)</sup> PLÜCRER, POGG. Ann. 107. 1859.

<sup>3)</sup> BALFOUR STEWART, Phil. Mag. (4) 20. 1860.

<sup>4)</sup> KIRCHHOFF und BUNSEN, POGG. Ann. 110. 1860; POGG. Ann. 111. 1861; POGG. Ann. 113. 1861.

<sup>5)</sup> KIRCHHOFF, Abhandl. d. Berl. Akad. 1861.

<sup>6)</sup> CROOKES, Phil. Trans. 153. 1863.

<sup>7)</sup> REICH und RICHTER, Journ. f. pr. Chem. 81. 1863.

<sup>8)</sup> Lecoq de Boisbaudran, Compt. rend. 81. 1875.

<sup>9)</sup> KIRCHHOFF, Abhandl. d. Berl. Akad. 1861.

Sonne nachzuweisen. In den folgenden Jahren beschäftigten sich die Physiker zunächst mit den Emissionsspectren; einerseits wurden die Wellenlängen der von den verschiedenen Substanzen emittirten Linien viel genauer bestimmt, — es seien hier nur Huggins¹) und Angström und Thalen²) genannt — andererseits wurde das zweite Kirchhoff-Bunsen'sche Gesetz vervollständigt. Mitscherlich³) wies zuerst darauf hin, dass verschiedene Salze desselben Elementes nur dann das gleiche Spectrum des Elementes geben, wenn die Salze alle bei der benutzten Temperatur dissociirt sind, dass sonst aber jede Verbindung ihr besonderes Spectrum erzeugt. Die Spectra von Verbindungen haben aber ein ganz anderes Aussehen als die der Elemente, letztere nennen wir Linienspectra, erstere Banden- oder kannelirte Spectra. Plücker und Hittorf⁴) zeigten darauf, dass auch Elemente Bandenspectra geben können, dass z. B. die Metalloide bei niedriger Temperatur ein Bandenspectrum zeigen, bei höherer Temperatur ein Linienspectrum, eine Thatsache, welche anfangs viel bestritten, schliesslich aber allgemein anerkannt wurde.

Einen ganz besonderen Fortschritt machte die genaue Bestimmung der Linienspectra namentlich im Ultraviolett durch Benutzung der Photographie. Nachdem Stokes<sup>5</sup>) entdeckt hatte, dass das äusserste ultraviolette Licht durch Quarz hindurchgeht, photographirte Miller<sup>6</sup>), wenn auch in höchst unvollkommener Weise, durch einen Quarzapparat die Spectra einiger Elemente. Lockver<sup>7</sup>) nahm die Arbeit in weit vollkommenerer Weise auf, liess sie aber bald wieder liegen. Gute photographische Messungen sind von Hartley und Adeney<sup>8</sup>) und von Liveing und Dewar<sup>9</sup>) gemacht, in allerneuester Zeit von Kayser und Runge <sup>10</sup>). Abgesehen von der genaueren Bestimmung der Wellenlängen hat man bei diesen neuen Messungen auch weit mehr auf den Charakter der einzelnen Linien und ihr Verhalten unter verschiedenen Umständen geachtet. Dabei spielt die verschiedene Länge der Linien nach Lockvers Bezeichnung, oder die verschiedene Leichtigkeit, mit der die Linie sich umkehrt, eine wichtige Rolle, ferner die ungleiche Verbreiterung bei zunehmender Dampfdichte.

Besonders gefördert wurde diese genauere Untersuchung durch die Herstellung vorzüglicher Gitter, namentlich der Rowland'schen Concavgitter, und durch die Benutzung der Photographie, welche durch Vogel's Entdeckung des Princips der optischen Sensibilisatoren beinahe für alle Spectralbezirke brauchbar wurde.

Auch die Kenntniss des Spectrums und der Zusammensetzung der Sonne hat seit Kirchhoff gewaltige Fortschritte gemacht. Vor allem ist für den sichtbaren Theil Angström<sup>11</sup>) zu nennen, dessen Messungen von 1868 für die folgen-

<sup>1)</sup> Huggins, Phil. Trans. 154. 1864.

<sup>2)</sup> ANGSTRÖM, Recherches sur le spectre solaire, Upsala 1868; THALÉN, Nov. Act. reg. soc. Ups. (3) 6. 1868; ANGSTRÖM und THALÉN, Nov. Act. reg. soc. Ups. (3) 9. 1875.

<sup>3)</sup> MITSCHERLICH, POGG. Ann. 116. 1862; POGG. Ann. 121. 1863.

<sup>4)</sup> PLÜCKER und HITTORF, Phil. Trans. 155. 1865.

<sup>5)</sup> STOKES, Phil. Trans. 142. 1852; Phil. Trans. 152. 1862.

<sup>6)</sup> MILLER, Phil. Trans. 152. 1862.

<sup>&</sup>lt;sup>7)</sup> LOCKYER, Phil. Trans. 163. 1873; Phil. Trans. 164. 1874; siehe auch LOCKYER, Studien zur Spectralanalyse, Leipzig bei Brockhaus 1879.

<sup>8)</sup> HARTLEY und ADENEY, Phil. Trans. 175. 1884.

<sup>9)</sup> LIVEING und DEWAR, Phil. Trans. 174. 1883; Phil. Trans. 179. 1888.

<sup>10)</sup> KAYSER und RUNGE, Abh. d. Berl. Akad. 1888 bis 1892.

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup>) Angström, Recherches sur le spectre solaire, Upsala 1868; Thalén, Nov. Act. reg. soc. Ups. (3) 6. 1868; Angström und Thalén, Nov. Act. reg. soc. Ups. (3) 9. 1875.

den 20 Jahre das Fundament aller Spectralbeobachtungen blieben. Für den ultravioletten Theil erreichte Cornu<sup>1</sup>) angenähert dasselbe, für den ultrarothen Theil ist Abney<sup>2</sup>) und Lommel<sup>3</sup>) zu nennen. Alle Zeichnungen des Sonnenspectrums sind indessen durch den im Jahre 1888 von der John Hopkins University in Baltimore herausgegebenen Atlas, welcher von Rowland mittelst seiner Concavgitter auf photographischem Wege hergestellt wurde, so gewaltig überholt worden, dass sie heute fast nur noch historisches Interesse haben. — Die chemische Zusammensetzung der Sonne hat nach Kirchhoff noch Angström und Thalen untersucht, dann, wenn auch nicht recht zuverlässig, Lockyer<sup>4</sup>), endlich in sehr vollständiger Weise Rowland<sup>5</sup>).

Schon seit Entdeckung der Spectralanalyse glaubte man die complicirten Spectra dadurch übersichtlicher machen zu können, dass man eine ganze Anzahl von Linien zusammenfasste und sie als Obertöne eines Grundtones darstellte. Aber erst in den letzten Jahren sind diese Bemühungen von Erfolg gekrönt worden; nachdem Balmer () eine Gleichung für die Linien des Wasserstoffs aufgestellt hatte, haben Kayser und Runge () den gesetzmässigen Bau der Spectra der Alkalien klar gelegt, ebenso ähnliche Verhältnisse bei den Spectren der Elemente der zweiten und dritten Mendelejeff'schen Gruppe. Auch Rydberg (8) hat Untersuchungen publicirt, welche mit den obigen im Allgemeinen übereinstimmen. Es scheint, dass in diesen Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen den verschiedenen Linien jedes Spectrums und zwischen den Spectren verwandter Elemente die Hauptaufgabe der Spectralanalyse für die Zukunft liegt.

#### 2) Die spectralanalytischen Apparate.

Um eine Substanz spectralanalytisch zu untersuchen, haben wir sie zunächst in leuchtenden Dampf zu verwandeln, dann das von diesem ausgesandte Licht spectral zu zerlegen. Die zu beiden Zwecken dienenden Apparate wollen wir gesondert betrachten.

### a) Herstellung der leuchtenden Dämpfe.

Die Körper, welche schon bei niedriger Temperatur sieden, können durch Einführung in verschiedene Flammen untersucht werden. Schon Kirchhoff und

Schellen, die Spectralanalyse, 3. Aufl., Braunschweig bei Westermann. 1883. — Kayser, Lehrbuch der Spectralanalyse, Berlin bei Springer. 1883. — Salet, Traité élémentaire de Spectroscopie, Bd. I, Paris bei Masson. 1888. — H. W. Vogel, Praktische Spectralanalyse irdischer Stoffe, 2. Aufl., I. Bd., Berlin bei Oppenheim. 1889. — Lockyer, Studien zur Spectralanalyse, Leipzig 1879. — Roscoe und Schuster, die Spectralanalyse, 3. Aufl., deutsch bei Vieweg und Sohn, Braunschweig 1890. — Watts, Index of Spectra, 2. Aufl., Manchester 1889. Endlich sei auf die Berichte der Comité's hingewiesen, welche in den Report's der Brit. Association erschienen sind und theils Literaturübersichten, theils Tabellen der Wellenlängen, theils Abhandlungen über einzelne Fragen enthalten, namentlich sind die Bände von 1880, 1881, 1882, 1884, 1885 zu erwähnen.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) CORNU, Sur le Spectre Normal du Soleil, partie ultraviolette, Paris bei Gauthier-Villars. 1881.

<sup>2)</sup> ABNEY, Phil. Trans. 177. 1886.

<sup>3)</sup> LOMMEL, Sitzungsber. d. math.-phys. Klasse d. königl. Bayer. Akad. 20. 1890.

<sup>4)</sup> Lockyer, Studien zur Spectralanalyse, Leipzig 1879.

<sup>5)</sup> ROWLAND, Johns Hopkins University Circulars, 10. 1891.

<sup>6)</sup> BALMER, WIED. Ann. 25. 1885.

<sup>7)</sup> KAYSER und RUNGE, Abh. d. Berl. Akad. 1888 bis 1892.

<sup>8)</sup> RYDBERG, Kongl. Svenska Vetensk. Ak. Handlingar 23. 1890.

Als allgemeine Werke über Spectralanalyse seien genannt:

Bunsen¹) verwandten die Flamme des Schwefels, des Schwefelkohlenstoffs, des Alkohols, des Bunsen-Brenners, des Kohlenoxyds, des Wasserstoffs und des Knallgases. Wir haben dadurch Flammen, deren Temperatur zwischen etwa 1000° und 3000° liegt, welch letzterer nur sehr wenige Körper noch widerstehen. Man führt die Substanzen in diese Flammen ein, indem man ein Körnchen mit einem zu einer Oese gebogenen Platindrath fasst. Namentlich werden in dieser Weise die leicht flüchtigen Chlorsalze verwandt. Will man längere Zeit Dampf erzeugen, so kann man nach dem Vorgang von Mitscherlich²) Glasröhrchen an einem Ende zuschmelzen, mit Salzlösung füllen, das offene Ende durch ein Bündel Asbestfäden oder dünne Platindrähte verstopfen; das Ende der letzteren hält man in die Flamme; sie wirken dochtartig, führen der Flamme immer neue Flüssigkeit zu. Denselben Zweck erreicht Gouv³) für Leuchtgasflammen, indem er das Leuchtgas erst durch eine Flasche strömen lässt, in welche fein zerstäubte Salzlösung oder auch fester Salzstaub hineingeblasen wird. Das Gas reisst dann Theilchen mit und verdampft dieselben.

MITSCHERLICH<sup>4</sup>) und SALET<sup>5</sup>) haben vielfach leicht verdampfende Substanzen in einem horizontalen Rohr erhitzt, durch das Rohr Wasserstoff strömen lassen, welcher bei seinem Austritt angezündet wird und das Spectrum der verdampften Substanz zeigte. Manchmal ist es wünschenswerth, die Dämpfe nicht in Luft zu verbrennen, weil sich dann sehr leicht Oxyde bilden und deren Spectrum dominirt, welche Verbindung des Elementes man auch in die Flamme bringt. Man kann dann dem Leuchtgas Chlor-, Brom- oder Joddämpfe beimischen. Um möglichst niedrige Flammentemperatur zu erhalten, liess SALET<sup>6</sup>) die Flammen an einem Blech entlang brennen, welches von der andern Seite durch einen Wasserstrom kalt gehalten wurde.

Die Temperaturen der oben genannten Flammen reichen nicht in allen Fällen aus; dann haben wir im galvanischen Kohlebogen eine Flamme von weit höherer Temperatur (3000-5000°), welche gleichzeitig viel gewaltigere Lichtmengen zu produciren gestattet, so dass sie zur genauen Untersuchung der Spectren am geeignetsten erscheint. Bekanntlich brennt die positive Kohle hohl und wird viel heisser, als die negative; man macht sie zur unteren Kohle der vertikal stehenden Lampe, und legt in die Höhlung die Substanzen, die verdampft werden sollen. Zweckmässig ist es, die untere Kohle von grösserem Querschnitt, etwa 2 cm<sup>2</sup> zu nehmen, weil sonst die geschmolzenen Salze oder Metalle leicht herunterfliessen. Auch in diesem Falle kann man den leuchtenden Dampf sich in einer anderen als der Lufthülle bilden lassen, indem man die obere Kohle durchbohrt, und einen Gasstrom durch sie zuführt. Zweckmässiger ist aber in solchen Fällen die Benutzung eines Blockes aus Kohle, Kalkstein oder Magnesia<sup>7</sup>); derselbe wird mit zwei horizontalen, sich in der Mitte kreuzenden Bohrungen versehen, eine dritte Bohrung geht von oben bis zum Kreuzungspunkt. Zwei gegenüberliegende Kreuzarme dienen zur Einführung isolirter Kohlestäbe, so dass im

<sup>1)</sup> KIRCHHOFF und BUNSEN, POGG. Ann. 110. 1860.

<sup>2)</sup> MITSCHERLICH, POGG. Ann. 116. 1862.

<sup>3)</sup> Gouy, Ann. de chim. (5) 8. 1879.

<sup>4)</sup> MITSCHERLICH, POGC. Ann. 121. 1863.

<sup>5)</sup> SALET, Ann. de Chim. (4) 28. 1873; vergl. auch SALET, Traité élémentaire de Spectroscopie, Paris, Masson. 1888.

<sup>6)</sup> SALET, Ann. de Chim. (4) 28. 1873; vergl. auch SALET, Traité élémentaire de Spectroskopie, Paris, Masson. 1888.

<sup>7)</sup> LIVEING und DEWAR, Proc. Roy. Soc. 1879; Proc. Cambridge Phil. Soc. 4. 1882.

Kreuzpunkt das Bogenlicht entsteht. Der dritte Kreuzarm dient zum Austritt des Lichtes, der vierte zur eventuellen Zuführung eines Gases, das Loch von oben zum Einwerfen der Substanzen. Kayser und Runge 1) empfehlen, durch einen genäherten Magneten den Bogen zu zwingen, am Boden des Kreuzpunktes entlang zu brennen. — Diese Apparate sind namentlich sehr geeignet, um Absorptionserscheinungen, Umkehrung der Linien zu studiren, weil die Bohrung zum Austritt des Lichtes mit kühleren Dämpten gefüllt ist.

Zur Erzeugung leuchtender Dämpfe giebt es noch eine Methode, deren Wirkung indess bisher keineswegs ganz aufgeklärt ist: Die Benutzung des Inductionsfunkens. Wenn derselbe zwischen zwei Elektroden überspringt, so reisst er kleinste Theile los und verdampft sie, so dass der Funke das Spectrum der Elektrode zeigt; daneben tritt aber stets noch das Spectrum des Gases auf, in welchem die Elektroden sich befinden, in Luft erhält man also z. B. die Linien von O, N, H. Zur Untersuchung von Metallen stellt man einfach die Elektroden aus ihnen her. Für feste Salze ist ein Apparat von Friswell<sup>2</sup> brauchbar, bestehend aus einem kleinen Aluminiumbecher, in dessen Mitte ein Platindraht steckt; in den Becher wird das Salz fest eingedrückt, die vom Platindrath ausgehenden Funken verdampfen dann Salztheilchen. Einfacher aber ist es, die Salze in Lösung zu benutzen: man macht die Flüssigkeit zu einer Elektrode, und zwar zur negativen, stellt dicht über ihre Oberfläche die andere Elektrode aus Platin, Aluminium oder am besten Graphit. Für Flüssigkeiten ist der sogen. Fulgurator von Delachanal und Mermet<sup>3</sup>) sehr bequem.

Die Inductionsfunken sind das einzige Mittel, um Gase leuchtend zu machen. Man schliesst dieselben in die zuerst von Plücker angewandten Geissler'schen Röhren ein: in zugeschmolzene Glasröhren wird das Gas meist bei geringem Druck eingeführt; zwei eingeschmolzene Aluminiumdrähte bilden die Elektroden. Dabei wird (bei kleinem Gasdruck) der ganze Inhalt der Röhre leuchtend, desto stärker, je enger der Querschnitt der Röhre ist; man pflegt daher einen Theil der Röhre capillar zu machen. Noch grössere Helligkeit erzielt man, wenn man durch die Capillare der Länge nach durchsieht, was zuerst von Monkhoven<sup>4</sup>) benutzt wurde.

Die Inductionsfunken sind wesentlich verschieden, je nach Beschaffenheit des Inductoriums; sehr dünne und lange Drähte geben Elektrizität von hoher Spannung, kürzere dicke Drahtwindungen kleinere Spannung aber grössere Quantität. Die grösste Lichtstärke erhält man, wenn man ein dünndrathiges Inductorium benutzt, die Elektroden aber noch mit den Belegungen eines Sammelapparates verbindet; dabei verkürzen sich die Funken sehr wesentlich, werden aber gleichzeitig heller. In Geissler'schen Röhren ändert sich dabei mitunter das Spectrum; bei N z. B. erhält man ohne Lydener Batterie das Bandenspectrum, mit derselben das Linienspectrum.

Eine eigenthümliche, aber wie es scheint recht zweckmässige Benutzungsweise eines Funkens von niedriger Spannung empfiehlt AUER v. WELSBACH (Wien. Ber. 88, II. 1883).

Die Wirkung der Inductionsfunken beruht zum grossen Theil zweifellos auf der hohen Temperatur, welche durch den Widerstand der Funkenstrecke erzeugt

<sup>1)</sup> KAYSER und RUNGE, Abhandl. d. Berl. Akad. 1890.

<sup>2)</sup> LOCKYER, Phil. Trans. 163. 1873.

<sup>3)</sup> DELACHANAL und MERMET, Compt. rend. 81. 1875.

<sup>4)</sup> Monkhoven, Mondes. 1877.

wird. Daneben haben wir aber noch eine völlig davon verschiedene Wirkung der Elektrizität selbst anzunehmen. Dass diese existirt, ist zuerst von E. Wiedemann¹) nachgewiesen, welcher zeigte, dass in Geissler'schen Röhren die Gase bei ganz niedriger Temperatur leuchten können; Hasselberg²) bestätigte dies. Worin aber die Wirkung besteht, wissen wir nicht; vielfach wird eine elektrolytische Dissociation der Molekeln und eine stürmische Bewegung der Atome angenommen. Von verschiedenen Seiten (z. B. Liverng und Dewar, Ames) ist daher die Vermuthung ausgesprochen, dass der Inductionsfunke uns nicht das reine Spectrum der Substanz zeige, dass die Atome nicht nur die ihnen eigenen Schwingungen ausführen, sondern auch noch andere, erzwungene. Thatsache ist, dass die Funkenspectra im Allgemeinen viel compliciter sind, viel mehr Linien enthalten, als die Flammenspectra, und zwar gerade solche Linien, welche sich dem bisher erkannten gesetzmässigen Bau der Spectren nicht fügen. — Dass die Temperatur im Inductionsfunken sehr hoch werden kann, zeigte Wiedemann, welcher in Geissler'schen Röhren auf calorimetrischem Wege 87000° nachwies.

Die Herstellung der Gasspectra gehört zur schwierigsten Aufgabe der Spectroskopie. In den Geissler'schen Röhren zeigen sich immer Linien, welche nicht dem zu untersuchenden Gase angehören, trotz aller Sorgfalt der Herstellung. Lässt man ein Geissler'sches Rohr eine Zeit lang liegen, so zeigt es sehr häufig ein ganz anderes' Spectrum als vorher. Diese Erscheinungen erklären sich durch Adsorption an den Glaswänden und Absorption in den Elektroden. Zweckmässige Vorschriften zur Füllung von Röhren giebt Cornu und Deslandres').

#### b) Spectralapparate mit Prismen.

Wenn ein homocentrisches Bündel weissen Lichtes auf ein Prisma fällt und gebrochen wird, so wird es in seine Farben zerlegt, und das Licht jeder Wellenlänge bildet ein je nach der Farbe mehr oder weniger stark abgelenktes Strahlenbündel. Jedes dieser Bündel ist nach der Brechung noch homocentrisch, wenn es das Prisma unter dem Minimum der Ablenkung passirt hat, und nur dann liegen die virtuellen Centren aller Bündel in gleicher Entfernung vom Prisma.

— Setzen wir hinter das Prisma eine achromatische Linse, so wird jedes Bündel in einem Punkte vereinigt, wir erhalten ein Spectrum, in welchem die verschiedenen Farben neben einander liegen; um es vergrössert zu betrachten, benutzen wir eine Lupe, die mit der achromatischen Linse zu einem Fernrohre vereinigt wird.

An ein solches Spectrum werden nun die Antorderungen gestellt, dass es 1) möglichst lichtstark sein soll, 2) dass es möglichst scharf sei, d. h. dass noch Strahlen in ihm getrennt sind, die möglichst kleine Unterschiede der Wellenlänge haben.

Die Helligkeit eines continuirlichen Spectrums ist in erster Linie abhängig von der Dispersion, der Länge des Spectrums, und zwar ist es dieser umgekehrt proportional. Beim Linienspectrum ist dies weniger der Fall; die Helligkeit einer ∞ feinen Linie, welche einer einzigen Wellenlänge entspricht, wäre sogar ganz unabhängig von der Dispersion. In Wahrheit haben aber die Spectrallinien kaum absolut monochromatisches Licht, um so weniger, je mehr sie verbreitert sind, und in dem Fall gilt für sie das Gleiche, wie für continuirliche Spectra; aus diesem Grunde ist grosse Dispersion für unscharfe Linien, z. B. bei Beobachtung der Absorptionsspectren, sehr ungünstig.

<sup>1)</sup> E. WIEDEMANN, WIED. Ann. 6. 1879.

<sup>2)</sup> HASSELBERG, Mém. de l'ac. de St. Pétersb. (7) 27. 1879.

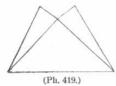
<sup>3)</sup> Cornu, d'Almeida Journ. de Physique (2) 5. 1886; Deslandres, Ann. de Chim. (6) 15. 1888.

Ein Lichtverlust entsteht weiter durch Absorption in der Substanz des Prismas; es sind daher möglichst durchsichtige Substanzen zu wählen. Endlich tritt ein Lichtverlust ein durch Reflexion an jeder Prismenfläche. Es ist daher zweckmässig, die Zahl der spiegelnden Flächen, d. h. der Prismen zu beschränken, und lieber wenig Prismen von grossem brechendem Winkel, als mehrere von kleinem zu nehmen; der Lichtverlust ist allerdings nicht proportional der Flächenzahl, da das Licht allmählich polarisirt und daher weniger reflektirt wird. -Sehr grosse brechende Winkel, ebenso stark dispergirende und daher auch stark brechende Substanz der Prismen führt aber andererseits, wenn man sich an das Minimum der Ablenkung bindet, den Nachtheil mit sich, dass der Einfallswinkel sehr gross wird, und mit demselben wächst die Menge des reflektirten Lichtes. PICKERING 1) findet, dass es am zweckmässigsten sei, den brechenden Winkel so zu wählen, dass das reflektirte Licht vollständig polarisirt ist, dieser Winkel beträgt z. B. für gewöhnliches Flintglas 64°. PICKERING giebt folgende Tabelle für die Menge des durchgelassenen Lichtes, wenn die des einfallenden gleich 1 gesetzt wird, das Licht unter dem Minimum der Ablenkung durchgeht, und die Absorption in den Prismen nicht berücksichtigt würde.

	Prismen	von	45°	:
--	---------	-----	-----	---

	A CONTRACTOR OF THE PARTY OF TH	
1 Prisma	2 Prismen	10 Prismen
0.916	0.841	0.461
0.862	0.799	0.391
0.859	0:745	0.324
Prismen	von 60°:	
0.895	0.811	0.509
0.853	0.748	0.491
0.801	0.681	0.505
	0·916 0·862 0·859 Prismen 0·895 0·853	0.916 0.841 0.862 0.799 0.859 0.745 Prismen von 60°: 0.895 0.811 0.853 0.748

Um Prismen von grossem brechenden Winkel benutzen zu können, ohne dass der Einfallswinkel zu gross wird, hat man nach dem Vorgange von RUTHER-



FURD zusammengesetzte Prismen construirt (Fig. 419), bei welchen an beide Flächen des eigentlich wirksamen Prismas zwei kleine Prismen in entgegengesetzter Stellung aus stärker brechendem, schwächer dispergirendem Glase gesetzt sind. Aehnliche Prismen sind z. B. von Thollon<sup>2</sup>) aus Schwefelkohlenstoff und Crownglas, von Wernicke<sup>3</sup>) aus Zimmtsäure-

Aethyläther und Crownglas, von Zenger aus verschiedenen Flüssigkeiten und Glassorten oder Krystallen gebaut worden. Durch passende Wahl der Winkel der seitlichen Prismen kann man das ganze Prisma natürlich auch geradsichtig machen.

Die Schärfe der Linien ist zunächst proportional der Breite des Spaltbildes. Nennen wir Einfalls- und Brechungswinkel an der ersten Prismenfläche e und b, an der zweiten  $\epsilon$  und  $\beta$ , den brechenden Winkel  $\gamma$ , den Brechungsexponenten n, so gelten die Gleichungen:

$$\sin e = n \sin b; \tag{1}$$

$$\sin \beta = n \sin e; \tag{2}$$

$$b + \varepsilon = \gamma. \tag{3}$$

<sup>1)</sup> PICKERING, Phil. Mag. (4) 36. 1868.

<sup>2)</sup> THOLLON, Compt. rend. 88. 1879.

<sup>3)</sup> WERNICKE, Zeitschr. f. Instr.-Kde. 1. 1881.

Sei der Spalt vom Prisma aus sichtbar unter der Breite de, so ist die Bildbreite  $d\beta$ . Nun ist nach (1), (2), (3), da n und  $\gamma$  constant sind:

$$\cos e de = n \cos b db;$$
  $\cos \beta d\beta = n \cos \varepsilon d\varepsilon;$   $db + d\varepsilon = 0,$ 

also

$$d\beta = -\frac{\cos e \cos \varepsilon}{\cos b \cos \beta} de. \tag{4}$$

Die Bildbreite ist also proportional der Spaltbreite; es wird daher der Spalt möglichst eng gemacht und in die Unendlichkeit verlegt, d. h. man lässt von ihm paralleles Licht auf das Prisma fallen, indem man ihn in den Brennpunkt einer achromatischen Linse setzt. So entsteht das Collimatorrohr. Für das Minimum der Ablenkung wird  $e=\beta$ ,  $b=\varepsilon$ , also  $d\beta=-de$ , die Bildbreite gleich der Spaltbreite.

Aber die Schärfe hängt nicht nur von der Bildbreite ab, sondern auch von der Dispersion: zwei scharfe Linien von kleiner Wellenlängendifferenz sollen möglichst weit getrennt werden. Die Schärfe oder das Auflösungsvermögen ist also bedingt durch den Quotienten der Dispersion durch die Breite. Wir können mit Thollon<sup>1</sup>) folgende Rechnung darüber ausführen:

Um die Dispersion zu finden, nehmen wir an, zwei Strahlen mit der Differenz der Brechungsexponenten dn falle unter dem Winkel e auf; dann erhalten wir die Differenz  $d\beta$  der Austrittswinkel aus den Gleichungen (1), (2), (3)

 $O=n\cos b\,db+\sin b\,db;$   $\cos \beta\,d\beta=n\cos \epsilon\,d\epsilon+\sin \epsilon\,dn;$   $db+d\epsilon=0;$  daraus folgt für die Dispersion

$$\partial \beta = \frac{\sin \gamma}{\cos \beta \cos b} \, dn \tag{5}$$

(es ist hier das runde  $\partial$  geschrieben, um dies  $\partial \beta$  von dem in Gleichung (4) zu unterscheiden). Die Schärfe ist nun gegeben durch:

$$\frac{\partial \beta}{\partial \beta} = -\frac{\sin \gamma}{\cos e \cos \varepsilon} \frac{dn}{de}.$$
 (6)

Setzen wir hier de=1, so können wir sagen, die Schärfe sei gegeben durch:  $S=\frac{\sin\gamma}{\cos e\cos s}\,dn$ , die Dispersion durch  $D=\frac{\sin\gamma}{\cos\beta\cos b}\,dn$ . Diese Ausdrücke hängen für gleiche Werthe von  $\gamma$  und dn vom Werthe  $\cos e\cos s$  und  $\cos\beta\cos b$  ab; diese Produkte aber ändern sich in entgegengesetztem Sinne zwischen denselben Grenzen, haben Maxima für nahezu  $s=n^2b$  und  $s=n^2s$ , sind gleich für das Minimum der Ablenkung. Thollon berechnet für ein Prisma von  $s=n^2b$ ,  $s=n^2b$ , folgende Tabelle:

$$e = 90^{\circ}$$
  $1.034$   $\infty$   
 $b = n^{2}\varepsilon$   $1.027$   $2.301$   
 $e = \beta$   $1.147$   $1.147$   
 $\varepsilon = n^{2}b$   $2.301$   $1.027$   
 $\beta = 90^{\circ}$   $\infty$   $1.034$ 

Man erkennt, dass die Schärfe am grössten bei streifend einfallendem Licht ist, bei abnehmendem Einfallswinkel abnimmt, während die Dispersion sich gerade umgekehrt verhält.

RAYLEIGH<sup>2</sup>) beweist den wichtigen Satz, dass die Schärfe des Spectrums, welches durch eine Anzahl Prismen erzeugt wird, nur abhängt von der Gesammtdicke derselben, d. h. der Länge ihrer Basen, aber nicht davon, ob diese Länge

<sup>1)</sup> THOLLON, Compt. rend. 92. 1881.

<sup>2)</sup> RAYLEIGH, Phil. Mag. (5) 9, pag. 269. 1879.

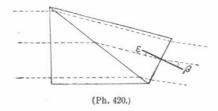
t durch viele scharfe Prismen oder durch wenige mit grossem Winkel hergestellt wird; zur Trennung zweier Linien von der Wellenlänge  $\lambda$ , und  $\lambda + d\lambda$ , dem Unterschied der Brechungsexponenten dn, muss  $t > \frac{\lambda}{dn}$  sein. Zur Trennung der D-Linien durch ein Prisma vom Brechungsexponenten 1.65 muss z. B. die Basis 1.02 cm lang sein.

Von Interesse ist der Vergleich des Trennungsvermögens durch Prismen und Gitter. Wie wir später finden werden, ist für letztere  $\frac{\lambda}{d\lambda} = \frac{1}{mn}$ , wo m die Ordnung des benutzten Spectrums, n die Zahl der Gitterfurchen bedeutet. Die grössten Rowland'schen Gitter haben 110000 Furchen, im Spectrum erster Ordnung können sie daher noch Linien trennen, deren Unterschied  $\frac{1}{110000}$  der Wellenlänge beträgt, d. h. in der Gegend der D-Linien werden zwei Linien getrennt, deren Wellenlänge um 005 Angström'sche Einheiten verschieden ist.

Nach obigem wäre dazu ein Prismenapparat nöthig, bei welchem die Summe der Prismenbasen 126 cm betrüge. Dies zeigt die gewaltige Ueberlegenheit der Gitter. Aber das Verhältniss ändert sich, sobald wir zu viel kleinerem λ gehen.

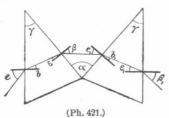
Nach der Cauchy'schen Dispersionsformel können wir setzen:  $dn=\frac{d\lambda}{\lambda^3}$ , also ist für Prismen:  $\frac{\lambda}{d\lambda}=\frac{t}{\lambda^3}$ , d. h. bei Prismen ist das Trennungsvermögen umgekehrt proportional der dritten Potenz der Wellenlänge, während es für Gitter constant ist. Wenn daher für  $\lambda=6000$  die Prismenlänge 126 cm betragen müsste, braucht sie bei  $\lambda=2000$  nur  $\frac{1}{27}$ , also etwa 4 cm zu betragen, um dasselbe zu leisten wie Rowland'sche Gitter, und bei der neuerdings von Schumann erreichten Wellenlänge  $\lambda=1000$  würde gar ein Prisma von 0.6 cm Basis genügen.

Wir sahen, dass das virtuelle Bild des Spaltes bei der Brechung durch ein Prisma nur dann in der wirklichen Entfernung vom Prisma liegt, wenn das Licht



unter dem Minimum der Ablenkung hindurchgeht; andernfalls liegt das Bild näher oder weiter vom Prisma, d. h. letzteres wirkt vergrössernd oder verkleinernd. So kann Christie<sup>1</sup>) jedes nicht unter dem Minimum vom Licht durchsetzte Prisma als Combination aus Prisma und Cylinderlinse betrachten, und diese Eigenschaft nutzbar

machen. Christie benutzt namentlich zusammengesetzte Prismen von der Form Fig. 420; er nennt sie »Halbprismen«, weil man sie als die Hälfte eines compensirten Prismas betrachten kann. Das Licht fällt dabei auf die erste Fläche



(welche die gedachte Schnittfläche ist) senkrecht auf oder verlässt sie senkrecht, und die Vergrösserung oder Verkleinerung ist, wie Christie

zeigt, 
$$=\frac{\cos\beta}{\cos\varepsilon}$$
.

Eigenthümlich in Bezug auf die Art der Dispersion sind die von Thollon<sup>2</sup>) benutzten »Prismenpaare«. Zwei Prismen von gleichem brechenden

Winkel  $\gamma$  sind gegeneinander geneigt um den Winkel  $\alpha$ . Dann ist  $\alpha = \beta + e$  (Fig. 421);

<sup>1)</sup> CHRISTIE, Proc. Roy. Soc. 26. 1877.

<sup>2)</sup> THOLLON, Compt. rend. 86. 1878.

die ganze Ablenkung des Strahles ist  $e+\beta_1+\alpha-2\gamma$ . Steht der Strahl senkrecht zur Halbirungslinie des Winkels  $\alpha$ , so ist die Ablenkung ein Minimum,  $\beta=e_1$ ,  $\ell=\beta_1$ ,  $b=\epsilon_1$ ,  $\epsilon=b_1$ . Die Dispersion durch das Prismenpaar ist doppelt so gross, wie durch ein Prisma, also

 $d\beta_1 = \frac{2\sin\gamma}{\cos\beta_1\,\cos\,b_1}\,dn$ 

[nach pag. 399, Gleichung (5)]. Aendert man den Winkel  $\alpha$ , so kann man erreichen, dass e und  $\beta$  gleich  $0^{\circ}$  werden, dann wird

$$d\beta_1 = \frac{2\sin\gamma}{\cos b} \, dn.$$

Dann ist aber  $b_1 = \gamma$ , also

$$\frac{d\beta_1}{dn} = 2 \tan g \gamma.$$

Die rechte Seite ist also constant, die Dispersion ändert sich nicht mit der Wellenlänge.

Für alle Prismen ist noch zu erwähnen, dass das Bild des Spaltes, also die Spectrallinien, nicht eine gerade Linie ist, sondern eine gekrümmte, deren concave Seite nach violett gekehrt ist. Dies ist eine Wirkung der nicht im Hauptschnitt des Prisma verlaufenden Strahlen<sup>1</sup>).

Ueber den Aufbau der Spectralapparate mit Prismen müssen kurze Notizen genügen, da die Formen ausserordentlich variirt sind, die Prinzipien im Wesentlichen aber stets dieselben bleiben. Die Apparate bestehen zunächst stets aus dem Collimatorrohr, welches den Spalt ins Unendliche verlegt; dann folgt ein oder mehrere Prismen, endlich das Ablesefernrohr. Ist nur ein Prisma vorhanden, so kann dasselbe fest gegen das Collimatorrohr aufgestellt sein, so dass Strahlen von mittlerer Wellenlänge unter dem Minimum der Ablenkung durchgehen. Das Fernrohr ist drehbar an einem Theilkreis. Sind dagegen mehrere Prismen vorhanden, so muss, wenn man von einer Wellenlänge zu einer anderen übergeht, jedes Prisma einzeln auf das Minimum eingestellt werden. Dazu muss jedes Prisma gedreht werden, gleichzeitig aber auch verschoben werden in einer Richtung, welche durch die brechende Kante und die Mitte der Basis des Prismas geht; in jeder Stellung müssen die Basen der Prismen Tangenten an einem Kreise sein, dessen Mittelpunkt und dessen Radius aber von einer Wellenlänge zur andern variirt. Diese Bedingungen sind z. B. von H. Krüss?) ausführlich besprochen worden. Während Kirchhoff diese mühsame Einstellung für jedes Prisma mit der Hand vornahm, hat man später automatische Spectrometer hergestellt, bei welchen die Drehung des Fernrohres gleichzeitig die Prismen verstellt, so dass sie für die ins Fernrohr gelangenden Strahlen stets unter dem Minimum aufgestellt sind. Den ersten derartigen Apparat construirte LITTROW3), ihm folgte Browning 4), Schmidt und Haensch 5), Grubb 6), Thollon 7) und andere. Alle diese Apparate sind recht bequem, um ein Spectrum unter grosser Dispersion zu betrachten, für Messungen sind sie aber weniger geeignet, weil der Mechanismus für Verstellung der Prismen selten so sicher functionirt, dass man bei gleicher

<sup>1)</sup> CRQVA, Ann. de Chim. 22. 1881.

<sup>2)</sup> H. Krüss, Zeitschr. f. Instr.-Kde. 5. 1885.

<sup>3)</sup> LITTROW, Wien. Ber. 47. 1862.

<sup>4)</sup> Browning, Monthly. Not. Astr. Soc. 30, pag. 198 u. 378. 1879.

<sup>5)</sup> LÖWENHERZ, Ber. über d. wiss. Instr. auf d. Berl. Gewerbe-Ausstellung 1879.

<sup>6)</sup> GRUBB, Monthly Not. 30. 1879.

<sup>7)</sup> THOLLON, Almeida Journ. de Physique 7. 1878.

Einstellung des Fernrohres auch dieselbe Wellenlänge auf dem Fadenkreuz hätte. In dieser Beziehung ist folgende Einrichtung besser, deren Prinzip auch durch Littrow eingeführt wurde: nachdem die Strahlen durch die ganze Prismenkette gegangen sind, fallen sie auf ein rechtwinkliges, total reflektirendes Prisma, dessen Kante horizontal liegt, so dass sie nach zweimaliger totaler Reflexion in ihrer eigenen Richtung, aber in anderer Ebene zurücklaufen und wieder durch die Prismen gehen, z. B. durch deren untere Hälfte. Sie treten aus dem ersten Prisma in Richtung der Collimatoraxe, aber unter derselben, aus, werden durch ein Reflexionsprisma um 90° gedreht und gelangen so ins Fernrohr. Bei dieser Einrichtung können Collimator und Fernrohr fest aufgestellt werden, nur die Prismenkette wird verschoben, um verschiedene Wellenlängen im Gesichtsfeld zu erhalten. Diese Verschiebung lässt sich mikrometrisch ausführen und so die Wellenlänge bestimmen. Die Idee, durch Rückkehr der Strahlen die Dispersion zu verdoppeln, ist sogar noch weiter geführt worden, so dass die Strahlen die Prismen vier Mal durchlaufen.

Es wären schliesslich noch die geradsichtigen Spectroskope zu erwähnen. Für manche Fälle ist es bequem oder nöthig, z. B. bei sich bewegenden Lichtquellen, wie Blitz, Sternschnuppen, das Spectroskop schnell auf die Lichtquelle richten zu können, was nur möglich ist, wenn die Strahlen nicht aus ihrer Richtung abgelenkt werden. Durch umgekehrte Benutzung des Prinzips, welches zur Achromatisirung führt, lässt sich das erreichen, worauf zuerst Amici aufmerksam machte. Ueblich sind Combinationen von 3,5 oder 7 Prismen aus Crown- und Flintglas, die abwechseln und einen festen Prismenkörper bilden. Noch zweckmässiger sind Combinationen mit Flüssigkeiten, wie sie z. B. von Thollon¹), Zenger²), Wernicke³) berechnet wurden. — Auch durch totale Reflexion kann man das Licht in seine ursprüngliche Richtung zurückführen, und es sind viele Vorrichtungen dazu angegeben⁴); sie haben sich aber kaum in der Praxis eingebürgert. — Für kleine Taschenapparate wird das Collimatorrohr fortgelassen; hinter dem Spalt folgt eine Linse, welche dessen Bild in der Augenöffnung entwirft, und zwischen diese und die Linse ist der Prismenkörper eingeschaltet.

Zur Messung der Spectren befindet sich im Ocular des Fernrohres ein Fadenkreuz oder besser ein Fadenmikrometer, um Abstände gleichzeitig gesehener Linien zu messen. Bei lichtschwachen Spectren tritt die Schwierigkeit ein, dass man die Fäden nicht mehr sieht. Man kann dann eine dickere Spitze an Stelle des Fadenkreuzes setzen, oder man kann durch eine seitliche Oeffnung dasselbe schwach beleuchten. Es sind noch zahlreiche Hilfsmittel empfohlen, z. B. eine feine phosphorescirende Linie, ein Glasfaden u. s. w. Sie haben sich aber in der Praxis wenig eingebürgert. Sehr häufig hat man zwei Spectren zu vergleichen, theils um Identität zweier Linien festzustellen, theils um Wellenlängen durch andere bekannte zu ermitteln. Für solche Zwecke hat Kirchhoff das Vergleichsprisma eingeführt: vor einer Hälfte des Spaltes befindet sich ein kleines rechtwinkliges Prisma, welches durch totale Reflexion die Strahlen einer seitlich stehenden Lichtquelle auf die eine Spalthälfte wirft; man erhält so zwei sich berührende Spectren über einander.

<sup>&</sup>lt;sup>1)</sup> Thollon, Compt. rend. 86. 1878; D'Almeida Journ. de Physique 8. 1879; Compt. rend. 89. 1880.

<sup>2)</sup> ZENGER, Compt. rend. 92. 1881.

<sup>3)</sup> WERNICKE, Zeitschr. f. Instr.-Kde. 1. 1881.

<sup>4)</sup> Siehe KAYSER, Lehrbuch der Spectralanalyse, pag. 55; LIVEING und DEWAR, Proc. Roy. Soc. 41. 1886.

Zur Beobachtung des ultravioletten Theils der Spectra muss alles Glas vermieden werden, und Linsen und Prismen aus Quarz oder aus Quarz und Flussspath hergestellt werden. Zur Sichtbarmachung der Linien schiebt man im Ocular eine fluorescirende Schicht ein; Soret hat solche fluorescirende Oculare zuerst construirt.

Für genaue Wellenlängenmessung hat in neuerer Zeit die Photographie die Ocularbeobachtung mit Recht fast ganz verdrängt, weil sie bei weit geringerer Mühe viel grössere Genauigkeit giebt. Man ersetzt dazu einfach das Fernrohr durch eine auf Unendlich eingestellte Camera. Man photographirt über oder unter das zu untersuchende Spectrum ein bekanntes Spectrum, z. B. das der Sonne oder des Eisens; oder besser lässt man in dem zu untersuchenden Spectrum einige Eisenlinien entstehen, aus deren bekannter Wellenlänge man leicht den Maassstab für jede Stelle der Platte ermitteln kann. Indessen ist für Photographie das Rowland'sche Concavgitter allen Apparaten mit Prismen so sehr überlegen, dass man es ganz allein verwenden sollte.

#### c) Diffractionsgitter.

Die Beugung des Lichtes ist zuerst von Fraunhofer zur Erzeugung von Spectren benutzt worden; er stellte Gitter durch parallel gespannte Drähte her, dann überzog er Glasplatten mit Russ oder Silber, und zog mit der Theilmaschine durchsichtige Linien hinein; endlich zog man in ungedeckte Glasplatten Furchen mit dem Diamant, und lange Zeit waren die von NOBERT in Barth so hergestellten Gitter, bei welchen bis zu 400 Furchen pro Millimeter gezogen waren, weit berühmt. Seit etwa 20 Jahren begann man die Gitter bei Reflexion zu benutzen, indem man sie versilberte; endlich wurde die Theilung direkt auf Spiegelmetall angebracht. Für die Vollkommenheit der Gitter kommt es natürlich auf constanten Abstand zwischen allen Furchen an, d. h. die Schraube, welche den Theildiamant führt, muss von höchster Vollkommenheit sein, damit gleicher Drehung derselben gleiche Verschiebung des Diamants entspricht. RUTHERFURD baute eine solche recht vollkommene Maschine, welche bis zu 700 Linien pro Millimeter zog, allerdings aber starke periodische Fehler zeigte. Dann construirte Professor Rowland in Baltimore 2) zwei Maschinen, die das Voilkommenste leisten, was bisher erreicht ist. Die erste Theilmaschine zieht bis zu 1700 Linien pro Millimeter, die zweite, welche noch fehlerfreier ist, zieht 10000 oder 20000 Linien pro inch.

Die Theilung grosser Gitter, welche etwa 110000 Furchen enthalten, erfordert eine Zeit von 3 bis 4 Tagen und Nächten. In dieser ganzen Zeit darf sich die Temperatur nicht merkbar ändern, weil sonst in Folge der Wärmeausdehnung der Abstand der Furchen ein anderer würde. Die Theilmaschine ist daher in einem unterirdischen Raum aufgestellt, der während der Theilung nicht betreten wird, und sie wird von einem ausserhalb stehenden Motor in Bewegung gesetzt.

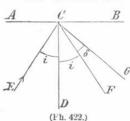
Die besprochenen Gitter waren alle auf ebener Fläche hergestellt, zu ihrer Benutzung brauchte man Collimator und Fernrohr, also Linsen, gerade wie bei den Prismen. Es war ein ungemein erfolgreicher Gedanke von Rowland, die Theilung auf einem Concavspiegel anzubringen. Hier vereinigt sich die Gitterwirkung mit der Fähigkeit der Hohlspiegel, Bilder zu entwerfen, so dass bei der Benutzung der Concavgitter alle Linsen überflüssig werden, und dadurch alle

<sup>1)</sup> Soret, Pogg. Ann. 152; Pogg. Ann. Jubelbd. 1874; Liveing, Proc. Roy. Instit. 10. 1883.

<sup>2)</sup> ROWLAND, Phil. Mag. (5) 13. 1882.

Uebelstände derselben, nämlich Absorption, chromatische und namentlich sphärische Aberration, fortfallen.

erration, fortfallen. Die Theorie der ebenen Gitter ist vielfach<sup>1</sup>) behandelt. Fällt paralleles



Licht EC auf ein Gitter AB unter dem Incidenzwinkel i (Fig. 422), so wird das direkt reflektirte Licht CF den Reflexionswinkel i besitzen. Beobachten wir einen Strahl CG, der mit dem direkt reflektirten den Winkel  $\delta$  bildet, so ist die Wellenlänge desselben

$$\lambda = -\frac{e}{m} [\sin(i+\delta) - \sin i]. \tag{1}$$

Hier bedeutet e die Gitterconstante, d. h. die Grösse des Abstandes zweier benachbarter Linienmitten, oder die Breite von Linie und Zwischenraum; m bedeutet die Ordnung des beobachteten Spectrums. Für die Formel ist zu beachten, dass  $\delta$  und m positiv zu nehmen sind, wenn der Strahl CG auf der anderen Seite des direkt reflektirten Strahles CF liegt, als der einfallende Strahl EC, sonst aber negativ. Für Messungen benutzt man meistens senkrechte Incidenz; dann ist i = 0, und (1) wird:

$$\lambda = -\frac{e}{m} \sin \delta, \tag{2}$$

d. h. die Wellenlänge verschiedener gebeugter Strahlen ist proportional dem sin des Beugungswinkels. Für die Messung wird daher das Gitter auf das Tischchen des Spectrometers gesetzt, das Licht fällt durch das Collimatorrohr als paralleles Bündel senkrecht auf das Gitter; das Fernrohr wird gedreht um den Winkel  $\delta$ , dessen sin die Wellenlänge des mit dem Fadenkreuz zusammenfallenden Lichtes proportional ist. Es handelt sich dann zur Bestimmung der Wellenlänge nur noch um die Kenntniss der Gitterconstante. Diese Kenntniss verschafft man sich gewöhnlich auf folgende Weise: Aus (2) folgt  $e = \frac{m\lambda}{\sin \delta}$ . Man bestimmt  $\delta$ 

für einige Linien von bekannter Wellenlänge im Spectrum 1., 2. Ordnung; daraus ist dann e leicht zu berechnen. Gewöhnlich nimmt man die gelben Linien des Natriumspectrums, die D-Linien.

Es ist aber nicht nöthig, normale Incidenz des Lichtes zu benutzen. Gleichung (1) lässt sich umformen zu

$$\lambda = \frac{2e}{m}\sin\frac{\delta}{2}\cos\left(i + \frac{\delta}{2}\right). \tag{3}$$

dies zeigt, dass ein Minimum der Ablenkung auch bei Gittern existirt, wenn nämlich  $i=-\delta_2$  ist, also

 $\lambda = \frac{2e}{m} \sin \frac{\delta}{2}.$ 

Auch diese Gleichung ist zur Messung zu gebrauchen, freilich nur bei durchsichtigen Gittern, bei welchen man auf das Minimum der Ablenkung in ganz derselben Weise einstellen kann, wie bei Prismen.

Für Reflexionsgitter hat man noch eine dritte Methode, welche ganz besonders empfehlenswerth ist, man lässt Collimator und Fernrohr unter beliebigem constanten Winkel und dreht das Gitter, dessen Drehungswinkel α heisse; dann wandern das direkt reflektirte Bild und die verschiedenen Spectren am Faden-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Siehe unter Anderem: Verdet, Wellentheorie des Lichts, deutsch von Exner, § 78 bis 80; Rayleigh, Phil. Mag. (4) 47. 1874; Rayleigh, Encyclopädia Brit. Artikel: Wave Theory of Light.

kreuz vorbei, und man hat zur Bestimmung der Wellenlänge einer Spectrallinie folgende Gleichung: stehen Collimator und Fernrohr fest, so ist  $2i + \delta$  constant, also auch  $\cos\left(i + \delta\,\frac{\delta}{2}\right)$ ; folglich wird Gleichung (3):

$$\lambda = \frac{2e}{m} k \sin \frac{\delta}{2};$$

nun ist aber  $\frac{\delta}{2} = \alpha$ , denn nach dem Reflexionsgesetz dreht sich ein reflektirter Strahl doppelt so stark, wie der Spiegel; daher gilt hier die Gleichung:  $\lambda = C \sin \alpha$ , (4)

wo C wieder leicht zu bestimmen ist durch Einstellung auf eine Linie von bekannter Wellenlänge, z. B. die Natriumlinien.

Wir haben nun wieder die Helligkeit, Dispersion und Schärfe der Gitterspectren zu untersuchen. Was die Helligkeit betrift, so zeigt die Theorie, dass sie von der Ordnung des benutzten Spectrums abhängt, und zwar der dritten Potenz der Ordnungszahl umgekehrt proportional ist. In der Praxis zeigt sich dies Gesetz indess gar nicht erfüllt; die Gestalt der Diamantstriche ist allein maassgebend, und bei den meisten Gittern sind einzelne Spectren einer Seite ganz besonders lichtstark; so kann es kommen, dass das Spectrum z. B dritter Ordnung auf einer Seite alle übrigen überwiegt, wie umgekehrt ein Spectrum so lichtschwach werden kann, dass es überhaupt unsichtbar ist. Auch können einzelne Theile einiger Spectren viel schwächer sein, als andere 1). Die Helligkeit hängt weiter ab von der Menge des einfallenden Lichtes, also von der Breite der getheilten Fläche oder der Oeffnung von Collimator und Fernrohr; endlich ist auch das Verhältniss von Strichbreite und Zwischenraumbreite von Einfluss, aber praktisch in unbekannter Weise.

Gehen wir zur Dispersion über, so ist dieselbe gegeben durch das Verhältniss der Winkeländerung zu der entsprechenden Aenderung der Wellenlänge, also durch  $\frac{d\delta}{d\lambda}$ , dies ist nach Gleichung (1)

$$\frac{d\delta}{d\lambda} = \frac{m}{e} \frac{1}{\cos(i+\delta)}.$$
 (5)

Für ein und dasselbe Gitter, für constantes e, ist daher die Dispersion proportional zu m, der Ordnungszahl, d. h. das Spectrum 2., 3. Ordnung ist 2, 3 . . . Mal so lang als das 1. Ordnung. Ferner ist die Dispersion umgekehrt proportional zu  $\cos{(i+\delta)}$ , zum  $\cos{(i+\delta)}$ , d. h. steht das Fernrohr normal zum Gitter, so ist der  $\cos{(i+\delta)}$ , die Dispersion ist am kleinsten; sie wächst, je mehr man nach der einen oder andern Seite das Fernrohr von dieser Stellung entfernt. Wir haben also bei Normalstellung des Fernrohrs einen Wendepunkt der Dispersionscurve, die Dispersion bleibt daher hier für eine grössere Strecke am constantesten, was für viele Messungen sehr zweckmässig zu beachten ist. Gleichung (5) zeigt ferner, dass die Dispersion umgekehrt proportional zu e, dem Abstand zweier Gitterstriche ist, oder proportional zur Zähl der Linien, welche pro Millimeter gezogen sind. Daher rührt das Bestreben, die Striche möglichst eng zu ziehen, und die Ueberlegenheit der neueren Gitter über die älteren.

Es bleibt noch die Schärfe oder Reinheit des Spectrums zu betrachten; dieselbe ist bedingt durch die Genauigkeit des gleichen Abstandes der Gitter-

<sup>1)</sup> Vergl. dazu die Abhandlung von ROWLAND: Gratings in theory and practice. Astronomy and Astrophysics 12, pag. 129-149. 1893.

striche, die Ordnung des benutzten Spectrums und die Zahl der benutzten Gitterlinien.

Nehmen wir der Einfachheit halber die Formel (2) für senkrechte Incidenz. Hätten wir ein Gitter, bei welchem die erste Hälfte 1000, die zweite 1001 Linien auf gleicher Strecke enthielte, und würde von der zweiten Hälfte unter einem Winkel  $\delta$  eine Wellenlänge  $\lambda$  abgelenkt, so würde die erste Hälfte dorthin die Wellenlänge  $\lambda$   $(1+\frac{1}{1000})$  ablenken, denn nach (2) wäre

$$\sin \delta = \frac{m}{e} \lambda = \frac{m \lambda (1 + \frac{1}{1000})}{\frac{1}{1000}} = \frac{m \lambda}{\frac{1}{1001}}$$

Zwei Spectrallinien, deren Wellenlänge A um  $\frac{1}{1000}$  ihres Werthes verschieden ist, würden also nicht getrennt werden. Das Gleiche wäre selbstverständlich der Fall, wenn die verschiedene Entfernung der Striche nicht auf beide Hälften des Gitters vertheilt ist, sondern die Abstände bald 1 1000 bald 1 1001 betragen. Es ergiebt sich daraus, dass bei einem Gitter, welches zwei um 1000 ihres Werthes verschiedene Linien trennen soll, der Linienabstand im Allgemeinen ebenfalls bis auf 1000 seiner Grösse constant sein muss. Bei genauen Bestimmungen verlangt man Linien zu trennen, die nur um 100000 ihres Werthes entfernt sind; haben wir daher ein Gitter von 500 Linien pro Millimeter, so müssen dieselben auf 0.00000002 mm constanten Abstand haben. Es scheint kaum begreiflich, wie diese Forderung in so vorzüglicher Weise durch die besten Gitter, z. B. die Rowland'schen, erfüllt wird. Bei schlechteren Gittern ist sie freilich auch oft genug nicht erfüllt; das giebt zu eigentümlichen Fehlern Veranlassung: hat nämlich die Mehrzahl der Striche gleichen Abstand, eine gewisse Anzahl aber einen anderen, so erzeugen die ersteren eine Reihe von Spectren, die letzteren eine schwächere zweite Reihe, die anders abgelenkt und dispergirt ist. Man sieht daher ausser den eigentlichen Linien noch schwächere Bilder an anderen Stellen.

Lassen sich im Gitter 2, 3 oder mehr Gruppen mit verschiedenem Abstand bilden, so erhält man 1, 2 oder mehr Bilder jeder Linie. Sind endlich gar nicht



solche Gruppen zu bilden, sondern finden allmähliche Aenderungen des Abstandes statt, so erzeugt das Gitter ganz unscharfe Linien und ist unbrauchbar. Findet diese Aenderung aber gesetzmässig nach einer linearen Gleichung statt, so kann das Gitter ganz gute Bilder geben, wirkt aber gleichzeitig als Sammel- oder Zerstreuungslinse. Hat die Theil-Schraube einen periodischen Fehler, so entstehen sogen. Geister, d. h. die

starken Linien sind begleitet von schwächeren, die in gleichen Abständen zu beiden Seiten der eigentlichen Linie liegen 1).

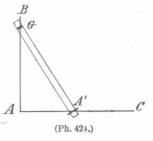
Sei ferner in Fig. 423 AB ein Gitter von n Linien, deren Abstand l sei, so dass die Gitterbreite gleich nl. Falle in die Richtung BD das Lichtmaximum für die Wellenlänge  $\lambda$  in der mten Ordnung, dann ist die Projection von AB auf BD, also  $BF = mn\lambda$ . Fällt in die Richtung BE das nächste Minimum, so ist die Projection des Gitters auf diese Richtung:  $BG = (mn+1)\lambda$ . Fällt in diese Richtung BE das mte Maximum der Wellenlänge  $\lambda + d\lambda$ , so sind diese beiden Wellenlängen vollkommen scharf getrennt; das ist also der Fall, wenn  $(mn+1)\lambda = mn(\lambda + d\lambda)$ ; daraus folgt  $\frac{d\lambda}{\lambda} = \frac{1}{mn}$ , d. h. der Bruchtheil  $d\lambda$  der Wellenlänge, um welche zwei Spectrallinien verschieden sein können, wenn sie noch getrennt

Ueber Fehler der Gitter siehe QUINCKE, POGG. Ann. 146. 1872; CORNU, Compt. rend. 80. 1875; PEIRCE, Americ. Journ. Math. 2. 1879.

werden sollen, ist umgekehrt proportional zu mn, der Ordnungszahl des Spectrums und der Zahl der Gitterstriche. Um z. B. zwei Linien, deren Wellenlänge sich um  $\frac{1}{1000}$  unterscheidet, zu trennen, wird ein Gitter mit 1000 Linien in der ersten Ordnung ausreichen, eines von 500 Linien erst in der zweiten Ordnung. Die grossen Rowland'schen Gitter mit 110000 Furchen werden danach in der ersten Ordnung in der Gegend der D-Linien noch zwei Linien trennen, die nur um 0.05 A. E. entfernt sind.

Für die Aufstellung der Concavgitter hat Rowland folgende Vorschrift gegeben, deren Gründe aus der gleich zu besprechenden Theorie erhellen werden:

zwei Schienen AB und AC (Fig. 424) von der Länge des Krümmungsradius  $\rho$  des Gitters werden unter rechtem Winkel horizontal aufgestellt. Auf ihnen rollen zwei kleine Wagen, welche nach oben Zapfen tragen. Auf letzteren ruht ein Balken GA' von der Länge  $\rho$ , der wegen der Wagen und Zapfen in jede beliebige Lage geschoben werden kann, und stets die Hypothenuse eines rechtwinkligen Dreiecks AGA' bildet. In G wird das Gitter aufgestellt, so dass seine getheilte



Fläche genau über der Mitte das Zapfens, sein Krümmungsmittelpunkt in A' liegt. In A' befindet sich das Fadenkreuz eines Oculars, oder eine photographische Platte. Das Gitter ist an einem Halter befestigt, so dass man es um eine verticale und um eine horizontale Axe drehen kann. Der Spalt befindet sich in A; er lässt sich parallel AC, parallel AB verschieben, vertical heben und senken, und in seiner eigenen Ebene drehen, so dass er genau parallel den vertical gestellten Furchen des Gitters justirt werden kann.

Diese Vorrichtung bewirkt, dass Spalt, Gitter und Platte stets auf einem Kreise mit dem Radius  $\frac{\rho}{2}$  liegen. Verschiebt man den Balken, so dass A' sich von A nach C bewegt, so hat man auf der Platte A' stets ein normales, scharfes Spectrum, und zwar zunächst bei A die kleinen Wellenlängen erster Ordnung, dann die grösseren, dann folgen die kleinen Wellenlängen zweiter Ordnung u. s. w.

Durch Benutzung dieser Einrichtung und Verwendung der Photographie hat man in den letzten Jahren mit Leichtigkeit eine ungeahnte Genauigkeit in der Wellenlängenbestimmung erreicht. Keine andere Methode leistet annähernd so viel, wie die Photographie mit Rowland's Concavgitter.

Die Theorie des Concavgitters ist von Rowland<sup>1</sup>), von Glazebrook<sup>2</sup>), von Mascart<sup>3</sup>) angenähert behandelt worden, die Fehler bei der Einstellung von Ames<sup>4</sup>). Eine sehr vollständige, bisher nicht publicirte Behandlung hat das Gitter dann durch Runge gefunden, dessen Betrachtungen ich im Folgenden gekürzt wiedergeben will.

Von einem Punkte A gehen Lichtstrahlen aus; sie werden reflektirt von einer Fläche, deren einen Punkt wir P nennen; wir untersuchen die Lichtbewegung, welche in einem anderen Punkte A' des Raumes hervorgerufen wird. Dieselbe ist offenbar ein Maximum, wenn die reflektirende Fläche so gestaltet ist, dass für alle Punkte derselben AP + PA' den gleichen Werth hat, weil dann

<sup>1)</sup> ROWLAND, Americ. Journ. (3) 26. 1883.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) GLAZEBROOK, Phil. Mag. (5) 16. 1883.

<sup>3)</sup> MASCART, D'ALMEIDA, Journ, de Phys. (2) 2. 1883.

<sup>4)</sup> AMES, Phil. Mag. (5) 27. 1889.

alle Strahlen in A' mit der gleichen Phase anlangen. Die Fläche muss dazu ein Rotations-Ellipsoid sein, dessen Brennpunkte A und A' sind.

Denken wir uns nun eine bestimmte Wellenlänge  $\lambda$ , und alle Rotationsellipsoide construirt, für welche AP+PA' ein Vielfaches von  $\frac{\lambda}{2}$  ist; das reflektirende Flächenstück durchsetze die Schaar von Ellipsoiden, so wird es in eine grosse Zahl schmaler Zonen zerschnitten, von welchen das Licht mit abwechselnd entgegengesetzten Phasen nach A' gelangt. Ist der Krümmungsradius des Flächenstücks und die Abstände von A und A' von der reflektirenden Fläche gross gegen  $\lambda$ , so haben benachbarte Zonen nahe die gleiche Ausdehnung, bringen in A' die gleiche Intensität hervor, und vernichten sich daher vollständig. Wenn wir aber auf dem von zwei benachbarten Zonen gebildeten Gebiet eine Furche ziehen, so heben beide Zonen ihre Wirkung in A' im Allgemeinen nicht mehr auf, und wenn auf jedem Zonenpaar eine analoge Furche gezogen ist, d. h. eine solche, welche das Uebrigbleiben von Licht von gleicher Phase bedingt, so werden alle Paare eine gewisse Intensität in A' erzeugen.

Es ist klar, dass auch Licht von der Wellenlänge  $\frac{\lambda}{2}$ ,  $\frac{\lambda}{3}$ ,  $\frac{\lambda}{4}$ , .... in A' eine gewisse Intensität erzeugt: die bisher betrachteten Zonen zerfallen dann in 2, 3, 4, u. s. w., also auf je 4, 6, 8 solcher Zonen kommt eine Furche, welche durch die Veränderung der Phase die vollständige Aufhebung dieser Zonen verhindert. Alle andern Wellenlängen dagegen geben, wie sich zeigen lässt, keine merkliche Intensität in A'.

Es soll nun untersucht werden, wie eine Kugelfläche gefurcht werden muss. Sie möge die YZ-Ebene im Coordinatenanfangspunkt berühren,  $\rho$  sei ihr Radius, also  $x^2+y^2+z^2-2$   $\rho x=0$  ihre Gleichung. Die Punkte A und A' sollen in der XY-Ebene liegen, die Coordinaten a, b und a', b' haben. Ist dann F wieder ein Punkt der reflektirenden Fläche in der Nähe des Coordinatenantangspunktes, so ist

$$AP^2 = (x-a)^2 + (y-b)^2 + z^2 = r^2 - 2ax - 2by + x^2 + y^2 + z^2,$$

wenn  $a^2 + b^2 = r^2$  gesetzt ist. Nehmen wir y und z klein, berücksichtigen, dass x für die Kugelfläche von zweiter Ordnung gegen y und z ist, so folgt

$$AP^2 = r - \frac{b}{r}y,$$

und ebenso

$$A'P = r' - \frac{b'}{r'}y$$
, wo  $(r')^2 = (a')^2 + (b')^2$ .

Die Doppelzonen, in denen je eine Furche liegen soll, werden also von den Flächen begrenzt, für welche AP + PA' ein Vielfaches der Wellenlänge ist, also

$$r + r' - \left(\frac{b}{r} + \frac{b'}{r'}\right) y = n \lambda.$$

Ist +e die Zu- oder Abnahme von y von der nten Furche zur (n+1)ten, so muss also  $\left(\frac{b}{r} + \frac{b'}{r'}\right)e = \lambda$  sein, d. h. die Furchen liegen in äquidistanten, der

XZ-Ebene parallelen Ebenen, in Abständen 
$$e = \lambda \left(\frac{b}{r} + \frac{b'}{r'}\right)^{-1}$$
.

Dies gilt nur, wenn y und z sehr klein sind, was nicht der Fall ist; daher müssen wir die Glieder zweiter Ordnung berücksichtigen. Ersetzen wir im Ausdruck für  $AP^2$  das Glied -2ax durch

$$-\frac{a}{\rho} (x^2 + y^2 + z^2),$$

so wird

$$AP^{2} = r^{2} - 2by + \left(1 - \frac{a}{\rho}\right)y^{2} + \left(1 - \frac{a}{\rho}\right)z^{2} + \left(1 - \frac{a}{\rho}\right)x^{2},$$

also bei Vernachlässigung der Glieder dritten Grades

$$\begin{split} AP &= r - \frac{b}{r} \, y + \frac{1}{2\,r} \left( 1 - \frac{a}{\varrho} \right) y^2 + \frac{1}{2\,r} \left( 1 - \frac{a}{\varrho} \right) z^2 - \frac{1}{2\,r^3} \, b^2 y^2 \\ &= r - \frac{b}{r} \, y + \frac{a}{2\,r} \left( \frac{a}{r_2} - \frac{1}{\varrho} \right) y^2 + \frac{1}{2\,r} \left( 1 - \frac{a}{\varrho} \right) z^2. \end{split}$$

Es würde also, — bis auf Glieder dritter Ordnung, — bei den für kleine y und z gefundenen Begrenzungen der Werth von AP + A'P abweichen, wenn y und z nicht klein sind, um

$$\frac{a}{2\,r} \left( \frac{a}{r^2} - \frac{1}{\rho} \right) y^2 + \frac{1}{2\,r} \left( 1 - \frac{a}{3} \right) z^2 + \frac{a'}{2\,r'} \left( \frac{a'}{r'^2} - \frac{1}{\rho} \right) y^2 + \frac{1}{2\,r'} \left( 1 - \frac{a'}{\rho} \right) z^2.$$

So lange diese Abweichung kleiner als  $\frac{\lambda}{4}$  ist, wird die Lichtbewegung in A, durch das Hinzukommen neuer Zonen wenigstens nicht geschwächt, wenn auch die Zonen nicht voll wirken<sup>1</sup>). Für besondere Lage der Punkte A und A' verschwinden aber diese Glieder. Um die dazu erforderliche Lage der Punkte zu finden, derken wir uns die reflektirende Fläche so beschränkt, dass die Glieder mit z gegen die übrigen nicht in Betracht kommen; dann braucht nur

$$\frac{a}{2r}\left(\frac{a}{r^2} - \frac{1}{\varrho}\right) + \frac{a'}{2r'}\left(\frac{a'}{r'^2} - \frac{1}{\varrho}\right) = 0$$

zu sein.

Diese Bedingung ist z. B. erfüllt durch  $r^2 = a\rho$  und  $r'^2 = a'\rho$ , d. h. wenn A und A' auf einem Kreise mit dem Radius  $\frac{\rho}{2}$  liegen, dessen Mittelpunkt auf der x-Axe im Abstand  $\frac{\rho}{2}$  vom Coordinaten-Anfangspunkt, also auch vom Gitter, liegt. Dies ist daher die von Rowland adoptirte Lage: Spalt, Gitter und photographische Platte liegen auf einem Kreise mit dem Radius  $\frac{\rho}{2}$ . Die Lage des Bildes A' von A ist bedingt durch die Gleichung

$$\left(\frac{b}{r} + \frac{b'}{r'}\right)e = \pm \lambda,$$

oder wenn man Polarcoordinaten einführt durch:  $(\sin \varphi + \sin \varphi') e = \pm \lambda$ . Wir haben eben gesehen, dass auch Strahlen von der Wellenlänge  $\frac{\lambda}{2}$ ,  $\frac{\lambda}{3}$ ,  $\frac{\lambda}{4}$ ... an derselben Stelle ein Bild erzeugen; daraus folgt, dass die Strahlen von der Wellenlänge  $\lambda$  auch noch an anderen Stellen des Kreises vereinigt werden, nämlich dort, wo die Strahlen von der Wellenlänge  $2\lambda$ ,  $3\lambda$ ,  $4\lambda$  Lichtquellen erzeugen. Die möglichen Lagen von A' für eine Wellenlänge  $\lambda$  sind alle gegeben durch:

$$\left(\frac{b}{r} + \frac{b'}{r'}\right)e = m\lambda,$$

wo m eine positive oder negative ganze Zahl ist; m=0 entspricht dem direkten Spaltbilde,  $m=\pm 1$  den Spectren erster Ordnung zu beiden Seiten u. s. w.

<sup>1)</sup> Streng genommen geben die äussersten Zonen ihr Maximum an einer andern Stelle, als A<sup>l</sup>; sie wirken also dahin, die Spectrallinien zu verbreitern.

Die Zahl der möglichen Ordnungen ist nicht unbegrenzt, sondern hängt für eine gegebene Wellenlänge von der Gitterconstante e, dem Abstand zweier Furchen ab; denn da  $e \sin \varphi' = m\lambda - e \sin \varphi$ , und  $\sin \varphi$ , zwischen + 1 und - 1 liegt, so muss  $m\lambda - e \sin \varphi$  zwischen + e und - e liegen. Die grössten Werthe von m, welche noch vorkommen können, sind daher die grössten ganzen Zahlen welche in  $\frac{e \sin \varphi + e}{\lambda}$  und  $\frac{e \sin \varphi - e}{\lambda}$  enthalten sind.

Bei der Rowland'schen Aufstellung beobachtet man nur die Bilder von A, die dem Gitter diametral gegenüber liegen; für sie ist b'=0, also wird die Gleichung  $\frac{b\,e}{r}=m\lambda$  oder  $\sin\varphi\cdot e=m\lambda$ . Dadurch ist für jedes  $\lambda$  und vorgeschriebene Ordnung des Spectrums die Lage des Balkens GA' bestimmt: die Entfernung A'A ist für b'=0 gleich  $\rho\sin\varphi$  oder  $\frac{\rho\,m\lambda}{e}$ , d. h. AA' ist der Wellenlänge proportional. Man bringt daher auf der Schiene AC, auf welcher A' sich verschiebt, eine constante Theilung an, welche die Wellenlänge ablesen lässt, die auf der an die betreffende Stelle geschobenen photographischen Platte sichtbar ist.

Die Rowland'sche Aufstellung von Spalt, Gitter und Platte auf einem Kreise vom Radius  $\frac{\rho}{2}$  war gewählt, weil dann die Glieder von 2. Ordnung in y verschwinden; gleichzeitig werden aber auch die Glieder 3. Ordnung 0, so dass nur die Glieder 4. Ordnung übrig bleiben, welche bei übermässiger Gitterbreite schädlich werden können; Runge berechnet, dass die äusserste erlaubte Gitterbreite

 $2\rho \sqrt[4]{\frac{2e\cot\varphi}{\rho m}}$ 

ist. Bisher ist z stets als unendlich klein betrachtet, d. h. nur die in der XY-Ebene verlaufenden Strahlen sind berücksichtigt worden, während die Furchen eine gewisse Länge haben, also z von derselben Ordnung ist, wie y. RUNGE denkt sich das Gitter in Zonen parallel der Y-Richtung getheilt, so dass AP + PA' von Zone zu Zone im Mittel um  $\frac{\lambda}{2}$  wächst. Das von diesen Zonen nach A'kommende Licht hat also abwechselnd entgegengesetzte Phase, schwächt das von der mittelsten Zone kommende Licht; da aber die Zonen immer schmaler werden, je weiter sie von der Mitte des Gitters abliegen, und sich gegenseitig zum Theil vernichten, so bleibt ein grosser Theil des von der mittleren Zone herrührenden Lichtes wirksam. Immerhin ist das Licht schwächer, als wenn nur die mittelste Zone vorhanden wäre. Runge berechnet die Breite der Zonen für die Verhältnisse der grössten im Handel befindlichen Rowland'schen Gitter, für welche etwa  $\rho = 650$  cm,  $\epsilon = 127 \times 10^{-6}$  cm ist, und findet z. B. für die Wellenlänge  $\lambda = 600 \,\mu\mu^1$ ) die Breite der mittleren Zone 0.76 cm, die zu beiden Seiten liegenden folgenden Zonen zusammen 0.56 cm, die folgenden 0.34 cm u. s. w. Je kleiner die Wellenlänge, desto breiter wird die mittelste Zone, so dass sie für  $\lambda = 192 \,\mu\mu$  gleich der Länge der Furchen sein würde.

 $<sup>^{1})~\</sup>mu\mu$  bedeutet Milliontel Millionter. Ich habe (Lehrbuch der Spectralanalyse, pag. 11) diese Bezeichnung vorgeschlagen, und sie ist auch ziemlich allgemein acceptirt worden. Sehr häufig freilich ist sie auch falsch angewandt worden, z. B. für Angström'sche Einheiten, die gleich 0·1  $\mu\mu$  sind; oder es ist dafür  $\mu$  geschrieben worden, was doch 0·001  $\mathit{mm}$  bedeutet.

Man darf aber nicht schliessen, die Furchen, welche bei obigen Gittern 4 cm Länge haben, seien zu lang; denn wir haben keine punktförmige Lichtquelle sondern einen Spalt. Runge zeigt, dass das Gitter astigmatisch wirkt, dass jeder Punkt des Spaltes durch eine kurze, dem Spalt und den Furchen parallele Linie abgebildet wird. Indem Runge nun auch A und A' aus der XY-Ebene herausrücken lässt, zeigt er, dass die verschiedenen Punkte der Spaltes verschiedene astigmatische Bilder erzeugen; es ergiebt sich die Gleichung:  $\frac{c}{r} + \frac{c'}{r'} = 0$ , d. h. wenn der leuchtende Punkt um c gehoben wird, senkt sich die Mitte seines Bildes um  $c' = \frac{r'}{r}c$ . Die Bilder der verschiedenen Punkte des Spaltes legen sich nun, wenn der Spalt genau parallel den Furchen steht, übereinander und interferiren nicht, da sie von verschiedenen leuchtenden Punkten herrühren. Sie bilden so eine Lichtlinie, die in dem mittleren Stück gleiche Helligkeit hat, an beiden Enden abfällt. Runge berechnet die Länge des astigmatischen Bildes eines Punktes, und die erforderliche Länge des beleuchteten Spaltes, wenn das Gitter ganz ausgenutzt werden soll.

Wir kommen endlich zur Dispersion des Gitters und werden hier den Grund finden, warum Rowland die Spalten nur an der dem Gitter diametral gegenüberliegenden Stelle des Kreises beobachtet. Wir fanden oben:  $\left(\frac{b}{r} + \frac{b'}{r'}\right)e = m\lambda$  oder  $(\sin\varphi + \sin\varphi')e = m\lambda$ . Bezeichne  $\lambda_0$  die Wellenlänge, welche im Spectrum mter Ordnung  $\varphi' = 0$ , d. h. dem Krümmungsmittelpunkt des Gitters, oder der Mitte der photographischen Platte entspricht, so ist  $\sin\varphi \cdot e = m\lambda_0$ , also:  $\sin\varphi' \cdot e = m(\lambda - \lambda_0)$  oder  $e \cdot \sin\frac{s}{\rho} = m(\lambda - \lambda_0)$ , wenn s die Bogenlänge des Kreises vom Mittelpunkt der Platte bis zum Punkt A' bezeichnet. Durch Differentiation folgt:

$$\frac{e}{\rho}\cos\frac{s}{\rho}\,ds=m\,d\lambda,$$

 $\frac{ds}{d\lambda}$  ist der Maassstab, in welchem das Spectrum auf der Platte entworfen ist. Er hat seinen kleinsten Werth für s=0, d. h. in der Mitte der Platte, nimmt nach beiden Seiten zu umgekehrt proportional zu  $\cos\varphi$ . In der Nähe des Minimums aber bleibt er so nahezu constant, dass man, wie Runge in einer ausführlichen Discussion zeigt, bei Platten von 50 cm Länge, welche in 1. Ordnung etwa 1000 Angström'sche Einheiten enthalten, an den Enden höchstens ein Fehler von 0.003  $\mu\mu$  macht, wenn man den Maassstab als constant betrachtet. Der Fehler ist der Ordnungszahl umgekehrt proportional. Diese für alle Messungen erwünschte Constanz des Maassstabes ist der Grund für die Rowlandsche Benutzungsweise des Gitters. Besonders wichtig ist noch, dass der Maassstab unabhängig von  $\varphi$  ist, d. h. für alle Stellungen des Balkens derselbe ist.

Betrachten wir den Maassstab als constant, so können wir  $\frac{ds}{d\lambda} = \frac{me}{\rho} \cos \varphi$  auch schreiben:  $s = \frac{me}{\rho} \lambda$ ; dies zeigt, dass der Maassstab der Platten derselbe ist, wie der, welchen wir auf der Schiene AC angebracht haben.

Wenn die Schienen AB und AC genau einen rechten Winkel bilden, über dessen Eckpunkt der Spalt steht; wenn der Balken GA' genau die Länge des Krümmungsradius  $\rho$  hat, so dass bei seiner Verschiebung Gitter und Platte sich stets genau über den Schienen befinden; wenn endlich die Mitte des Spaltes,

des Gitters und der Platte stets in einer Horizontalebene durch die Gitternormale liegen, so sollte, wenn der Spalt mit weissem Licht beleuchtet ist, bei jeder Stellung des Balkens auf derselben Stelle der Platte ein scharfes Spectrum entworfen sein. Die Praxis aber zeigt trotz grösster Sorgfalt bei der Aufstellung Abweichungen von zweierlei Art beim Hin- und Herfahren des Balkens GA'; erstens schwankt die Höhe des Spectrums, so dass es mitunter gar nicht auf die schmale Platte fällt, und zweitens ist das Spectrum nicht immer scharf, sondern man müsste dazu die Platte dem Gitter nähern oder entfernen. Diese Erscheinungen rühren theils von nicht absolut richtiger Justirung her, theils und hauptsächlich wohl davon, dass die Schienen nicht ganz gerade Linien sind und die Zapfen, welche den Balken tragen, nicht in allen Stellungen vertical bleiben, weil sie der Durchbiegung des Balkens in verschiedenen Stellungen desselben verschieden nachgeben können. Für die Benutzbarkeit des Gitters ist es aber von höchster Wichtigkeit, dass man diese Uebelstände beseitigt; es lässt sich das wohl rein empirisch machen, aber nur mit grossem Zeitaufwand und sehr unsicher. Dagegen lässt sich ziemlich leicht eine Justirung herstellen, wenn man untersucht hat, wie eine Verstellung des Spaltes oder des Gitters aus der richtigen Lage auf das Spectrum wirkt.

Ein Heben oder Senken des Spectrums wird hervorgebracht 1) durch Senken oder Heben des Spaltes; 2) durch Verstellung des Gitters, so dass dessen Normale sich hebt oder senkt; 3) durch Verstellung des Gitters, so dass dessen Normale sich in einer Horizontalebene dreht. Eine Hebung des Spaltes um 1 cm senkt

das Spectrum um  $\frac{1}{\cos \varphi}$  cm, wenn, wie früher,  $\varphi$  den Winkel zwischen Schiene AB und Balken GA' bedeutet. Eine Hebung der Gitternormale, so dass der Krümmungsmittelpunkt um 1 cm steigt, hebt das Spectrum:  $(1 + \cos \varphi)$  cm. Eine Drehung der Gitternormale um den Winkel  $\omega$  nach dem Spalt hin bewirkt eine

Hebung des Spectrums um  $\rho \sin \varphi \cdot \omega$ , oder, wenn wir  $\omega = \frac{1}{\rho}$  setzen, um  $\sin \varphi$ .

Runge berechnet eine Tabelle, indem er statt des Winkels  $\varphi$  die Wellenlänge einführt; sie giebt die Senkung (negatives Vorzeichen) oder Hebung des Spectrums für die betreffende Wellenlänge an, die Tabelle gilt für die grössten Rowland'schen Gitter, für welche  $e=127\times 10^{-6}~cm$ ; für ein Gitter mit andern Gitterconstanten |e'| ist nur die erste Colonne mit  $\frac{e'}{c}$  zu multipliciren. Folgendes ist ein Auszug aus derselben:

λ	Spalt um 1 cm gehoben	Krümmungsmittel- punkt um 1 cm gehoben	Gitter um den $\angle \frac{1}{\rho}$ dem Spalt zugedreht
200 μμ	- 1.01 cm	+ 1.99 cm	+ 0.16 cm
400 ,,	— 1·05 ,,	+ 1.95 ,,	+ 0.32 ,,
600 ,,	- 1.13 ,,	+ 1.88 ,,	+ 0.47 ,,
800 ,,	— 1·29 ,,	+ 1.78 ,,	+ 0.63 "
1000 ,,	— 1·62 ,,	+ 1.62 ,,	+ 0.79 ,,
1200 ,,	— 3·00 ,,	+1.33 ,,	+ 0.95 ,,

Die Wirkungen der drei Verstellungen superponiren sich. Schwankt also das Spectrum, so kann man für drei Stellungen des Balkens nach obiger Tabelle das Spectrum an die richtige Stelle bringen. Durch Wiederholung des Verfahrens kommt man bald zu einer genügenden Constanz.

Ist ferner das Spectrum nicht durchweg scharf, d. h. der Abstand von Gitter und Spectrum veränderlich, so können folgende Verstellungen daran Schuld sein: 1) Wenn der Spalt vom Gitter um 1 cm entfernt wird, wird das Spectrum dem Gitter um 1 cm genähert. 2) Wenn der Krümmungsmittelpunkt nicht über der Schiene liegt, weil der Querbalken um  $\alpha$  zu lang ist, so liegt das Spectrum um  $\alpha (1 + \cos \varphi)$  vom Ende des Balkens nach dem Gitter zu. 3) Wird der rechte Winkel zwischen den Schienen um  $\varepsilon$  vergrössert, so wird das Spectrum um  $\rho \sin \varphi t g \varepsilon$  vom Gitter fortgerückt. 4) Wird das Gitter um eine senkrechte Axe gedreht um den Winkel  $\varepsilon$ , so dass seine Normale vom Spalt fort rückt, so wird das Spectrum um  $\rho \sin \varphi \varepsilon$  dem Gitter genähert. 5) Der Spalt werde auf der Schiene AC nach C zu verschoben um  $\alpha$ , so ist das Spectrum vom Gitter um  $\alpha t g \varphi$  abgerückt. 6) Das Gitter werde auf dem Querbalken m das Stück  $\alpha$  zurückgeschoben, so dass es sich nicht mehr über der Schiene AB bewegt; dann ist das Spectrum um  $\alpha (1 + \cos \varphi - \sin \varphi t g \varphi)$  von der Platte nach dem Gitter zu entfernt.

RUNGE berechnet auch hier eine Tabelle nach Wellenlänge, aus der wieder ein Auszug folgt:

λ	Spalt um 1 cm vom Gitter entfernt	bei A' um 1 cm	Rechter $\angle$ um $\frac{1}{\rho}$ zu gross	Gitternormale um 1 cm nach dem Spalt gedreht	Spare um I cm	Gitter auf dem Querbalken um 1 cm zurück- geschoben
200 μμ	— 1 cm	— 1·99 cm	+ 0.16 cm	— 0·16 cm	+ 0.16 cm	- 1.96 cm
400 ,,	-1 ,,	- 1.95 ,,	+ 0.32 ,,	- 0.32 ,,	+ 0.33 "	— 1.85 ,,
600 ,,	— 1 ,,	— 1.88 ,,	+0.47 ,,	- 0.42 ,,	+ 0.54 ,,	— 1.63 "
800 ,,	-1 ,,	— 1·78 ,,	+ 0.63 ,,	- 0.63 ,,	+ 0.81 ,,	— 1.27 ,,
1000 ,,	-1 ,,	- 1.62 ,,	+ 0.79 "	<b>—</b> 0·79 ,,	+ 0.28 ,,	- 0.61 ,,
1200 ,,	- 1 ,,	- 1·33 ,,	+ 0.95 ,,	<b>—</b> 0.95 ,,	+ 0.85 ,,	+ 1.38 ,,

Das positive Vorzeichen bedeutet, dass das Spectrum sich dem Gitter nähert. Auch hier superponiren sich die einzelnen Fehler.

Im Allgemeinen wird man die Stellung der Schienen, d. h. den rechten Winkel, unverändert lassen, ebenso die Entfernung von Camera und Gitter. Man hat dann aber noch durch die zweite, fünfte und sechste Colonne die Möglichkeit, für drei verschiedene Stellungen des Querbalkens das Spectrum zu scharfer Einstellung auf der Platte zu bringen; man beobachtet also z. B. für die Stellungen 400  $\mu\mu$ , 800  $\mu\mu$  (d. h. 400  $\mu\mu$  in zweiter Ordnung) und 1200  $\mu\mu$ , wie weit das scharfe Spectrum vor oder hinter der Platte liegt, und berechnet nach obiger Tabelle die Correcturen, welche die drei Fehler zum Verschwinden bringen. Nach der Justirung wird das Spectrum gewöhnlich überall scharf sein, eventuell wiederholt man das Verfahren.

Für die praktische Benutzung der Concavgitter sei noch hervorgehoben, dass Parallelität von Spalt und Gitterfurchen die erste Bedingung für scharfe Spectren ist, wegen des Astigmatismus der Gitter.

### 3) Die Beobachtung des Spectrums.

Ueber die Beobachtung und Messung im sichtbaren Theil des Spectrums sind nur wenige Worte zu bemerken. Bei den kleinen, sogen. chemischen Spectralapparaten, welche nur durch ein schwach dispergirendes Prisma ein Spectrum erzeugen, wird auf dasselbe eine Scala projicirt. Dazu ist ausser Collimator und Fernrohr noch ein drittes Rohr vorhanden, welches an dem einen Ende eine photographische Mikrometertheilung trägt, am andern, dem Prisma zugekehrten Ende eine Linse, in deren Brennebene jene Theilung sich befindet. Dies Rohr steht

so, dass die von der Theilung kommenden Strahlen an der Austrittsfläche des Prismas reflectirt in das Fernrohr gelangen, so dass man die Theilung zugleich mit dem Spectrum scharf sieht. Nach Bunsen's Vorgang pflegt man die Natriumlinien mit dem Theilstrich 50 oder 100 coincidiren zu lassen. Nachdem man die Lage einer Reihe bekannter Linien an der Scala abgelesen hat, kann man die Wellenlänge unbekannter Linien leicht angenähert aus ihrer Lage ermitteln, am besten graphisch.

Für grössere Apparate mit mehreren Prismen und automatischer Erhaltung des Minimums wird die Stellung des Fernrohrs am Theilkreis benutzt, oder wenn man Apparate mit Rückkehr der Strahlen hat, bei welchen auch das Fernrohr feststeht, die Stellung der Mikrometerschraube, welche das letzte Prisma bewegt Auch diese Theilungen müssen zuerst mit Hilfe bekannter Linien ausgewerthet werden. Indessen ist diese Methode von sehr zweifelhaftem Werth. Die mechanische Ausführung ist selten so vollkommen, dass derselben Einstellung des Fadenkreuzes die gleiche Wellenlänge entspricht, auch kommt in hohem Grade die mit veränderter Temperatur veränderte Brechung und Dispersion der Prismen in Betracht. Das einzig zuverlässige Mittel ist, dass man ein Vergleichsspectrum benutzt, z. B. das Sonnenspectrum oder Eisenspectrum. Entweder entwirft man dasselbe mittelst des Vergleichsprismas gleichzeitig im Apparat, was aber nicht zu empfehlen ist, da die Spectren bei etwas verschiedener Einfallsrichtung der beiden Strahlenbündel leicht etwas gegen einander verschoben sein können; oder man benutzt die Spectren hinter einander, stellt z. B. das Fadenkreuz auf die zu messende Linie ein, lässt dann Sonnenlicht eintreten und untersucht, bei welcher Fraunhofer'schen Linie das Fadenkreuz steht, resp. misst den Abstand zu den beiden benachbarten Linien, zwischen welchen man geradlinig interpolirt.

Für Beobachtung der ultrarothen Strahlung haben wir im Wesentlichen drei verschiedene Hilfsmittel, welche auf den drei Wirkungen dieser Strahlen beruhen, den wärmenden, den photochemischen und den Wirkungen auf phosphorescirende Körper.

HERSCHEL<sup>1</sup>) entdeckte die ultrarothen Strahlen, indem er ein Thermometer jenseits des rothen Endes des Spectrums am meisten steigen sah. Er glaubte später<sup>2</sup>) im Sonnenspectrum drei kalte Stellen, d. h. Fraunhofer'sche Linien zu finden, indem er ein ultrarothes Spectrum auf schwarzes mit Alkohol befeuchtetes Papier fallen liess und fand, dass an drei Stellen der Alkohol langsamer verdunstete. Melloni und Rayleigh<sup>3</sup>) konnten den Versuch nicht wiederholen, sie vermuthen einen Versuchsfehler.

Mit einem sehr empfindlichen Thermometer, welches durch Mikroskop abgelesen noch  $\frac{1}{4\,0\,0}$  Grad anzeigte, haben Fizeau und Foucault<sup>4</sup>) im Jahre 1847 schöne Untersuchungen ausgeführt.

In den folgenden Jahren nahm man statt des Thermometers die viel empfindlichere Thermosäule. Franz<sup>5</sup>), Müller<sup>6</sup>), Lamansky<sup>7</sup>), Mouton<sup>8</sup>), Desains<sup>9</sup>)

<sup>1)</sup> HERSCHEL, Phil. Trans. 90. 1800.

<sup>2)</sup> HERSCHEL, Phil. Trans. 130. 1840.

<sup>3)</sup> Melloni, Ann. de Chim. (2) 74. 1840; Rayleigh, Phil. Mag. (5) 4. 1877.

<sup>4)</sup> FIZEAU und FOUCAULT, Ann. de Chim. (5) 15. 1878.

<sup>5)</sup> FRANZ, POGG. Ann. 94. 1855.

<sup>6)</sup> MÜLLER, POGG. Ann. 105. 1858.

<sup>7)</sup> LAMANSKY, POGG. Ann. 146. 1872.

<sup>8)</sup> MOUTON, Compt. rend. 88 u. 89. 1879.

<sup>9)</sup> DESAINS und CURIE, Compt. rend. 90. 1880; Compt. rend. 94. 1882.

wären hier zu nennen. Sie haben meist das Sonnenspectrum, daneben auch das von Kalklicht oder glühendem Platin untersucht. Benutzt werden meist Prismen aus Steinsalz, auf deren Durchsichtigkeit für alle langen Wellen Melloni<sup>1</sup>) vielfach hingewiesen. Später fand man, dass Sylvin und Flussspath ebenso gut geeignet seien.

Ein noch weit vollkommeneres Instrument zur Wahrnehmung dunkler Strahlen ist dann von Langley2) eingeführt worden, welches er zuerst actinic balance, später Bolometer nannte. Es beruht auf der Veränderung der elektrischen Leitungsfähigkeit mit der Temperatur: auf einen sehr dünnen Metalldraht, der berusst ist, fällt die Strahlung und erwärmt ihn, wodurch der Widerstand wächst. Der Draht bildet einen Zweig der Wheatstone'schen Brücke, deren Galvanometer ohne Bestrahlung in Ruhe war, nun einen Ausschlag giebt. Man hat eine solche Empfindlichkeit erreicht, dass noch eine Erwärmung um 1 Milliontel Grad Celsius nachweisbar ist. Das Bolometer ist ausser von Langley3) selbst noch besonders von R. v. Helmholtz4), W. H. Julius5), K. Angström6), Rubens7) benutzt worden; seine Theorie behandelt namentlich REID8), LUMMER und Kurlbaum<sup>9</sup>). Von Langley sind die Emissionsspectra der Sonne, des Mondes und verschiedener fester Körper zwischen 0° und 1500° untersucht worden, von den andern Beobachtern theils Emissionsspectra von Flammen, theils Absorptionsspectra. Langley hat im Spectrum des Eises die Wellenlänge 30 μ erreicht. Einen Versuch, das Radiometer zu benutzen, hat PRINGSHEIM 10) gemacht.

Die photochemische Wirkung des Lichtes auf Silbersalze macht sich bekanntlich namentlich im Blau, Violett und Ultraviolett geltend. Aber E. Becquerel <sup>11</sup>) fand, dass vorher kurz belichtetes Chlorsilber auch für Roth empfindlich werde, und Draper <sup>12</sup>) gelang es sogar, den Anfang des Ultraroth zu photographiren. Immerhin waren diese Resultate zu unvollkommen, als dass die Photographie ausgiebiger benutzt worden wäre, um die grünen bis ultrarothen Theile des Spectrums zu untersuchen. Erst als H. W. Vogel <sup>13</sup>) sein Princip der optischen Sensibilisatoren entdeckte, wurden auch die längeren Wellen der Photographie zugänglich. Nach diesem Princip wird eine Platte durch Zusatz eines Farbstoffes, der bestimmte Wellenlängen absorbirt, für diese Wellen lichtempfindlich. So kann man die Platten durch Eosin, Erythrosin, Naphtolblau, Cyanin, Coerulein

<sup>1)</sup> MELLONI, Ann. de Chim. (2) 55. 1833.

<sup>2)</sup> LANGLEY, Americ. Journ. (3) 21. 1881.

<sup>3)</sup> LANGLEY, WIED. Ann. 19. 1883; WIED. Ann. 22. 1884; Americ. Journ. (3) 28, 1884; 31. 1886; 32. 1886; 36. 1888; 38. 1889.

<sup>4)</sup> R. v. Helmholtz, die Licht- und Wärmestrahlung verbrennender Gase, Berlin bei Leonhard Simion. 1890.

<sup>5)</sup> JULIUS, die Licht- und Wärmestrahlung verbrannter Gase, ibid. 1890; Verhandel. Koninkl. Akad. v. Wetens, Amsterdam 1892.

<sup>6)</sup> ANGSTRÖM, WIED. Ann. 36. 1889; Oefvers. af Svensk. Vetensk. Akad. Förkh. 1890.

<sup>7)</sup> RUBENS und SNOW, WIED. Ann. 46. 1892.

<sup>8)</sup> Reid, Americ. Journ. (3) 35. 1888.

<sup>9)</sup> LUMMER und KURLBAUM, WIED. Ann. 46. 1892.

<sup>10)</sup> PRINGSHEIM, WIED. Ann. 18. 1883.

<sup>11)</sup> E. BECQUEREL, Ann. de Chim. (3) 9, 1843.

<sup>12)</sup> DRAPER, Phil. Mag. (3) 22. 1843.

<sup>13)</sup> Vogel, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1873.

für Grün, Gelb, Roth, sogar Ultraroth empfindlich machen 1). Die Photographie der sichtbaren langen Wellen nach dieser Methode wird jetzt allgemein ausgeführt. Dagegen ist die Photographie des Ultrarothen bisher nicht recht gelungen. Abnev 2) hat eine andere Methode gefunden: eine besondere Emulsion von Bromsilber und Collodium fand er im Ultraroth empfindlich, und es gelang ihm, das Sonnenspectrum mit Prisma und Gitter zu photographiren, sowie wichtige Untersuchungen namentlich über Absorptionsspectra auszuführen. Er hat die Wellenlänge 2·7  $\mu$  erreicht.

Die dritte Methode zur Wahrnehmung ultrarother Strahlen beruht auf ihrer von E. Becquerel entdeckten Fähigkeit, vorher kurz belichtete phosphorescirende Schichten für kurze Zeit zu hellerem Leuchten anzufachen, worauf aber das Phosphorescenzlicht schnell verschwindet. Die gleiche Wirkung giebt Erwärmung einer leuchtenden Platte, also haben wir es auch wohl hier nur mit der Wärmewirkung der Strahlen zu thun. Lassen wir z. B. das ultrarothe Sonnenspectrum auf eine Schicht von Balmain'scher Leuchtfarbe fallen, welche vorher schwach belichtet wurde, oder auf welche gleichzeitig schwaches diffuses Licht fällt, so sieht man erst den Spectralstreif heller leuchten, die Fraunhoffer'schen Linien unverändert bleiben; nach einiger Zeit aber wird der Spectralstreif dunkel, und nur die nicht vom ultrarothen Licht getroffenen Stellen, auf welche Fraunhofersche Linien fallen, leuchten noch, wir haben ein negatives Bild des Spectrums. Nach Becquerel ist besonders die natürliche oder künstliche hexagonale Blende geeignet, aber auch einige Schwefelcalciumarten sind sehr gut. - In dieser Weise haben E. und H. Becquerel<sup>3</sup>) das ultrarothe Sonnenspectrum, einige Emissionsspectra und Absorptionsspectra untersucht. Lommel<sup>4</sup>) hat das Verfahren noch dadurch verbessert, dass er die phosphorescirende Platte, nachdem sie dem ultrarothen Spectrum ausgesetzt gewesen, in Contakt mit einer gewöhnlichen photographischen Trockenplatte bringt. Das Phosphorescenzlicht wirkt sehr kräftig, so dass man das Bild nach kurzer Berührung entwickeln und so eine dauernde Ansicht des Spectrums herstellen kann. LOMMEL hat in dieser Weise das Sonnenspectrum mit Gitter aufgenommen.

Es ist endlich zu erwähnen, dass das menschliche Auge im Stande ist, noch längere Wellen zu sehen, als gewöhnlich angenommen wird. Wenn man die kürzeren Wellen vollständig abblendet, z. B. durch dunkelrothes Glas, kann man noch über 800 µµ hinaus sehen. Brewster, bigiebt an, dass das Ultraroth besser sichtbar wird, wenn man die Augen vorher Ammoniakdämpfen aussetzt.

Das immer relativ schwache ultrarothe Spectrum ist meist mit Prisma untersucht. Es ist noch zu besprechen, wie in diesem Falle die Wellenlängen zu ermitteln sind, oder wie die Ablenkung durch das Prisma mit der Wellenlänge zu-

<sup>1)</sup> Von der sehr umfangreichen Literatur seien angeführt EDER, Wien. Ber. 92, Bd. 2. 1885; 94, Bd. 2. 1886; Vogel, die Photographie farbiger Gegenstände, Berlin bei Oppenheim 1885; BURBANK, Phil. Mag. (5) 26. 1888; HIGGS, Nat. 43. 1891.

<sup>2)</sup> ABNEY, Phil. Trans. 171. 1880; Phil. Trans. 177. 1886; Proc. Roy. Soc. 31. 1881.

<sup>3)</sup> E. BECQUEREL, Compt. rend. 63. 1866; Compt. rend. 77. 1873; Compt. rend. 83. 1876; Ann. de Chim. (5) 10. 1877; Compt. rend. 104. 1887; Compt. rend. 107. 1888; H. BECQUEREL, Compt. rend. 96. 1883; Compt. rend. 97. 1883; Ann. de Chim. 30. 1883; Compt. rend. 99. 1884; Compt. rend. 102. 1886.

<sup>4)</sup> LOMMEL, WIED. Ann. 20. 1883; WIED. Ann. 30. 1887; Sitzungsber. d. k. Bayer. Akad. d. Wiss. 18. 1888; 20. 1890.

<sup>5)</sup> Brewster, Compt. rend. 30. 1850.

sammenhängt. Die älteren Dispersionsformeln verlieren in diesem Gebiet alle Gültigkeit.

Die erste Wellenlängenbestimmung haben Fizeau und Foucault¹) gemacht. Sie bringen in den Gang der Strahlen vor dem Spalt zwei parallele oder gekreuzte Nikol'sche Prismen, zwischen denen sich ein Gypsblättchen unter 45° gegen die Nikol's befindet. Dann ist das Spectrum von dunklen Interferenzbanden durchzogen, deren Wellenlänge man leicht aus gleichzeitiger Beobachtung im sichtbaren Spectrum ermitteln kann. Dieselbe Methode verwendet Mouton²), E. Becquerel³) vervollkommnete sie, indem er die Interferenz-Banden nicht durch Einschaltung einer doppeltbrechenden Platte hervorbrachte, sondern durch Reflexion des Lichtes an einer Luftplatte. Diese Methode hat neuerdings auch Rubens⁴) adoptirt.

Wesentlich vollkommener ist die Benutzung des Gitters in Verbindung mit dem Prisma. Desains und Curie 5) entwerfen mit dem Prisma das Spectrum, in welchem dann der Spalt eines Gitterapparates verschoben wird. Langley kehrt dies zweckmässiger um. Mittelst Concavgitters wird ein Spectrum entworfen, aus ihm z. B. die D-Linien in 6. Ordnung ausgeblendet durch einen Spalt, der für den Prismenapparat dient. An der Stelle der D-Linien in 6. Ordnung befindet sich bekanntlich gleichzeitig Licht von der Wellenlänge 589  $\mu\mu$ ,  $2\times589$ ,  $3\times589$ ,  $4\times589$ ,  $5\times589$ ,  $6\times585$ . Das Prisma zerlegt also das Licht in 6 verschieden abgelenkte Bündel, deren Wellenlänge genau bekannt ist, und für welche die zugehörige Ablenkung mit dem Bolometer ermittelt wird. In dieser Weise hat Langley die Dispersionskurve für Flintglas 5) bis 2·36  $\mu$ , für Steinsalz 7) bis 5·3  $\mu$  bestimmt. Rubens 8) hat die Kurven für Steinsalz, Sylvin und Fluorit bis 8  $\mu$  verfolgt. Letzteres Material erweist sich als günstigstes für das Ultraroth, ebenso wie es für Ultraviolett das beste ist. — Mouton 9) hat für Quarz und Flintglas die Brechungsexponenten bis 2·14  $\mu$  ermittelt.

Es bleibt uns die Beobachtung des Ultraviolett zu besprechen. Helm-Holtz <sup>10</sup>) fand zuerst, dass das Auge, wenn es vor längeren Wellen geschützt wird, weit ins Ultraviolette hinein zu sehen vermöge. Soret <sup>11</sup>) findet, das Auge könne etwa bis 330 μμ sehen, noch kleinere Wellen würden absorbirt, gelangten nicht bis zur Netzhaut. Mascart <sup>12</sup>) dagegen theilt mit, dass ein Beobachter bis 210 μμ habe sehen können. Es sind in der That einige Untersuchungen mit dem Auge ausgeführt worden. Wesentlich erleichtert wurden sie aber durch Benutzung der Fluorescenz, welche namentlich durch die kurzwelligen Lichtstrahlen hervorgerufen wird. Am besten ausgenutzt ist diese Methode wohl von Soret <sup>13</sup>). — In neuerer

<sup>1)</sup> FIZEAU und FOUCAULT, Ann. de Chim. (5) 15. 1878.

<sup>2)</sup> MOUTON, Compt. rend. 88 u. 89. 1879.

<sup>3)</sup> BECQUEREL, Ann. de Chim. (5) 10. 1877.

<sup>4)</sup> RUBENS und SNOW, WIED. Ann. 46. 1892.

<sup>5)</sup> DESAINS und CURIE, Compt. rend. 90. 1880; Compt. rend. 94. 1882.

<sup>6)</sup> LANGLEY, Phil. Mag. (5) 17. 1884.

<sup>7)</sup> LANGLEY, Phil. Mag. (5) 22. 1886.

<sup>8)</sup> Rubens und Snow, Wied. Ann. 46. 1892.

<sup>9)</sup> MOUTON, Compt. rend. 88 u. 89. 1879.

<sup>10)</sup> HELMHOLTZ, POGG. Ann. 94. 1855.

<sup>11)</sup> SORET, Compt. rend. 97. 1883.

<sup>12)</sup> MASCART, Compt. rend. 68. 1869; Compt. rend. 96. 1883.

<sup>&</sup>lt;sup>13</sup>) SORET, Ann. de Chim. (5) 11. 1877; Arch. de Genève (2) 61; (2) 63. 1878; ibid. (3) 4. 1880; (3) 9. 1883; (3) 10. 1883.

Zeit aber hat die Photographie alle übrigen Methoden verdrängt. Und das mit Recht. Nicht nur im Ultraviolett, wo das Auge nicht concurriren kann, sondern auch im Sichtbaren ist die Photographie so sehr überlegen, dass sie allein den Ansprüchen genügen kann, die jetzt an spectralanalytische Messungen gestellt werden müssen. Als wichtigste Eigenschaft ist das dauernd entstehende Bild zu betrachten, welches uns in relativ kurzer Zeit ein Spectrum mit beliebig vielen Linien in absoluter Treue zu fixiren gestattet, an welchem nachträglich alle Messungen mit einer Sicherheit ausgeführt werden können, von welcher bei dem stets flackernden und daher das Auge ungemein ermüdenden gesehenen Spectrum keine Rede sein kann. Und nicht nur die Genauigkeit wird viel grösser, sondern namentlich die Zuverlässigkeit, da das Auge bekanntlich sehr häufig getäuscht wird. Dazu kommt noch die Fähigkeit der Platte, die Lichtwirkung zu summiren und so beliebig lichtschwache Linien zu zeigen, wenn man nur lange genug exponirt. Eder hat mit 14-tägiger Exposition das Spectrum der lichtschwächsten Theile des nicht leuchtenden Bunsen-Brenners erhalten.

Mit der Benutzung der Photographie hat Mascart den Anfang gemacht, um das ultraviolette Sonnenspectrum zu erhalten. Ihm folgte namentlich Cornu und mehrere andere, bis endlich Rowland diese Aufgabe durch seinen photographischen Atlas des Sonnenspectrums definitiv erledigte. — Die erste umfassende Anwendung auf die Spectra der Elemente hat, — wenn wir von den alten, heute werthlosen Arbeiten von W. A. Miller 1) und Robinson 2) absehen, Lockyer 3) gemacht, der freilich nur ein sehr kleines Gebiet des Spectrums untersuchte. Ihm folgen Liveing und Dewar 4) mit ganz vortrefflichen Arbeiten, dann Hartley und Adeney 5) mit der umfangreichsten Abhandlung über die ultravioletten Funkenspectra der meisten Elemente, endlich Kayser und Runge 6). Es sind damit nur die grösseren Untersuchungen genannt, es giebt noch eine grosse Anzahl solcher über einzelne Elemente, z. B. von Trowbridge, Ames, Hasselberg.

Bis vor Kurzem war die kürzeste bekannte Wellenlänge die einer Aluminiumlinien bei 185  $\mu\mu$ . V. Schumann ) fand indessen, dass es allein die Gelatine unserer Trockenplatten ist, welche auch im Vacuum verhindert, weit kürzere Wellen zu erreichen. Es gelang ihm Platten in anderer Weise zu präpariren und damit Linien zu photographiren, deren Wellenlänge wohl nicht weit von 100  $\mu\mu$  entfernt ist.

Während die früheren photographischen Spectralaufnahmen stets mit Hilfe von Linsen gemacht wurden, hat Rowland diesen ausserordentlichen Uebelstand beseitigt, als er die Wissenschaft mit seinem Concavgitter beschenkte. Dasselbe sollte ausschliesslich angewandt werden, wenn es sich um Spectralphotographie handelt. Seine Ueberlegenheit beruht nicht nur auf der ausserordentlichen Bequemlichkeit, mit der es zu arbeiten gestattet, sondern auch auf der Genauigkeit der Messungen, die sich in seinem durchweg normalen Spectrum erreichen lassen. Die Genauigkeit der relativen Wellenlängenbestimmung mit Hilfe der Coincidenz-Methode<sup>8</sup>), die von Rowland zuerst in ausgedehnter Weise angewandt wurde, lässt sich auf anderem Wege nicht erreichen.

<sup>1)</sup> MILLER, Phil. Trans. 152. 1862.

<sup>2)</sup> ROBINSON, Phil. Trans. 152. 1862.

<sup>3)</sup> LOCKYER, Phil. Trans. 163, 1863.

<sup>4)</sup> LIVEING und DEWAR, Phil. Trans. 174. 1883.

<sup>5)</sup> HARTLEY und ADENEY, Phil. Trans. 175. 1883.

<sup>6)</sup> KAYSER und RUNGE, Abhandl. d. Berl. Akad. 1888 bis 1892.

<sup>7)</sup> SCHUMANN, Photographische Rundschau. 1890 u. 1892.

<sup>8)</sup> KAYSER und RUNGE, Abhandl. d. Berl. Akad. 1890.

#### 4) Die Entstehung der Spectren<sup>1</sup>).

#### a) Emission des Lichts.

Die Erklärung der spectralanalytischen Erscheinungen geht von den Anschauungen der mechanischen Wärmetheorie und kinetischen Gastheorie aus. Wir setzen voraus, die Körper bestehen aus Molekeln, welche in fortwährender Bewegung begriffen seien; in den festen Körpern finden diese Bewegungen im Allgemeinen um feste Schwerpunkte statt, weil jedes Molekel von einer grossen Anzahl anderer dicht umgeben ist, welche ihm nicht gestatten, seinen Ort zu verlassen, sondern es festhalten und sofort zurückstossen. Dieselbe Betrachtung gilt auch angenähert für Flüssigkeiten. Bei Gasen dagegen befinden sich die Molekeln in relativ so weiten Abständen, dass sie frei umherschwirren können und nur zeitweilig mit andern zusammenstossen. - Die Molekeln selbst sind zusammengesetzt aus Atomen, wahrscheinlich aus einer variablen Anzahl derselben, je nach Temperatur und Druck; bei niedriger Temperatur, hohem Druck werden die Molekeln sehr viele Atome enthalten, bei Temperatursteigerung wird ein Zerfall eintreten, theils allmählich, theils und besonders bei bestimmten Temperaturgrenzen. Darauf deutet die variable Dampfdichte hin, und auch die sich immer mehr häufende Kenntniss von allotropen Modificationen findet so die leichteste Erklärung.

Bei gegebenen Werthen von Druck und Temperatur ist der Molekularbau ein ganz bestimmter, da er die chemischen und physikalischen Wirkungen bedingt. Speciell wird also das Molekel ganz bestimmte Masse haben, und zwischen seinen Atomen werden ganz bestimmte Kräfte wirken, so dass wir das Molekel als einen Körper betrachten können, welcher sich selbst überlassen nur einer begrenzten Anzahl ganz bestimmter Eigenschwingungen fähig ist. Schwingungen werden angeregt durch die Zusammenstösse, welche in Folge der Wärmebewegung zwischen den Molekeln eintreten; diese Stösse setzen einen Theil der translatorischen Wärmebewegung in innere Molecularbewegung um, und die kinetische Gastheorie lehrt, dass die Energieen beider Arten von Bewegung gleichzeitig wachsen. Im Moment des Zusammenstosses steht das Molekel noch unter äusseren Kräften; es werden daher in diesem Moment die Eigenschwingungen sich nicht frei ausbilden können, vielmehr werden durch einen Stoss alle möglichen Schwingungen angeregt; wenn aber das Molekel in der folgenden Zeit sich selbst überlassen bleibt, klingen die ihm fremden Schwingungen sehr schnell ab, die Eigenschwingungen bleiben erhalten. Es lässt sich in Analogie mit den elastischen Schwingungen grösserer Körper vermuthen, dass die Natur des Stosses nicht ohne Einfluss ist; erstlich wird seine Stärke für die Zahl und Stärke der entstehenden Obertöne in Betracht kommen, ferner kann möglicher Weise auch die Art seines Angriffs, der Ort desselben von Einfluss sein, gerade so, wie es bei einer gespannten Saite nicht einerlei ist, wo und wie man sie anregt. Es wäre daher nicht undenkbar, dass der Zusammenstoss mit einem Molekel anderer chemischer Natur andere Schwingungen hervorriefe, als der mit einem gleichartigen, natürlich immer mit der Einschränkung, dass stets nur Eigenschwingungen entstehen.

Die besprochene Molekularbewegung ist für uns unsichtbar, aber sie ruft eine andere sichtbare Bewegung hervor. Zwischen den Molekeln und Atomen ist überall der Lichtäther vorhanden. Die Wärmebewegung der Molekeln wird

<sup>1)</sup> Vergleiche zu diesem Abschnitt die vorzügliche Uebersicht von Schuster, Rep. Brit Ass. for the adv. of sc. 1880; ferner E. Wifdemann, Wied. Ann. 5. 1878.

ihn zwar in Bewegung versetzen, aber kaum in Schwingungsbewegung; eine solche muss dagegen durch die Atomschwingungen hervorgerufen werden, und gerade so, wie die Schallwellen von einem schwingenden Körper ausgehen und uns treue Kunde von seiner Bewegung übermitteln, so wird eine Wellenbewegung des Lichtäthers uns die Atomschwingungen anzeigen. Wir haben somit in dem von einem leuchtenden Körper ausgehenden Lichte ein Mittel, die Eigenschwingungen der Atome zu studiren und etwaige Aenderungen im Aufbau der Atome, welche sofort Aenderungen der Schwingungen nach sich ziehen müssen, zu erkennen. Wir können geradezu die Schwingungszahlen der ausgesandten Lichtwellen als die Schwingungszahlen der Atome ansprechen.

Die Betrachtungen Maxwell's lehren, dass die Molekeln eines Dampfes sich in allen möglichen Stadien der Temperatur befinden, nur die Mehrzahl entspricht der Mitteltemperatur. So können wir nicht erwarten, das Spectrum, welches einer bestimmten Temperatur zukommt, rein zu sehen, sondern wir erhalten stets nur ein Gemisch, in welchem die der mittleren Temperatur entsprechenden Strahlen dominiren. Wenn die Molekeln bei steigender Temperatur zerfallen, werden wir daher auch keinen plötzlichen Sprung im Charakter des Spectrums beobachten, sondern mit der Zahl der zerfallenen Molekel wird ganz allmählich das Spectrum niedriger Temperatur schwächer werden und schliesslich verschwinden.

Wenden wir diese Betrachtungen auf die Spectra der Körper an, so ist zunächst klar, dass die Molekeln der festen Körper, welche sehr nahe liegen, so dass ihre Atome fortdauernd unter dem Einfluss äusserer Kräfte stehen, ihre Eigenschwingungen nicht entwickeln können, dass vielmehr die fortwährenden Zusammenstösse alle möglichen Schwingungen erzeugen werden. Die Erfahrung lehrt, dass bei niedriger Temperatur nur langsame Schwingungen eintreten, welche strahlende Wärme erzeugen; je höher die Temperatur steigt, desto stärker werden die Stösse, desto schnellere Schwingungen werden hervorgerufen, zu den ultrarothen Strahlen kommen die rothen, dann die gelben und so fort, bis bei der höchsten Temperatur die kürzesten ultravioletten Wellen erschienen sind. Alle festen Körper geben daher ein sogen, continuirliches Spectrum, d. h. ein solches, in welchem alle denkbaren Wellenlängen vertreten sind. Nach dem KIRCHHOFF'schen Satz über das Verhältniss zwischen Emission und Absorption des Lichts soll die Emission derselben Wellenlänge für alle Körper bei derselben Temperatur beginnen, nämlich bei der, bei welcher ein absolut schwarzer Körper diese Wellenlänge zu emittiren beginnt. Ob dies schon früher durch Draper 1) empirisch gefundene Gesetz ganz richtig ist2), müssen wir dahin gestellt lassen, bis neue genauere Untersuchungen angestellt sind; im Grossen und Ganzen giebt es jedenfalls den Verlauf der Emission richtig an. - Von Flüssigkeiten, soweit wir sie in den Zustand der Emission versetzen können, gilt dasselbe, dass sie nur continuirliche Spectren geben.

Ganz anders ist es bei den leuchtenden Dämpfen und Gasen; hier liegen zwischen je zwei Zusammenstössen der Molekeln relativ lange Pausen, daher können sich die Eigenschwingungen frei entwickeln, wir erhalten im Spectrum nur ihnen entsprechende Wellenlängen; dasselbe ist daher ein discontinuirliches Spectrum, d. h. ein solches, welches nur einzelne helle Stellen besitzt.

<sup>1)</sup> DRAPER, Phil. Mag. (3) 30. 1847.

<sup>2)</sup> Siehe Weber, Wied. Ann. 32. 1887; Stenger, Wied. Ann. 32. 1887; Ebert, Wied. Ann. 33. 1888.

Gewöhnlich ist der Grund nicht ganz dunkel; wir können das schwache continuirliche Spectrum vielleicht den Momenten der Zusammenstösse zuschreiben.

Es giebt zwei vollständig verschiedene Arten discontinuirlicher Spectren, welche von Plücker und Hittorf<sup>1</sup>) Spectrum erster und zweiter Ordnung genannt wurden, heute Banden- und Linienspectrum heissen. Erstere bestehen, bei geringer Dispersion betrachtet, aus breiten Lichtbänden, welche gewöhnlich an einer Seite, meist der der längeren Wellen, am hellsten sind, von dieser Kante erst schnell dann langsamer abnehmen, bis das Maximum einer zweiten Bande einsetzt, u. s. w. Sie machen daher den Eindruck einer seitlich beleuchteten cannelirten Säule und werden deshalb auch cannelirte Spectren genannt. Bei grösserer Dispersion erkennt man, dass die Banden aus Tausenden von Linien bestehen, welche an der Kante eng gedrängt liegen, dann immer weiter auseinanderrücken, und in ersichtlich regelmässigen Abständen und mit regelmässiger Abnahme der Intensität gelagert sind. — Die Linienspectra dagegen bestehen aus einzelnen, meist relativ wenigen (selten mehr als einige hundert) Linien, welche scheinbar ganz regellos gelagert sind, und ebenso regellos in der Intensität wechseln.

Man findet, dass die Bandenspectra einerseits von allen Verbindungen gegeben werden, andererseits auch bei niedriger Temperatur von Elementen, welche bei höherer Temperatur ein Linienspectrum zeigen. Diese Thatsachen deuten darauf hin, dass das Bandenspectrum zusammengesetztere Molekeln voraussetzt. Wir können auch leicht verstehen, dass solche linienreichere Spectren geben werden, als aus wenigen Atomen bestehende Molekeln; aber wie sich der Charakter des Spectrums dadurch so vollständig ändern kann, wie es beim Uebergang vom Linien- zum Bandenspectrum der Fall ist, darüber wissen wir noch gar nichts, und diese Frage gehört zu den schwierigsten, welche die Spectralanalyse zu lösen hat: wer einmal Banden- und Linienspectra gesehen und studirt hat, wird zugeben, dass wir es hier nicht mit einem quantitativen, sondern einem qualitativen Unterschiede zu thun haben. Bisher können wir nur sagen, dass wie das dampfförmige Molekel der Verbindung oder des Elementes bei niederer Temperatur eine mittlere Stellung zwischen dem Molekel des festen Körpers und dem des hoch erhitzten Dampfes einnimmt, so auch sein Spectrum zwischen den Spectren jener steht.

Zu erwähnen ist noch, dass während wir so drei Hauptstufen im Molekularbau unterscheiden, welche das continuirliche, das cannelirte und das Linienspectrum erzeugen, Lockver<sup>2</sup>) fünf Stufen annimmt, welchen entsprechen: 1) Linienspectrum, 2) cannelirtes Spectrum, 3) continuirliches Spectrum im Blau, 4) continuirliches Spectrum im Roth, 5) continuirliches Spectrum von Roth bis Blau; indess scheinen diese 2 neuen Stufen recht zweifelhaft zu sein.

Es fragt sich nun, ob wir innerhalb der Hauptstufen das Spectrum als unveränderlich zu betrachten haben oder nicht. Die Frage muss wohl mit ja beantwortet werden, wenn wir die Qualität des Spectrums im Auge haben. So lange das Molekel unverändert bleibt, muss es derselben Eigenschwingungen fähig bleiben. Aber es ist wohl zu beachten, dass es bei keiner Temperatur alle ihm möglichen Schwingungen auszuführen braucht, und vor Allem nicht alle mit gleicher relativer Intensität. Mit der Stärke der Zusammenstösse wächst im Allgemeinen die Intensität der kürzeren Wellenstärken. Diese Thatsache ist in vielen Fällen beobachtet: geht man von der Temperatur des Bunsen-Brenners

<sup>1)</sup> PLÜCKER und HITTORF, Phil. Trans. 155. 1865.

<sup>2)</sup> LOCKYER, Studien zur Spectralanalyse, Leipzig bei Brockhaus. 1879.

zu der des galvanischen Lichtbogens über, so zeigt sich eine enorme Verstärkung der ultravioletten Linien. Es sei z. B. nur an das Verhalten der violetten Kaliumlinien erinnert. Aber auch die längeren Wellen werden heller, und so kann es kommen, dass das Spectrum mit steigender Temperatur linienreicher wird, weil vorher zu schwache Linien jetzt sichtbar werden. So zeigt z. B. Natrium im Bunsen-Brenner nur wenige Linienpaare, während im galvanischen Bogen eine grosse Anzahl auftritt, deren Helligkeit mit der Stromstärke wächst.

Eine quantitative Aenderung tritt ferner bei Temperaturänderung dadurch ein, dass z. B. bei Steigerung die Linien, welche höherer Temperaturstufe angehören, heller werden, die, welche niedrigerer Stufe angehören, verblassen.

Als eine solche quantitative Aenderung der Emission wäre auch vielleicht der Umstand anzuführen, dass zur kräftigen Hervorbringung der Linien eines Elementes mitunter die Anwesenheit bestimmter anderer Dämpfe sehr nützlich ist. Solche Fälle haben namentlich Liveing und Dewar<sup>1</sup>) beobachtet; bei Zufügung kleiner Mengen eines Elementes, z. B. Mg, Al in den Kohlebogen, in welchem ein anderes verdampft, treten neue Linien des letzteren auf, ebenso wenn man andere Gase, als Luft, z. B. H, CO<sub>2</sub>, in den Bogen leitet. Diese Fälle sind indess wohl noch nicht genügend aufgeklärt, es wäre wohl möglich, dass meist nur eine reducirende Atmosphäre geschaffen wird, welche dem Element gestattet, sein Spectrum besser zu entwickeln, so dass schwache Linien heller werden; auch kann in allen solchen Fällen die Temperatur möglicher Weise geändert werden durch den verschiedenen Widerstand, welchen die Dämpfe dem Strom darbieten.

Einen zweifellosen Beweis für die Unveränderlichkeit des Spectrums innerhalb der einzelnen Spectralstufen glaube ich in der Selbstumkehrung zahlreicher Linien zu sehen. Man versteht darunter die Thatsache, dass wenn heisser Dampf, von welchem das Licht ausgeht, von einer Schicht kühleren Dampfes umgeben ist, das Licht des heissen Dampfes absorbirt wird, und die helle Linie von einer dunklen durchzogen erscheint. Da aber dieselben Strahlen absorbirt und emittirt werden, haben wir damit den Beweis, dass der kühle Dampf die gleiche Welle emittirt, wie der heisse, nur mit geringerer Intensität. Wenn wir nun finden, dass diese Umkehrbarkeit zwischen den erreichbaren Temperaturgrenzen, also etwa 1000—5000°, unverändert bleibt, so ist damit der Beweis für die Continuität der Emission zwischen denselben Grenzen erbracht.

Bisher ist nur der Einfluss der Temperatur untersucht, es bleibt noch der des Druckes oder der Dampfdichte zu besprechen.

ZÖLLNER<sup>2</sup>) zog zuerst eine Folgerung in dieser Beziehung aus dem Kirchhoffschen Satze, indem er den Einfluss der Dicke der strahlenden Schicht untersuchte. Eine Dampfschicht von der Dicke 1 emittire von einer beliebigen Wellenlänge  $\varepsilon$ , absorbire  $\alpha$ , so ist  $\varepsilon = \alpha e$ , wenn e das Emissionsvermögen des absolut schwarzen Körpers von gleicher Temperatur für dieselbe Wellenlänge bedeutet. Hat die Schicht die Dicke n, so wird ihre Emission  $E = [1 - (1 - \alpha)^n] e$ . Da  $\alpha$  ein echter Bruch ist, nähert sich mit wachsendem n der Werth  $(1 - \alpha)^n$  der Null, also E nähert sich e. Wäre  $\alpha$  für die vom Gase nicht emittirten Wellenlängen absolut 0, so bliebe bei wachsender Dicke das Spectrum unver-

<sup>1)</sup> LIVEING und DEWAR, Proc. Roy. Soc., No. 214. 1881; Proc. Roy. Soc., No. 219. 1882, und an vielen anderen Stellen.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) ZÖLLNER, POGG. Ann. 112. 1871; siehe auch WÜLLNER, WIED. Ann. 8. 1879; SCHUSTER, Rep. Brit. Ass. 1880.

ändert, würde nur heller; ist das aber nicht der Fall, so muss das Spectrum schliesslich continuirlich werden. Letzteres scheint indessen nicht einzutreten, denn eine Geissler'che Röhre zeigt dasselbe Spectrum, ob wir der Länge nach oder quer durchsehen, und auch die enorm dicken Schichten der Sonnenatmospäre und der Protuberanzen zeigen ganz scharfe Linien.

Man hat weiter geschlossen, die Vermehrung der Dichte müsse ebenso wirken, wie die der Dicke, so dass  $E = [1 - (1 - a)^d]e$  zu setzen sei, wenn a das Absorptionsvermögen für die Einheit der Dichte, und d die Dichte bezeichnet. ZÖLLNER bemerkt, dass danach sich auch das Intensitätsverhältniss zweier Linien erheblich ändern kann durch blosse Veränderung der Dichte. Es scheint indessen, als ob diese Schlüsse aus Kirchhoff's Gesetz für uns wesentlich nicht in Betracht kämen; sie sind zwar zweifellos richtig, so lange das Molekel und seine Bewegungen unverändert bleiben. Aber sie genügen nicht, um die Thatsachen zu erklären, denn sie berücksichtigen nicht die Hauptwirkung der vermehrten Dichte, nämlich die Abnahme der freien Weglänge. Wie wir früher sahen, werden durch die Zusammenstösse alle denkbaren Schwingungen angeregt; nimmt die freie Weglänge ab, so muss der Einfluss der Momente des Stosses grösser werden, die Eigenschwingungen müssen zurücktreten gegenüber den andern. Die Versuche zeigen, dass bei Zunahme der Dichte viele Linien ihre scharfe Begrenzung verlieren, breiter werden. Man kann bei manchen Linien die Verbreiterung ausserordentlich weit treiben; so wird die Magnesiumlinie bei 2852 manchmal mehrere hundert Angström'sche Einheiten breit, und die Wasserstofflinien können durch erhöhten Druck des Gases so verbreitert werden, dass sie zusammenstossen und ein continuirliches Spectrum bilden 1). Auch diese Thatsache lässt sich erklären, wenn man annimmt, dass die den Eigenschwingungen benachbarten leichter entstehen, als andere; man sollte indes erwarten, dass sich die Linien dann nach beiden Seiten gleichmässig verbreitern würden. Dies ist vielfach der Fall, fast ebenso häufig aber ist die Verbreiterung nur einseitig: so haben wir z. B. im Lithium eine Linienserie, die sich gleichmässig verbreitert, eine andere Serie, deren Linien nur nach der Seite der längeren Wellen unscharf werden<sup>2</sup>); ähnliches findet sich sehr häufig, z. B. bei den Elementen der zweiten MENDELEJEFFschen Gruppe. Die einseitige Verbreiterung findet meist nach der rothen Seite statt, seltener nach der der kürzeren Wellen, z. B. bei den Na-Linien 5676, 5670, bei Jn 2781, 2751, 2737, bei Cd 2962, 2862, 2819, und manchen andern.

Es ist von vornherein anzunehmen, dass auch die Temperatur die Verbreiterung beeinflusst, da von ihr die Stärke der Stösse bedingt ist. Von manchen Seiten, z. B. von Fievez³), wird sogar angenommen, dass hauptsächlich die Temperatur die Verbreiterung bewirke; allein es lässt sich in den zum Beweise angeführten Fällen stets nachweisen, dass die Temperatursteigerung eine Drucksteigerung bedingt habe. Die experimentellen Ergebnisse scheinen sogar zu zeigen, dass bei niedriger Temperatur die Verbreiterung durch Druck leichter erfolge, als bei hoher Temperatur, so dass Lippich diese Verbreiterung mit der Abweichung der Gase vom Gay-Lussac-Mariotte'schen Gesetz in Beziehung bringt.

Auch noch in anderer Richtung kann der Druck, die zunehmende Dichte wirken; nicht nur die freie Bewegung des Molekels wird gehemmt, sondern die

<sup>1)</sup> FRANKLAND, Proc. Roy. Soc. 16. 1868.

<sup>2)</sup> KAYSER und RUNGE, Abhandl. d. Berl. Akad. 1890 u. 1891.

<sup>3)</sup> Fievez, Bull. Acad. roy. de Belg. (3) 1; Bull. Acad. roy. de Belg. (3) 7. 1884.

<sup>4)</sup> LIPPICH, POGG. Ann. 139. 1870.

Beschaffenheit des Molekels kann geändert werden, sein Bau wird complicirter. Es existirt ein eklatantes Beispiel hierfür. Der Sauerstoff giebt ein Absorptionsspectrum, welches aus Linien besteht. Bringt man ihn aber unter höheren Druck so tritt daneben noch ein zweites Absorptionsspectrum, ein Bandenspectrum auf, was Janssen 1) zuerst beobachtete. Beide Spectra verhalten sich verschieden: die Intensität des ersten nimmt zu proportional der Dichte und proportional der Dicke der Schicht, entspricht also dem Kirchhoff'chen Gesetz. Das Bandenspectrum wird intensiver proportional der Dicke der Schicht, aber proportional dem Quadrat der Dichte. Mit zunehmender Dichte wächst offenbar die Zahl der zusammengesetzten Molekeln in der Masseneinheit, gleichzeitig die Masse der Volumeinheit, so dass sich das Janssen'sche Gesetz ergiebt. Die einfachen Molekeln geben das Linienspectrum, die zusammengesetzten das Bandenspectrum, sie müssen sich also verschieden verhalten. Diesen Janssen'schen Versuch können wir daher direkt als Beweis für die Anschauung auffassen, dass das Bandenspectrum anderem und zwar zusammengesetzterem Molekularbau entspreche. Absolut beweisend würde er sein, wenn man den Druck soweit fortsetzen könnte, dass das Linienspectrum ganz verschwände, weil alle einfachen Molekeln verschwunden sind; es scheint, als habe Olszewski2) im flüssigen Sauerstoff dieselben Banden beobachtet, während er von den Absorptionslinien keine Spur entdecken konnte. Damit wäre obiger Beweis erbracht.

Es ist mehrfach z. B. zuletzt von EBERT³) in Ueberlegung gezogen worden, ob nicht auch die Bewegung der Molekeln nach dem Doppler'schen Princip eine Verbreiterung hervorbringe. Bezeichnen wir mit u die Molekular-Geschwindigkeit, so werden von den Molekeln einer Gasmasse einzelne sich mit dieser Geschwindigkeit uns nähern, andere sich entfernen. Daher sollten nach dem Doppler'schen Princip die Ränder einer Linie von der Wellenlänge  $\lambda$  werden  $\lambda_1 = \lambda \left(1 - \frac{u}{v}\right)$  und  $\lambda_2 = \lambda \left(1 + \frac{u}{v}\right)$ , wo v die Lichtgeschwindigkeit bezeichnet, also die Breite der Linie  $= \lambda_2 - \lambda_1 = 2\lambda \frac{u}{v}$ .

u ist proportional der Wurzel aus der absoluten Temperatur, umgekehrt proportional der Wurzel aus dem Atomgewicht. Es würde also aus dem Dopplerschen Princip folgen, dass erstens die Linien von grösserer Wellenlänge breiter sind als die von kleinerer; zweitens, dass die Linien der Elemente von kleinem Atomgewicht dicker sind, als die von hohem Atomgewicht; drittens, dass mit steigender Temperatur die Linien breiter werden. Diese Folgerungen lassen sich wirklich bestätigen; wenn man die Spectra der Elemente untersucht, zeigt sich sehr auffallend die erste Folgerung; auch der Rowland'che Sonnenatlas zeigt, dass im Ultraviolett die Linien im Allgemeinen viel feiner sind, als im Roth.

Auch für die zweite Folgerung habe ich bei Photographie der Spectren zahlreiche zutreffende Beispiele beobachtet.

Wenn man aber von der qualitativen zur quantitativen Beobachtung übergeht, die Breite nach dem Doppler'schen Princip berechnet und mit der Beobachtung vergleicht, so scheint das Gesetz sich nicht zu bestätigen, die Linien scheinen schmaler zu sein, als sie sein sollten. Ob aber der Schluss, den EBERT aus seinen Versuchen zieht, das Doppler'sche Princip gelte nicht, ganz fest steht, scheint mir noch zweifelhaft<sup>4</sup>).

<sup>1)</sup> JANSSEN, Compt. rend. 102. 1886.

<sup>2)</sup> Olszewski, Wied. Ann. 33. 1888.

<sup>3)</sup> EBERT, WIED. Ann. 36. 1889.

<sup>4)</sup> Vergl. RAYLEIGH, Phil. Mag. (5) 27, pag. 298. 1889.

Die hier entwickelten Anschauungen über die Entstehung der Spectren, namentlich die Annahme, dass das Spectrum sich nicht wesentlich ändere, so lange das Molekel dasselbe bleibt, dass daher das Banden- und das Linienspectrum allotropen Modificationen des Molekels zuzuschreiben seien, wird heute von fast allen Spectroskopisten getheilt. Aber es ist zu erwähnen, dass noch eine andere Auffassung existirt, welche WÜLLNER¹) vertritt. Er nimmt an, das Molekel bleibe ganz unverändert, aber seine Emission sei Function der Temperatur, und zwar so, dass bei niedriger Temperatur das Bandenspectrum emittirt werde, bei höherer das Linienspectrum; beide zusammen bilden aber erst das ganze Spectrum der betreffenden Substanz, und es finde eine ganz continuirliche Verwandlung des einen Spectrums in das andere statt.

Als einzigen Beweis für diese Anschauung führt WÜLLNER nur die Thatsache an, dass bei gesteigerter Intensität der Entladung in Geissler'schen Röhren, also vermuthlich bei gesteigerter Temperatur, das Bandenspectrum allmählich schwächer wird, das Linienspectrum aber heller. Aber genau dasselbe muss nach unserer Auffassung eintreten: bei gesteigerter Temperatur wird die Zahl der Molekeln der ersten Modification immer kleiner, die der zweiten immer grösser, so dass das Bandenspectrum verblasst, das Linienspectrum intensiver wird, um schliesslich allein übrig zu bleiben. Nach der WÜLLNER'schen Auffassung sollte man aber einen ganz continuirlichen Uebergang des einen Spectrums in das andere, eine Verschiebung der Linien und ebenso noch weitere Veränderungen erwarten, nachdem das Linienspectrum erreicht ist, man könnte von einem bestimmten Spectrum überhaupt nicht sprechen, sondern nur von dem Spectrum bei bestimmter Temperatur. Aber dem widersprechen alle bekannten Thatsachen: das Spectrum des brennenden Magnesiumdrahtes z. B. ist im Wesentlichen ganz dasselbe, wie das des Magnesiumbogenlichtes, oder das der stärksten Inductionsfunken zwischen Magnesiumelektroden. Eine Verschiebung von Linien ist selbst bei den genauesten Messungen niemals beobachtet worden, weder beim Bandennoch beim Linienspectrum. Die Wüllner'sche Auffassung erklärt nicht eine einzige Thatsache besser, als die allgemein übliche Auffassung, dagegen kommt sie mit zahlreichen Erscheinungen, welche in diesem Abschnitt angeführt sind, in Widerspruch 2).

Von Lockyer<sup>3</sup>) ist eine Methode der Beobachtung ersonnen worden, deren Bedeutung lange nicht genug gewürdigt wird, die sogen. Methode der langen und kurzen Linien. Sie gestattet sofort im Spectrum den Einfluss von Temperatur und Dichte zu erkennen. Als Lichtquelle denken wir uns eine Bogenlampe oder den Inductionsfunken, welche horizontal gelagert seien. Man entwirft mittelst einer Linse ein Bild der Lichtquelle auf dem Spalt; dann wird jeder Punkt des Spaltes von Licht getroffen, welches von einem Punkte der Quelle herrührt, die Mitte des Bildes wird durch Strahlen aus der Mitte des Bogens gebildet, die Ränder durch Randstrahlen. Nun ist in der Mitte des Bogens der Dampf jedenfalls dichter, die Temperatur höher, als an den Rändern, und wenn die Emission dadurch beeinflusst wird, muss die Mitte des Spectrums anders aussehen, als die Ränder. Dies tritt wirklich ein: viele Linien finden sich nur in der Mitte, andere gehen von einem Rande zum andern, kurz die

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) WÜLLNER, WIED. Ann. 8, 1879; WIED. Ann. 34. 1888; Sitzungsber. d. Berl. Akad. 38. 1889; WÜLLNER, Lehrbuch der Physik.

<sup>2)</sup> KAYSER, WIED. Ann. 42. 1891.

<sup>3)</sup> LOCKYER, Phil. Trans. 163, pag. 253 u. 639. 1873.

Linien haben ganz verschiedene Länge. Gleichzeitig sind sie in der Mitte dicker, als an den Spitzen. Die langen Linien sind durchaus nicht immer die stärksten, sondern sowohl starke als schwache Linien können kurz oder lang sein. Die Bedeutung der Erscheinung ist klar: Die kurzen Linien sind solche, welche nur bei hoher Temperatur, grosser Dichte auftreten, die langen Linien aber solche, welche ausserdem auch bei niedrigerer Temperatur, geringer Dichte bestehen bleiben; dies sind also die Hauptlinien der Substanz, die wir immer zu sehen erwarten können, wenn auch nur Spuren des Elementes vorhanden sind, während das Auftreten der kurzen Linien an bestimmte Bedingungen geknüpft ist.

Es war vorher von der Selbstumkehr der Linien die Rede; die sich selbst umkehrenden Linien sind, was hier hervorgehoben sei, wenn auch nicht identisch, so doch nahe verwandt mit den langen Linien; denn, damit Umkehrung eintreten kann, muss der Dampf dieselbe Linie bei hoher und niedriger Temperatur emittiren, er braucht sie aber nicht auch bei dichtem und dünnem Dampf zu emittiren. Lockver hat für einige Elemente die Länge der Linien gemessen, leider aber die Untersuchung nicht systematisch durchgeführt.

Es ist bisher nur von einem Leuchtendwerden in Folge von Temperatursteigerung die Rede gewesen, weil man früher nur auf diese Weise Licht hervorbringen zu können glaubte. Aber wie unsere Betrachtungen zeigen, spielt die Wärme dabei keine andere Rolle, als dass sie die Molekeln in Bewegung bringt und Atomschwingungen erzeugt. Jedes andere Mittel zur Erzeugung von Atomschwingungen wird daher auch ohne Temperatursteigerung Licht hervorrufen können, und E. Wiedemann hat das grosse Verdienst, dies für Geissler'sche Röhren zuerst bewiesen zu haben.

Aber man ist einen Schritt weiter gegangen; HITTORF 1) und SIEMENS 2) haben Versuche mitgetheilt, nach denen bis auf etwa 2000° erhitzte Gase kein Licht aussenden, und daraus geschlossen, dass Gase überhaupt nicht durch Temperaturerhöhung leuchtend werden können. Diese Möglichkeit ist in der That noch nie bewiesen. Trotzdem kann ich den Schluss von SIEMENS nicht als genügend anerkennen. Die Gase haben ein ausserordentlich kleines Absorptionsvermögen, sie müssen daher auch ein sehr geringes Emissionsvermögen haben, und da auch noch die Masse des erhitzten Gases sehr klein ist, so scheint es nicht allzu überraschend, dass sie bei 1500° nicht leuchten. Erst viel stärkere Schwingungen, wie sie bei weit höherer Temperatur erregt werden, würden dann Licht erzeugen, und wir schliessen aus den Thatsachen, dass auch Inductionsstösse solche stärkere Schwingungen erzeugen.

Pringsheim<sup>3</sup>) ist kürzlich sogar noch weiter gegangen; er bestreitet auch, dass bei Dämpfen überhaupt je die Temperatursteigerung ein Leuchten hervorbringe, und meint, dass nur chemische Processe dazu im Stande seien. Die Versuche, die Pringsheim mit Natriumdampf ausgeführt hat, scheinen mir aber durchaus nicht beweisend zu sein, die von ihm angenommenen chemischen Wirkungen sind doch zum Theil recht künstlich und jedenfalls nicht zu beweisen. Ich gebe ohne weiteres zu, dass chemische Reactionen ein gewaltiges Mittel zu Erschütterungen der Molekeln sind, und daher Leuchten hervorrufen müssen, aber ich kann nicht einsehen, weshalb unsere einfachste Art, die Molekeln in heftige Bewegung zu versetzen und durch die Zusammenstösse Atomschwingungen

<sup>1)</sup> HITTORF, WIED. Ann. 7. 1879; 19. 1883.

<sup>2)</sup> SIEMENS, WIED. Ann. 18. 1883.

<sup>3)</sup> PRINGSHEIM, WIED. Ann. 45. 1892.

hervorzurusen, kein Licht geben soll. Bevor nicht zwingende Beweise für das Gegentheil erbracht werden, müssen wir dabei bleiben, dass es nur auf die Atomschwingungen ankommt, einerlei ob dieselben durch Wärme, durch Electricität, durch chemische Wirkungen oder wie auch sonst hervorgebracht seien. Auch der Umstand, dass wir einige Spectra in Emission und Absorption kennen, — und bei letzterer kann von chemischer Wirkung doch keine Rede sein — ist gegen Pringsheim beweisend. Es wäre hier das Cyanspectrum und ein Spectrum des Jods zu nennen.

# b) Absorption des Lichts.

In Betreff der Absorption des Lichts können wir uns kürzer fassen, da sie nach dem Kirchhoff'schen Gesetz einfach eine Umkehrung der Emission ist: jede Substanz giebt das Absorptionsspectrum, welches sie bei derselben Temperatur und den gleichen molekularen Verhältnissen emittiren würde. So finden wir denn, dass im Allgemeinen feste und flüssige Körper continuirliche Absorption hervorbringen, Gase und Dämpfe aber discontinuirliche, und zwar bei niedriger Temperatur Banden, bei hoher Linien. Durch zahlreiche Versuche, namentlich von Lockyer und von Liveing und Dewar, ist nachgewiesen, dass Absorption und Emission der Dämpfe einander in der That proportional sind bei gleicher Temperatur; die Absorption ergänzt daher unsere Kenntniss für Temperaturen, bei denen noch gar keine Emission stattfindet.

Auf dem Gebiet der Absorption sind die Fälle sehr zahlreich, wo wir den Einfluss der veränderten Molekurlarconstitution oder der beschränkten Freiheit der Molekeln beobachten können; da die Beobachtungen vielfach bei niedriger Temperatur gemacht werden, sind wir den Punkten des Ueberganges aus dem dampfförmigen in den flüssigen oder aus dem flüssigen in den festen Aggregatzustand nahe, und kleine Aenderungen der Dichte oder der Temperatur müssen stark wirken. Einige Beispiele seien angeführt: Joddampf zeigt bei geringer Dichte ein sehr schönes Bandenspectrum; sowie die Dichte wächst, wird die Absorption continuirlich. Aehnliches zeigen sehr viele Dämpfe auch von Metallen. Den Einfluss der Molekularconstitution haben wir schon oben bei dem Sauerstoffspectrum besprochen, andere interessante Fälle hat STENGER 1) angeführt; so zeigen viele Farbstoffe ein anderes Absorptionsspectrum in Lösung, als eingetrocknet, fest; stellt man aber Lösungen mit Gelatine, Leim oder dergleichen her und lässt sie eintrocknen, so bleibt das Absorptionsspectrum des flüssigen Zustandes bestehen, offenbar weil die Bewegung der Molekeln während des Erstarrens so gehindert ist, dass complicirtere Molekeln nicht entstehen können. Jod zeigt in Schwefelkohlenstoff gelöst die violette Farbe des Joddampfes, in Alkohol gelöst die braune Farbe des festen Körpers; diese wird daher wohl einem zusammengesetzteren Molekel angehören. Dem entsprechend wird auch die Lösung in Schwefelkohlenstoff braun, wenn man sie in fester Kohlensäure und Aether abkühlt2).

Von Kundt<sup>3</sup>) ist beobachtet worden, dass die Absorptionsstreifen vieler Farbstoffe in verschiedenen Lösungsmitteln etwas verschiedene Lage haben, dass sie um so mehr nach dem rothen Ende des Spectrums verschoben sind, je grösser das Brechungs- und Dispersionsvermögen des Lösungsmittels ist. Wir

<sup>1)</sup> STENGER, WIED. Ann. 33. 1888.

<sup>2)</sup> E. WIEDEMANN, Sitzungsber. d. phys. med. Soc. z. Erlangen. 1887.

<sup>3)</sup> Kundt, Pogg. Ann. Jubelbd. 1874; Wied. Ann. 4. 1878.

werden hierin eine Beeinflussung der Schwingungen des Farbstoffmolekels durch die des Lösungsmittels sehen können. In Fällen, wo die Kundt'che Regel sich nicht bestätigt, wo das Spectrum sich ganz ändert, wie es z. B. von H. W. Vogel<sup>1</sup>) beobachtet wurde, nehmen wir veränderten Molekularbau an.

Während die meisten Flüssigkeiten continuirliche Absorption wenigstens grösserer Theile des Spectrums zeigen, finden sich einige, welche mehr oder weniger scharf begrenzte Absorptionsstreifen erzeugen, und diese Fälle sind besonders wichtig und interessant. Es können hier nur einige besonders auffallende Thatsachen angeführt werden. In erster Linie seien die seltenen Erden genannt, welche fast sämmtlich im sichtbaren und ultravioletten Theil des Spectrums Absorptionsstreifen zeigen und fast nur dadurch erkannt und getrennt werden konnten. Jährlich wird ihre Zahl noch vergrössert, wenn auch meist in recht unsicherer Weise, da die chemischen Hilfsmittel zur Trennung hier zu versagen anfangen. Die Literatur, an welcher sich namentlich Delafontaine, Marignac, Lecoq de Boisbaudran, Cleve, Nilson, Soret, Crookes, Auer, A. Krüss betheiligt haben, ist sehr umfangreich<sup>3</sup>).

Ferner sind unter den Körpern mit Absorptionsstreifen viele Salze von Cobalt, Chrom und Mangan zu nennen. Von practischer Wichtigkeit sind die Spectren der Farbstoffe, da sie vielfach das bequemste Unterscheidungsmittel für dieselben sind. Hierher gehören auch der Farbstoff des Blutes, das Oxyhämoglobin, und der Farbstoff der Pflanzen, das Chlorophyll, welches nach neuerer Untersuchung aus zwei Farbstoffen gemischt ist.

Zu wichtigen Resultaten hat die Untersuchung im Ultravioletten und Ultrarothen geführt. Namentlich Hartley und Huntington<sup>3</sup>) haben die Absorption der Kohlenwasserstoffe im Ultraviolett studirt und gefunden, dass dieselben charakteristische Spectra geben, durch welche sich isomere Körper leicht unterscheiden lassen.

Aehnliche Untersuchungen wurden von Abney und Festing<sup>4</sup>) im Ultraroth ausgeführt. Sie fanden scharfe und unscharfe Linien und Banden. Die Absorptionslinien werden durch Wasserstoff hervorgebracht; sobald Sauerstoff in die Verbindung tritt, erscheinen Banden, welche das Licht zwischen zwei oder mehr Wasserstoff linien absorbiren, aber immer von solchen Linien begrenzt sind. Die Resultate werden in folgender Tabelle zusammengefasst:

Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff giebt cannelirte Bänder, wenige Linien.

Kohlenstoff,	Wasserstofl	uno	1 Cl	nlor	gight Bänder mit scharfen
"	"	"	Br	om	giebt Bänder mit scharfen Rändern und viele Linien.
Kohlenstoff	und Chlor.				)
"	" Stickste	off			giebt keine besondere Absorption.
,,	" Schwef	el.			J

<sup>1)</sup> H. W. Vogel, Berl. Monatsber. 1878.

<sup>2)</sup> Einen Theil der Literatur und der Resultate siehe bei KAYSER, Lehrbuch der Spectralzhalyse. 1883; CROOKES, Journ. chem. Soc. 1889.

<sup>3)</sup> HARTLEY und HUNTINGTON, Phil. Trans. 170. 1879; Proc. Roy. Soc. 31. 1880; siehe auch Soret et Rilliet, Compt. rend. 110. 1890. Wichtige Untersuchungen über Zusammenhang zwischen Molecularbau und Absorptionsspectrum giebt HARTLEY: Journ. of the chem. Soc. 37, pag. 676; 39, pag. 153; 41, pag. 45; 47, pag. 685; 51, pag. 152; 53, pag. 641.

<sup>4)</sup> ABNEY and FESTING, Proc. Roy. Soc. 31. 1881; Nature 1881.

Wasserstoff und Sauerstoff giebt Banden und Linien.

Wasserstoff und Chlor . . . . } giebt nur Linien.

Es bleiben uns in Betreff der Absorption noch zwei praktisch wichtige Punkte zu besprechen. Alles Glas absorbirt die kurzen Wellen; je nach der Glassorte sind kleine Unterschiede vorhanden, aber bei etwa 350 μμ beginnt die Absorption stark zu werden, um bei etwa 300 μμ vollkommen zu sein. Stokes fand zuerst, dass Quarz diesen Uebelstand nicht theilt, dann fand Cornu im Schweizer Flussspath ein zweites geeignetes Material. Für Spectralapparate, die auch im Ultraviolett gebraucht werden sollen, stellt man daher Linsen und Prismen aus diesen Substanzen her; die Prismen werden meist so geschliffen, dass die optische Axe senkrecht zur Halbirungsebene des brechenden Winkels steht, dass die Strahlen, welche unter dem Minimum der Ablenkung das Prisma passiren, nicht doppelt gebrochen werden. Cornu setzt die Prismen aus zwei Hälften zusammen, deren eine rechtsdrehend, die andere linksdrehend ist. Quarz scheint für die Wellen unter 200 μμ auch undurchlässig zu werden, so dass für die allerkürzesten Wellen nur Flussspath brauchbar ist 1).

Auch die atmosphärische Luft absorbirt nach Cornu  $^2$ ) die kurzen Wellen vollständig, wodurch das plötzliche Enden des Sonnenspectrums bei etwa 300  $\mu\mu$  hervorgebracht sein soll. Cornu fand, dass in grossen Höhen das Spectrum weiter reicht, ebenso bei hohem Sonnenstand weiter, als bei niedrigem. So erhält Cornu Photographien des Sonnenspectrums bis zur Wellenlänge

In Viege (660 m Höhe)	Auf dem Rigi (1650 m):	Am Riffelhaus (2570 m):
Um 9 h 39 m 295·7	Um 9 h 20 m 295.7	Um 11 h 52 m 294·3
" 1 h 20 m 295·4	,, 12 h 44 m 294·8	,, 1 h 44 m 294·5
" 4 h 27 m 300·9	,, 4 h 17 m 300·6	

Cornu schliesst, dass auf je 700 bis 900 m Erbebung die Länge des Spectrums um 5  $\mu\mu$  wachse. Die Absorption durch die Luft soll es uns auch unmöglich machen, sehr kurze Wellen von irdischen Lichtquellen zu beobachten; eine Luftschicht von 10 m Länge soll die Wellen unter 211·8  $\mu\mu$  vollständig absorbiren, eine Schicht von 1 m die Wellen bis 184·2, eine Schicht von 0·1 m Wellen bis 156·6  $\mu\mu$ . In der That sind in Luft noch nie kürzere Wellen beobachtet worden, während es V. Schumann gelungen ist, im Vacuum oder in verdünntem Wasserstoff Linien zu erhalten, die wohl von 100  $\mu\mu$  nicht weit abliegen³). Nach Hartley⁴) soll Ozon der Bestandtheil der Luft sein, der die Absorption hervorbringt.

# 5) Beziehungen zwischen den verschiedenen Linien desselben Elementes und zwischen den Spectren verschiedener Elemente.

#### a) Linienspectra.

Wenn wir annehmen, dass die Linien eines Spectrums uns direkt die Schwingungen des emittirenden Atoms kennen lehren, so ist die grosse Anzahl der Linien bei vielen Elementen sehr auffallend; besitzt doch das Eisenspectrum

<sup>1)</sup> SCHUMANN, Photographische Rundschau 1890.

<sup>2)</sup> CORNU, Compt. rend. 88. 1879.

<sup>3)</sup> Schumann, Photographische Rundschau 1892.

<sup>4)</sup> HARTLEY, Journ. of the chem. soc. 39, pag. 111. 1881.

an 5000 Linien1). Wir können freilich wohl mit Recht annehmen, dass die Linien eines Spectrums nicht von lauter gleichartigen Atomen erzeugt werden; wir werden in einem leuchtenden Dampf Molekeln von sehr verschiedener Temperatur, daher sehr verschiedenem Bau haben, und wir beobachten stets nur die Summe der Wirkungen aller; das ist auch der Grund, weshalb bei Temperaturänderungen sich das Spectrum nur langsam, nie sprungweise ändert. Wollte man aber so weit gehen, jede einzelne Linie einem besonders gebauten Molekel, oder einem Atom desselben zuzuschreiben, so wäre eine solche Erklärung höchst unbefriedigend. Sie ist indessen auch nicht nöthig: wir wissen, dass jeder schwingende Körper gleichzeitig eine ganze Anzahl von Schwingungen ausführt, dass wir ausser dem Grundton Obertöne haben, und es liegt nahe, diese akustische Thatsache auf die Optik zu übertragen. Die möglichen Obertöne sind stets bedingt durch die Beschaffenheit des schwingenden Körpers, durch seine Dimensionen, die elastischen Kräfte, die schwingende Masse; die Schwingungszahlen der möglichen Töne werden durch eine Gleichung gegeben, in welche diese Grössen als Constanten eingehen. Freilich bietet die theoretische Ableitung dieser Gleichung in den meisten Fällen unüberwindliche mathematische Schwierigkeiten dar, und nur für die einfachsten Fälle, für einen Stab, eine Platte, eine Kugel, einen Ring u. s. w. ist die Gleichung ermittelt worden, aber sie muss immer existiren.

Uebertragen wir dies auf die Spectren, so können wir annehmen, dass ein Atom nicht nur eine Linie erzeugt, sondern eine ganze Serie derselben, welche sich durch eine Gleichung müssen zusammenfassen lassen. Kennten wir den Bau des Molekels und die zwischen den Atomen wirkenden Kräfte, so würden wir die Gleichung theoretisch entwickeln können. Da das nicht der Fall ist, können wir versuchen, sie empirisch aus den Linienserien zu ermitteln; dann wird sie uns umgekehrt Fingerzeige für den Bau des Molekels geben können, und darin beruht die grosse Wichtigkeit dieser Untersuchungen.

Musikalisch allein brauchbar sind die Fälle, wo die Obertöne harmonisch zum Grundton sind; dieser Fall ist daher der bekannteste und da er gleichzeitig der einfachste ist, so begann man damit, nach harmonischen Obertönen zu suchen, in welchem Falle also die Wellenlängen oder Schwingungszahlen im Verhältnisse ganzer Zahlen stehen müssen. Stoney<sup>2</sup>) fand, dass die Wasserstofflinien C, F, h im Verhältniss 20:27:32 stehen, und auch die erste der später gefundenen Ultravioletten Linien bei H steht mit der Linie bei G im Verhältniss 35:32, so dass wir die Anfänge von zwei harmonischen Serien im Wasserstoff hätten. Dann haben Stoney und Reynolds3) gefunden, dass von den 108 Absorptionslinien des Chromoxychlorids 31 sich als Obertöne darstellen lassen, deren Ordnungszahl zwischen 628 und 733 liegt. Ebenso macht Soret a) darauf aufmerksam, dass drei dreifache Gruppen des Mg sich als der 20., 27., 31. Oberton angenähert darstellen lassen, und 4 Linien im Cd als der 20., 23., 27., 31. harmonische Oberton. Nach diesen recht ärmlichen Resultaten hat Schuster 5) dem Suchen nach harmonischen Tönen ein Ende gemacht. Er berechnet die Wahrscheinlichkeit dafür, dass bei ganz willkürlicher Vertheilung von Linien über

<sup>1)</sup> KAYSER und RUNGE, Abhandl. d. Berl. Akad. 1888.

<sup>2)</sup> STONEY, Phil. Mag. (4) 41. 1871; Nat. 21, pag. 508. 1880.

<sup>3)</sup> STONEY und REYNOLDS, Phil. Mag. (4) 42. 1871.

<sup>4)</sup> SORET, Phil. Mag. (4) 42. 1871.

<sup>5)</sup> SCHUSTER, Proc. Roy. Soc. 31. 1881.

das Spectrum eine gewisse Zahl von Linien nahezu in ganzzahligem Verhältniss stehe; er prüft darauf hin das von Angström gemessene Eisenspectrum und stellt die Resultate in folgender Tabelle zusammen:

Nenner	Fehler ±	0.0000505	Fehler ± 0.0000755			
remei	beobachtet	berechnet	beobachtet	berechnet		
0- 10	48	52	64.	77		
10- 20	180	206	250	308		
20 - 30	329	363	469	544		
30- 40	478	521	664	779		
40- 50	625	679	912	1015		
50 - 60	777	837	1163	1251		
60 70	886	968	1318	1447		
70 80	924	896	1337	1340		
80- 90	667	629	989	940		
90-100	253	241	393	361		

Die Rechnung ist für zwei zugelassene Fehler-Grenzen der Wellenlängen durchgeführt; die erste Spalte giebt den Namen des Bruches, der das ganzzahlige Verhältniss darstellt, die 2. und 4. Spalte die Zahl der für diesen Fall beobachteten Linien, die 3. und 5. die Zahl der berechneten Linien. Es zeigt sich deutlich, dass die vorkommenden ganzzahligen Verhältnisse zufällige sind, dass wir nach harmonischen Obertönen nicht suchen dürfen.

Trotzdem sind zweifellos zusammengehörige Linien, Linienserien, in zahlreichen Spectren vorhanden. Wenn man findet, dass z. B. im Na und K sich stets Paare von Linien zeigen, im Mg, Ca, Zn und anderen Spectren Gruppen von 3 Linien, welche allmählich enger an einander rücken, je mehr man nach dem ultravioletten Ende kommt, wenn man die Reihe der ultravioletten Linien des Wasserstoffs ansieht, welche zuerst von Huygins¹), dann von H. W. Vogel²), Cornu³), Ames⁴) gemessen sind; wenn man ferner findet, dass häufig die Linien abwechselnd scharf und unscharf sind, worauf zuerst Liveing und Dewar⁵) autmerksam gemacht haben, so ist man nicht zweifelhaft darüber, dass ein gesetzmässiger Zusammenhang zwischen den Linien existirt, dass sie sich in Serien ordnen lassen, wenn auch nicht in harmonische Serien.

Der erste, dem es gelang, für eine solche Serie die Gleichung aufzustellen, war Balmer<sup>6</sup>); er fand, dass die Gleichung  $\lambda = A \frac{n^2}{n^2-4}$  die 14 Linien des Wasserstoffs ergiebt, wenn man für n die Zahlen von 3–15 einsetzt und die Constante A passend bestimmt. Die folgende Tabelle zeigt die Uebereinstimmung, wenn die Messungen von Cornu<sup>7</sup>) oder die zuverlässigeren von Ames<sup>8</sup>) benutzt werden, wobei sich A zu 3645·42 oder 3647·20 ergiebt:

<sup>1)</sup> Huygins, Phil. Trans. 171. 1880.

<sup>2)</sup> H. W. Vogel, Berl. Mon.-Ber. 1879 u. 1880.

<sup>3)</sup> CORNU, Journ. d. Phys. (2) 5. 1886.

<sup>4)</sup> AMES, Phil. Mag. (5) 30. 1890.

<sup>5)</sup> LIVEING und DEWAR, Phil. Trans. 174. 1883.

<sup>6)</sup> BALMER, WIED. Ann. 25. 1885; HAGENBACH, WIED. Ann. 25. 1885; Beibl. WIED. Ann. 11. 1887.

<sup>7)</sup> CORNU, Journ. d. Phys. (2) 5. 1886.

<sup>8)</sup> AMES, Phil. Mag. (5) 30. 1890. Die Zahlen von AMES sind auf das Vacuum reducirt.

n	Cornu	berechnet	Differenz	AMES	berechnet	Differenz
3	6562.1	6561.8	+0.3	6564.97	6564.96	0.0
4	4860.7	4860.6	+ 0.1	4862.93	4862.93	0.0
5	4339.5	4339.8	- 0.3	4342.00	4341.90	+ 0.1
6	4101.2	4101.1	+0.1	4103.11	4103.10	0.0
7	3969.2	3969.5	- 0.3	3971.40	3971.4	0.0
8	3888.1	3888.4	- 0.3	3890.3	3890.3	0.0
9	3834.9	3834.8	+ 0.1	3836.8	3836.7	+ 0.1
10	3797.3	3797.3	0.0	3799.2	3799-2	0.0
11	3769.9	3770.0	0.1	3771.9	3771.9	0.0
12	3750.2	3749.6	+ 0.6	3751.3	3751.4	- 0.1
13	3734.1	3733.8	+ 0.3	3735.3	3735.6	- 0.3
14	3721.1	3721.4	- 0.3	3722.8	3723.2	- 0.4
15	3711.2	3711.4	0.2	3712.9	3713.2	- 0.3

Man kann nach diesen Zahlen sagen, dass die Formel in der That nahezu innerhalb der Beobachtungsfehler, die bei Ames etwa  $0\cdot1-0\cdot2$  A.-E. betragen mögen, mit den Messungen übereinstimmende Werthe liefert. Ganz kürzlich hat Deslandres noch 5 weitere Linien dieser Serie in dem Spectrum der Protuberanzen aufgefunden, die ebenfalls vortrefflich mit der Rechnung stimmen. Gleichzeitig mit der Balmer'schen Formel erschien eine Mittheilung von Cornu 1), nach welcher im Spectrum des Aluminium und des Thallium Serien liegen sollten, welche sich aus der Wasserstoffserie ableiten lassen durch die Gleichung  $\lambda = a + b\lambda_1$ , wo  $\lambda_1$  eine Wasserstofflinie, a und b Constante sind. Diese Angabe hält indess bei genauerer Messung nicht Stich 2).

Im Jahre 1887 nahmen Kayser und Runge<sup>3</sup>) die Frage auf, und fanden, dass durch eine etwas erweiterte Balmer'sche Formel sich in vielen Elementen Serien darstellen lassen. Führen wir statt der Wellenlängen ihr Reciprokes, also eine der Schwingungszahl proportionale Grösse ein (wenn man nämlich den Brechungsexponent der Luft als constant betrachtet), so wird die reciproke Balmersche Formel:  $\frac{1}{\lambda} = A + Bn^{-2}$ . Es liegt nahe, eine Reihe noch steigenden negativen Potenzen von n auf der rechten Seite zu setzen. Ob aber eine solche Reihe mit etwa 3 Gliedern wirklich die Serie genügend darstellt, liess sich wegen der mangelhaften Kenntniss der Wellenlängen nicht ermitteln. Kayser und Runge unternahmen daher ganz neue Bestimmungen der Linienspectren und fanden<sup>4</sup>), dass die Formel  $\frac{1}{\lambda} = A + Bn^{-2} + Cn^{-4}$  sich am besten den Beobachtungen anschliesst.

Um ein Bild der Genauigkeit zu geben, sei eine Serie im Lithiumspectrum angeführt.

n	beobachtet	berechnet	Differenz	72	beobachtet	berechnet	Differenz
4	3232.77	3232.77	0.00	8	2425.55	2425.56	<b>—</b> 0·01
5	2741.39	2741.39	0.00	9	2394.54	2394.25	+ 0.29
6	2562.60	2562.60	0.00	10	2373.9	2373.2	+ 0.7
7	2475.13	2475.33	<b>— 0.2</b> 0	11	2359.4	2358.2	+ 1.2

<sup>1)</sup> CORNU, Compt. rend. 100. 1885.

<sup>2)</sup> AMES, Phil. Mag. (5) 30. 1890; KAYSER und RUNGE, Abhandl. der Berl. Akad. 1892.

<sup>3)</sup> RUNGE, Rep. Brit. Ass. 1888.

<sup>4)</sup> KAYSER und RUNGE, Abhandl. d. Berl. Akad. 1890, 1891 u. 1892; Ueber die Spectren der Elemente, 3., 4., 5. und 6. Abschnitt.

Die Serie ist gegeben durch die Gleichung

$$10^8 \lambda^{-1} = 43584.73 - 133669 n^{-2} - 1100084 n^{-4}$$

Aber die Formel ist jedenfalls noch nicht richtig, es fehlt noch ein Glied mit  $n^{-6}$  oder  $n^{-8}$ ; berechnet man nämlich die Wellenlänge für n=3, so ergiebt sich 6 600, während der beobachtete Werth 6708 ist. Aehnliches findet sich in allen Fällen, die längsten Linien werden immer zu klein gefunden; ein Glied mit grossen negativen Potenzen von n würde aber gerade für diese langen Wellen stark wirksam sein, sie vergrössern, für die kleineren Wellen, grössere Werthe von n, würde es fast verschwinden. Es lässt sich indess die Constante eines solchen Gliedes nur so ungenau bestimmen, und seine Einführung würde die übrigen Constanten so wesentlich fälschen können, dass Kayser und Runge darauf verzichtet haben, dies Glied noch zu berechnen.

Die bisherigen Resultate von KAYSER und RUNGE sollen im Folgenden im Auszug zusammengestellt werden. In den meisten der bisher untersuchten Spectren der Elemente der drei ersten Mendelejeff'schen Gruppen finden sich Serien, die sich durch obige Formel darstellen lassen. Bei den Elementen der ersten und dritten Mendelejeffschen Gruppe, d. h. bei Na, K, Rb, Cs, Cu, Ag, Al, In, Tl, finden sich je zwei Serien, für welche B und C identisch, nur A verschieden ist; zwei solche Serien kann man daher als eine Serie von Linienpaaren auffassen, deren Paare die gleiche Schwingungsdifferenz besitzen. Die Elemente besitzen wahrscheinlich alle zwei solche Serien von Paaren. Die erste Serie enthält sehr starke und unscharfe Linien, sie heisse erste Nebenserie, die zweite Serie enthält viel schwächere und schärfere oder nur einseitig nach Roth hin verbreiterte Linien, sie heisse die zweite Nebenserie. Diese schwächere zweite Nebenserie ist bisher nicht beobachtet für Rb und Cs. In jedem Element ist die Schwingungsdifterenz bei beiden Serien fast identisch. Li hat auch eine erste und zweite Nebenserie, aber nicht von Paaren, sondern von einfachen Linien. Bei allen diesen Serien, wie überhaupt bei allen bisher beobachteten, finden KAYSER und RUNGE, dass n=3 die kleinste Zahl ist, für welche sich ein positiver Werth der Schwingungszahl ergiebt, also n=3 stellt die längste mögliche Welle vor, gerade wie es die Balmer'sche Formel auch für Wasserstoff ergiebt.

Die Alkalien sind vor den übrigen Elementen dadurch ausgezeichnet, dass sie noch eine dritte Serie von Paaren (nur bei Li wieder einfache Linien) besitzen, die die stärksten, am leichtesten umkehrbaren Linien des ganzen Spectrums enthält. Sie ist Hauptserie genannt. In ihr ist aber die Schwingungsdifferenz der Paare nicht constant, sondern nimmt ab mit wachsendem Werth von n, ist der 4. Potenz von n umgekehrt proportional. Die grösste vorkommende Schwingungsdifferenz, für n=3, ist aber gleich der der beiden Nebenserien.

Von den Elementen der zweiten Mendelejeff'schen Gruppe sind Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg untersucht. Mit Ausnahme von Ba besitzt jedes Element 6 Linienserien; von ihnen haben je 3 gleiche Constanten B und C, so dass die 6 Serien aufzufassen sind als 2 Serien von Linientriplets. Eine Tripletserie ist wieder stärker und unschärfer, sie heisst wieder erste Nebenserie, die zweite Nebenserie enthält schwächere und schärfere Triplets. Auch hier sind die Schwingungsdifferenzen der Triplets für beide Serien in jedem Element constant.

— Bei Sr ist nur die erste Nebenserie gefunden.

Es ist oben die Hauptserie des Li als Beispiel für die Genauigkeit, mit der die Formeln die Wellenlängen darstellen, gegeben. Hier sei als weiteres Beispiel die erste Nebenserie des Mg aufgeführt. Die erste Linie jedes Triplets ist gegeben durch

 $10^8 \lambda^{-1} = 39796 \cdot 10 - 130398 n^{-2} - 1432090 n^{-4}$ 

die zweite und dritte Linie jedes Triplets erhält man aus der ersten, indem man die Constante A vergrössert um 40.69 oder 60.90.

	berechnet	beobachtet	Differenz		berechnet	beobachtet	Differenz
n = 4	3838.46	3838-44	- 0·02	n = 7	2736.84	2736.84	0.00
	3832.47	3832.46	- 0.01		2733.80	2733.80	0.00
	3829.51	3829.51	0.00		2732.29	2732.35	+ 0.06
n = 5	3097.05	3097.06	+ 0.01	n = 8	2673.15	2672.90	- 0.25
	3093.15	3093.14	- 0.01		2670.25	2669.84	- 0.41
	3091.21	3091.18	- 0.03		2668.81	2668-26	- 0.55
n = 6	2851.53	2852-22	-	n = 9	2633.80	2633.13	- 0.67
	2848.22	2848.53	+0.31		2630.98	2630.52	- 0.46
	2846.58	2846.91	+ 0.33		2629.58	_	_

Für n=3 ergiebt sich 13111; 13041; 13007, also ultrarothe Linien, die bisher nicht beobachtet worden sind, wahrscheinlich aber nach der obigen Bemerkung noch um einige hundert Angström'sche Einheiten grösser sein werden. — Die grössere Abweichung bei 2852 erklärt sich daraus, dass hier gar nicht die Tripletlinie beobachtet ist, sondern eine andere, die stärkste Linie des Mg-Spectrums, welche dicht daneben fällt und die Tripletlinie verdeckt.

Eine Controlle für die Richtigkeit der aufgestellten Formeln kann durch die berechneten ultrarothen Linien geübt werden. Einzelne derselben, z. B. für Li und Na, sind schon länger durch Becquerel und Abney bekannt. Zwei für Cs berechnete Paare hat Snow kürzlich mit dem Bolometer aufgefunden 1).

Während bei den Alkalien alle existirenden Linien durch die Serien aufgenommen werden, ist dies bei den übrigen Elementen nicht der Fall; es zeigt sich, dass je höher der Schmelzpunkt des Elementes ist, desto weniger Prozent aller vorhandenen Linien durch die Serien gebildet werden; es ist offenbar, dass das Serienspectrum eine Temperatur charakterisirt, die ziemlich hoch über dem Siedepunkt liegt, und dass daher die Temperatur des Kohlenbogens bei vielen Elementen nicht ausreicht.

Es sei noch mit Rücksicht auf das Folgende bemerkt, dass die Constante B für alle Elemente nahe gleiche Werthe hat, sie liegen zwischen 109025 und 155000; nach der BALMER'schen Formel ist für Wasserstoff diese Constante 109721.6.

Zu ganz ähnlichen Resultaten wie KAYSER und RUNGE ist auch RYDBERG<sup>2</sup>) gelangt. Derselbe hat nicht neue Bestimmungen der Wellenlängen gemacht, sondern seine Schlüsse aus den älteren Messungen gezogen. RYDBERG stellt die Serien durch die Formel  $\frac{1}{\lambda} = A + \frac{B}{(n+\mu)^2}$  dar, wo B für alle Elemente denselben Werth 109712·6, der sich aus der BALMER'schen Formel ergiebt, haben soll. Die Formel stellt in der That die Serien angenähert dar, aber wesentlich schlechter als die Formel von KAYSER und RUNGE, es ergeben sich vielfach Differenzen zwischen Beobachtung und Rechnung, die weit grösser sind, als die möglichen Fehler der experimentellen Bestimmung. RYDBERG gelangt zu dieser

<sup>1)</sup> SNOW, WIED. Ann. 47. 1892; KAYSER und RUNGE, WIED. Ann. 48. 1893.

<sup>2)</sup> RYDBERG, Kongl. Swenska Vetensk. Akad. Handl. 23. 1891.

Formel durch eine Betrachtung, die hier nicht angeführt werden soll, da KAYSER und RUNGE ihre Unrichtigkeit nachgewiesen haben 1).

Bisher sind nur die experimentellen Daten angeführt, es sind aber auch einige theoretische Versuche zur Erklärung der Linien zu erwähnen. Der erste Versuch stammt von Lecoq de Boisbaudran<sup>2</sup>). Nach ihm sollen die Molekeln Hervorragungen haben und sich um eine Axe drehen. Beim jedesmaligen Passiren einer Hervorragung soll der Aether in Bewegung gesetzt werden. Gleichzeitig soll das Molekel sich in gestreckter elliptischer Bahn mit variabler Geschwindigkeit bewegen. Wie bei der Erde in Folge des letzteren Umstandes die Tage verschieden lang sind, sollen bei dem Molekel dadurch an verschiedenen Stellen der Bahn verschiedene Schwingungsdauern und somit verschiedene Linien erzeugt werden. Die ganze elliptische Bahn des Molekels soll sich ihrerseits wieder in einer Ellipse bewegen, wodurch neue Unterschiede an verschiedenen Stellen, neue Linien hervorgerufen werden. Das ganze Resultat dieser künstlichen Hypothese wäre aber wohl ein anderes, als Lecoq angiebt; es würden nicht mehrere Linien entstehen, sondern nur jede sich verbreitern, da ja die Bewegung auf den Ellipsen nicht sprungweise, sondern continuirlich erfolgt.

Ferner hat Stoney³) versucht nachzuweisen, dass in den Spectren harmonische Schwingungen vorhanden sein müssten, da die periodische Bewegung des Aethers sich jedenfalls nach dem Fourier'schen Theorem müsse zerlegen lassen. Da die Erfahrung diese Schlüsse als falsch bewiesen hat, können wir sie bei Seite lassen. Zur Erklärung der Linienpaare sind 2 Theorien aufgestellt. V. A. Julius⁴) vermuthet, es seien die Atomschwingungen nicht ∞ klein, daher müssten Combinationstöne entstehen; wir würden dann in den Spectren häufig den gleichen Abstand, die gleiche Schwingungsdifferenz zwischen Linien finden. Er berechnet nur mit Wahrscheinlichkeitsrechnung, wie oft wir in einem Spectrum mit willkürlich vertheilten Linien denselben Abstand finden müssten und vergleicht die berechneten Zahlen mit den beobachteten bei den Spectren von H, K, Na, Cu, Rb, Ag, Mg, O, und findet stets die beobachtete Zahl grösser, zum Theil viel grösser, als die berechnete; er sieht darin eine Bestätigung seiner Annahme. Julius weist ferner auf die Paare und Triplets beim Na, Al, Mg hin.

Es lassen sich indess verschiedene Einwände machen; zunächst finden sich zwar, wie Kayser und Runge nachwiesen, in den Spectren der Alkalien zahlreiche Paare mit constantem Abstand, die Nebenserien, aber die Hauptserien mit den stärksten Linien haben verschiedenen Abstand der Paare. Man sollte ferner erwarten, dass die stärksten Linien Veranlassung zu Combinationstönen geben; aber das ist nicht der Fall, wie Ames<sup>5</sup>) bemerkt.

Eine ganz andere Anschauung hat Stoney<sup>6</sup>) entwickelt. Er betrachtet die Bewegung eines Atoms. Wenn von den Kräften, die darauf wirken, eine viel grösser ist, als die andern, so wird die Bahn des Theilchens wesentlich durch diese Kraft bestimmt. Durch die anderen Kräfte aber wird die Bahn 1) allmählich verschoben, 2) in Grösse und Gestalt geändert. Die Bahn lässt sich zerlegen in elliptische Bahnen, die Partialschwingungen. Jeder solchen Ellipse würde eine

<sup>1)</sup> KAYSER und RUNGE, Abhandl. d. Berl. Akad. 1890, 1891 u. 1892; Ueber die Spectren der Elemente, 3., 4., 5. und 6. Abschnitt.

<sup>2)</sup> LECOQ DE BOISBAUDRAN, Compt. rend. 69, pag. 445, 606 u. 657. 1869.

<sup>3)</sup> STONEY, Phil. Mag. (4) 41. 1871.

<sup>4)</sup> V. A. Julius, Annal, de léc. polyt. de Delft 5. 1889.

<sup>5)</sup> Ames, Phil. Mag. (5) 30. 1890.

<sup>6)</sup> STONEY, Trans. Dubl. Soc. (2) 4. 1891; Phil. Mag. (5) 33. 1892.

Linie des Spectrums entsprechen. Die störenden Kräfte bewirken: 1) Drehung der grossen Axe in der Ebene der Ellipse; 2) Präcessionsbewegung der Knotenlinie, in welcher diese Ebene die invariable Ebene schneidet; 3) Periodische Aenderung des Winkels zwischen diesen Ebenen; 4) Periodische Aenderung der Ellipse. Endlich kann noch 5) eine nutations-artige Wirkung eintreten. Diese Veränderungen der elliptischen Bahn bewirken im Spectrum Folgendes: 1) Drehung der Axe: die Bewegung lässt sich dann zerlegen in zwei kreisförmige Bewegungen mit den Schwingungszahlen m+n und m-n. Es werden also Doppellinien erzeugt. 2) Präcessionsbewegung: die Bahn zerfällt in 2 mal 2 Kreise und 1 Linie, es entstehen im Spectrum zwei Gruppen von je 3 Linien. 3) Aenderung des Winkels verbreitert die Linien. 4) Aenderung der Ellipse giebt auch Doppellinien. 5) Nutation macht die Linien unscharf. In der zweiten Abhandlung macht Stoney noch eine interessante Bemerkung. In der Formel von Kayser und Runge ergab sich stets für n=3 der kleinste positive Werth von  $\frac{1}{\lambda}$ , für kleinere n wird die Schwingungszahl negativ; Stoney bemerkt nun, dass negative Schwingungszahlen auch einen Sinn haben, sie bedeuten nur, dass die Bahn der Ellipse in umgekehrter Richtung durchlaufen wird. Dadurch wird im Spectrum bei einer Doppellinie der Platz der beiden vertauscht und bei jeder rechts und links. Er findet nun, dass das einzige Linienpaar im Natriumspectrum, welches unscharf nach Violett ist, während alle übrigen unscharf nach Roth sind, als Glied der zweiten Nebenserie mit negativer Schwingungszahl dargestellt werden kann. Es ist freilich zu bemerken, dass dieser Fall auch der einzige ist, der sich so erklären lässt; um ähnliche Liniengruppen im Zn, Cd, Hg zu erklären, ist eine weitere Hypothese nöthig, auf die ich hier nicht eingehen will.

In dieser Abhandlung versucht übrigens Stonev noch die Serien des Na durch die Gleichung eines Kegelschnitts darzustellen; die Uebereinstimmung ist aber mässig.

Noch eine rein theoretische Untersuchung ist der Vollständigkeit halber zu nennen: Kovesligethy¹) behandelt die Theorie der continuirlichen Spectren, welche nach seiner Ansicht ebenfalls für jeden Stoff charakteristisch sind. Er macht davon eine kurze Digression zu den Linienspectren, und gelangt schliesslich zu der Formel  $\lambda^2 = \mu^2 \frac{1}{\varphi(r)-1}$ , wo  $\mu$  eine Function der Temperatur und Constitution des Körpers sein soll,  $\varphi(r)$  eine Function der ganzen Zahlen und der Beschaflenheit des Körpers. Die Gleichung hat Aehnlichkeit mit der Balmerschen, wird denn auch mit ihr verglichen und daraus weitere Schlüsse gezogen, welche scheinbar die Gleichung wichtig und fruchtbar machen. Verfolgt man aber die Rechnung des Verf. näher, so findet man, dass in Wahrheit gar nichts aus der Gleichung zu entnehmen ist, was nicht vorher absichtlich hineingelegt war; die ursprüngliche Formel enthält in Wahrheit nichts anderes, als die selbstverständliche Annahme, dass die Bewegung der Molekeln Function der Kräfte zwischen ihnen ist und weiteres ist aus ihr auch nicht zu entnehmen. Wir wollen auf diese Benutzung der Mathematik nicht weiter eingehen.

#### b) Bandenspectren.

Wenn in den Linienspectren die gesetzmässige Lage nur in wenigen Spectren auffallend hervortritt, so ist bei den Bandenspectren das Gegentheil der Fall;

v. KÖVESLIGETHY, Grundzüge einer theoretischen Spectralanalyse, Halle bei Schmidt. 1890.

sobald man sie unter genügender Dispersion betrachtet, findet man sofort, wie das Spectrum sich aus mehreren Bandengruppen zusammensetzt, deren jede wieder aus verschiedenen Serien besteht. In jeder Serie kann man eine Kante unterscheiden, von welcher aus die Bande beginnt; hier liegen die Linien ausserordentlich nahe an einander und sind sehr stark, um mit weiterer Entfernung von der Kante schwächer zu werden und namentlich weiter auseinander zu rücken, wodurch die scheinbare Abschattirung entsteht. Die Serien laufen von der Kante meist nach der Seite der kürzeren Wellen, seltener nach der entgegengesetzten Seite. Auf eine solche Serie kann sich dann eine zweite, dritte u. s. w. legen, und diese verschiedenen Liniensysteme können ein sehr schönes Bild geben, indem die Linien der verschiedenen Serien bald zusammenfallen, bald sich trennen, um wieder zusammenzufallen, wenn die eine Serie der andern um eine Linie vorausgeeilt ist. Noch complicirter wird das Bild dadurch, dass die Linien der einzelnen Serien häufig doppelte oder dreifache Linien sind. Manchmal besitzt die erste Bandengruppe eine Bande, die zweite deren 2, die dritte und alle folgenden 3; es kann die Zahl der Banden aber auch höher steigen, z. B. bei den Cyanbanden bis 7. Jedenfalls erkennt man bei den Banden auf den ersten Blick ihren gesetzmässigen Bau, und es ist merkwürdig, dass man nicht längst versucht hat, das Gesetz zu ergründen.

Lecoq de Boisbaudran¹) suchte zuerst für zwei Banden des Stickstoff nachzuweisen, dass die Wellenlängen sich Linie für Linie glichen und im Verhältniss von 4:3 standen. Doch waren seine Wellenlängenbestimmungen zu ungenau. Dann machte Thalen²) auf die regelmässige Lage der Banden im Absorptionsspectrum des Joddampfes aufmerksam, und zerlegte dasselbe in 7 Systeme von Serien, ohne aber ein zuverlässiges Gesetz für ihre Lage zu geben. Erst Deslanders³) stellte solche, freilich nicht ganz streng richtige Gesetze auf. Dieselben lauten: 1) In jeder Serie bilden die Differenzen von je zwei auf einander folgenden Schwingungszahlen eine arithmetische Progression; giebt man der Kante die Ordnungszahlen 1, 2, 3 . . ., so ist die Schwingungszahl der nten Linie gegeben durch  $\frac{1}{\lambda_n} = \alpha + b n^2$ , wo  $\alpha$  die Schwingungszahl der Kante, b die Differenz zwischen der Schwingungszahl der Kante und der ersten Linie ist.

2) Die verschiedenen Serien einer Bande sind »identisch«, d. h. man erhält die Schwingungszahlen der Linien jeder Serie der Bande, wenn man zu den Schwingungszahlen der Linien einer Serie eine Constante fügt.

3) Die verschiedenen Banden desselben Spectrums sind so mit einander verbunden, dass die 1., 2.... Kanten aller Banden einer Gleichung von ähnlicher Form folgen, wie die Linien einer Serie:  $\frac{1}{\lambda} = A + Bn + Cn^2$ , wo A, B, C Constante sind, und für n die aufeinander folgenden Werthe der Zahlenreihe zu setzen sind.

An den Cyanbanden, namentlich der regelmässigsten derselben, bei 3883 haben dann Kayser und Runge<sup>4</sup>) diese Sätze geprüft. Das erste Gesetz erwies

<sup>1)</sup> LECOQ DE BOISBAUDRAN, Compt. rend. 69. 1869.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Thalén, Jodgaseors Absorptionsspektrum Kongl. Swenska Vetensk. Akad. Handl. 8. 1869.

<sup>3)</sup> DESLANDRES, Compt. rend. 103. 1886; Compt. rend. 104. 1887; Ann. d. Chim. (6) 15. 1888.

<sup>4)</sup> KAYSER und RUNGE, Abhandl. der Berl. Akad. 1889. Vergl. dazu: Deslandres, Journ. de Physique (2) 10, pag. 276. 1890.

sich als eine erste Annäherung. Besser passt eine Gleichung mit mehr Gliedern, z. B.  $\frac{1}{\lambda} = a + b\,n + c\,n^2 + d\,n^3 + e\,n^4$ , aber auch diese stellt nur etwa die ersten 150 Linien richtig dar, man müsste also noch weitere Glieder hinzunehmen. Am besten passte die empirische Gleichung  $\frac{1}{\lambda} = a + b\,e\,c\,n\,sin(d\,n^2)$ , trotzdem sie nur 4 Constanten a, b, c, d besitzt. — Auch das zweite uud dritte Gesetz von Deslandres hielten Kayser und Runge nicht für streng richtig. Indessen macht Deslandres aufmerksam, dass sie ihn missverstanden haben, und zeigt, dass bei richtiger Anwendung seiner Sätze, die er an zahlreichen Bandenspectren geprüft habe, dieselben auch für die Kohlebanden passen.

### c) Beziehungen zwischen verschiedenen Spectren.

Die Molekeln der chemischen Elemente werden von einander unterschieden sein entweder nur durch verschiedenen Aufbau aus Atomen der gleichen Ursubstanz, oder durch verschiedenen Bau und verschiedene Materie. Wenn wir unter den Elementen solche finden, die in ihrem chemischen Verhalten sehr ähnlich sind, so liegt die Vermuthung nahe, dass auch der Bau ihrer Molekeln und die Kräfte zwischen den Atomen ähnliche sein werden; da ferner von denselben Umständen die Spectren bedingt werden, sieht man sich veranlasst zu prüfen, ob die Spectra chemisch verwandter Körper Aehnlichkeiten zeigen, und in wiefern das Atomgewicht zur Modification des Spectrums einwirkt.

Das Mendelejeff'sche System der Elemente fasst dieselben in Gruppen zusammen, welche in gewissen Beziehungen verwandt sind. In den Gruppen können wir dann noch Unterabtheilungen bilden, welche in noch höherem Grade einander nahe stehen. So haben wir in der ersten Mendelejeff'schen Gruppe die Alkalien, welche die Gipfel der Kurve bilden, die aus Atomgewicht und Atomvolumen als Ordinaten construirt werden kann (vergl. L. Meyer, die modernen Theorien der Chemie, 5. Aufl., Breslau bei Maruschke und Berendt, 1884); sie stehen sich besonders nahe, während Cu, Ag, Au, auf den steigenden Aesten der Kurve liegend, mit jenen nur geringe Aehnlichkeit zeigen. Ebenso würden wir in der zweiten Gruppe Be, Mg, Ca, Sr, Ba, die auf dem fallenden Ast liegen, zusammenfassen können, und Zn, Cd, Hg, die auf dem steigenden Ast liegen, von jenen sondern. Das natürliche System wird jedenfalls als Wegweiser bei den ersten Untersuchungen zu dienen haben.

Lecoq de Boisbaudran¹) hat zuerst in dieser Richtung die Alkalien untersucht; er findet, dass die Spectra ähnlich seien, wählt Linien, die sich nach seiner Meinung entsprechen, und die er homolog nennt, und kommt zum Schluss, dass diese homologen Linien desto mehr nach dem rothen Ende des Spectrums rücken, je grösser das Atomgewicht des Alkali ist. Lecoq hat, wie wir nachher sehen werden, einen guten Blick gehabt, und hat im Allgemeinen das Richtige getroffen; aber das Verfahren ist in keiner Hinsicht beweisend; die Auswahl der homologen Linien ist eben eine ganz willkürliche, Andere könnten andere Linien homolog nennen. Bei der Wahl der Linien ist eben das Gesetz schon maassgebend, welches nachher bewiesen werden soll; wenn Lecoq die rothen Ka-Linien den D-Linien homolog setzt, so ist dazu nur die Vermuthung bestimmend, dass die K-Linien grössere Wellenlänge haben müssen, sonst hätte er ebensogut das violette Paar als den D-Linien homolog betrachten können. Wenn er trotzdem

<sup>1)</sup> Lecoq de Boisbaudran, Compt. rend. 69. 1869.

bei den Alkalien das Richtige fand, so war es mehr Zufall, dem glücklichen Umstande zu danken, dass diese Spectren sehr linienarm sind. Für andere Gruppen von Elementen hat er daher aus seinem Gesetz keinerlei Consequenzen ziehen können. - Eine ähnliche Betrachtung von Troost und Hautefeuille<sup>1</sup>) sei nur erwähnt; sie bezog sich auf C, B, Si, Ti, Zr, ist aber aus denselben Gründen nicht brauchbar. Dasselbe lässt sich über eine Untersuchung von Ditte<sup>2</sup>) sagen. Noch bedeutend bedenklicher sind die nun folgenden Untersuchungen von CIA-MICIAN3). Auch er sucht in den Spectren der Elemente homologe Gruppen. Bei CIAMICIAN übersteigt aber die Willkür alle Grenzen des Erlaubten; die Gruppen werden gewaltsam homolog gemacht, indem fehlende Linien einfach als noch unbekannt, überzählige als anderer Temperatur angehörig bezeichnet und fortgelassen werden. Dass man auf diese Art alles beweisen kann, was man nur will, ist klar. Noch schlimmer fällt das Urtheil über die Arbeiten von CIAMICIAN aus, wenn man die Spectren näher ansieht, welche er zur Vergleichung benutzt; dieselben haben mit den wirklichen Spectren, soweit sie bisher oder zur damaligen Zeit bekannt waren, manchmal gar keine Aehnlichkeit. Es verlohnt somit nicht, die Resultate zu erwähnen, welche CIAMICIAN über Verwandtschaft und Zusammengesetztheit der Elemente ableitet.

Die nächste Untersuchung, die wir zu verzeichnen haben, ist von Hartley <sup>4</sup>) über die Spectren von Mg, Zn, Cd angestellt. In der That sind diese Spectren ungemein ähnlich durch Serien von Triplets, wie schon oben besprochen wurde. Hartley bemerkte zuerst, dass die Differenzen der Schwingungszahlen für die drei Linien aller Triplets jedes Elementes constant sind. Er suchte dann Homologien zwischen den Triplets, aber auch hier haben wir den Vorwurf der Willkür zu machen, in deren Folge denn auch Hartley nur theilweise das Richtige traf. Ames<sup>5</sup>) hat die Beziehungen zwischen Zn und Cd in Bezug auf die Triplets zuerst richtig angegeben.

Er unterscheidet unter den Triplets zwei Reihen, scharfe und unscharfe; indem er für jede dieser Reihen die Differenz der Schwingungszahlen der ersten Linie der Triplets berechnet, findet er z. B. für die stärkere unscharfe Serie

Dadurch ist wirklich jedes Triplet des einen Spectrums als homolog einem bestimmten des andern erwiesen.

Der Vollständigkeit halber müssen noch die Versuche Grünwald's, Beziehungen zwischen den Spectren zu finden, erwähnt werden. Sie bilden ein interessantes Beispiel dafür, wohin kritiklose Phantasie in der exacten Wissenschaft führen kann<sup>6</sup>).

Es ist noch eine Arbeit von Lecoq<sup>7</sup>) zu nennen, die scheinbar zu ganz

<sup>1)</sup> TROOST und HAUTEFEUILLE, Compt. rend. 72. 1871.

<sup>2)</sup> DITTE, Compt. rend. 73, pag. 622. 1871; Compt. rend. 73, pag. 738. 1871.

<sup>3)</sup> CIAMICIAN, Wien. Ber. 76, Bd. 2. 1877; Wien. Ber. 78, Bd. 2. 1878; Wien. Ber. 82, Bd. 2. 1880.

<sup>4)</sup> HARTLEY, Journ. of the chem. soc. 1882 u. 1883.

<sup>5)</sup> Ames, Phil. Mag. (5) 30. 1890.

<sup>6)</sup> Die Publikationen von Grünwald und die Kritik derselben findet sich: Grünwald, Astronom. Nachr. 117. 1887; Wien. Ber. 96, Bd. 2. 1887; Wien. Ber. 97, Bd. 2, 1888; Wien. Ber. 98, Bd. 2. 1889; Wien. Anzeiger 1890; Ames, Nat. 38. 1888; Kayser, Chem. Ztg. 13. 1889; Grünwald, Chem. Ztg. 14, pag. 325. 1890; Kayser, Chem. Ztg. 14. 1890; Runge, Phil. Mag. 1890.

<sup>7)</sup> LECOQ DE BOISBAUDRAN, Compt. rend. 102. 1886.

sicheren Resultaten führt, weil Lecoq dadurch im Stande gewesen ist, das Atomgewicht des Gallium und des Germanium richtig zu berechnen, bevor dieselben chemisch bestimmt waren. Aber leider ist auch dies Gesetz nur scheinbar bestätigt. Das Gesetz wird am deutlichsten durch das von Lecoq gegebene Beispiel erläutert werden.

Der Quotient aus den beiden Variationen,  $\frac{0.37584}{0.0283} = 13.28$  soll nun für alle verwandten Elemente identisch sein. Wenn wir danach das Atomgewicht des Germanium berechnen wollen, welches zwischen Si und Sn steht, haben wir:

Nun soll  $\frac{0.4051}{X} = 13.28$  sein, also X = 0.03051, woraus dann folgt x = 72.32, also das richtige Resultat.

Gegen dies Gesetz sind aber folgende Einwände zu machen. Erstlich ist in der Wahl der homologen Linien der Willkür wieder Thür und Thor geöffnet, vorausgesetzt, dass dieselben nicht auf anderem zuverlässigen Wege gefunden sind. Zweitens sind die Atomgewichte viel zu ungenau bekannt, um den Quotienten aus den Variationen zu ermitteln. So sind z. B. die Atomgewichte von Al, Ga, In nur bis auf 0.5 sicher 1); nimmt man nur das Atomgewicht von Ga um 0.5 höher an, so wird die Variation der Atomgewichte statt 1.2 zu 0.2 und jener Quotient statt 13 zu 86. Wenn also die Rechnung für Germanium so gut übereinstimmt, so liegt das an der zufälligen Wahl der Atomgewichte.

AMES <sup>2</sup>) hat denn auch vergebens versucht, dies Gesetz bei Mg, Zn, Cd zu bestätigen, wobei er noch den Vortheil hatte, zweifellos homologe Linien benutzen zu können. Vielleicht steckt in dem Gesetz ein richtiger Kern, aber in dieser Form ist es heute noch nicht brauchbar.

Der einzige zuverlässige Weg, homologe Linien in den Spectren verschiedener Elemente aufzufinden und daran weitere Vergleichung der Spectren zu knüpfen, ist der der Rechnung. Finden wir nach demselben Gesetz gebaute Linienserien, so werden wir die der gleichen Ordnungszahl entsprechenden Linien als homolog betrachten dürfen. Die Rechnung allein reicht freilich für richtige Schlüsse noch nicht aus, da in jedem Spectrum mehrere Serien vorkommen; es ist auch der Charakter und das physikalische Verhalten der Serien zu beachten, und nur die mit gleichem Charakter sind in Beziehung zu setzen. Auf diesem Wege sind Rydberg<sup>3</sup>) und Kayser und Runge<sup>4</sup>) vorgegangen, und im Allgemeinen zu den gleichen Resultaten gelangt.

<sup>1)</sup> Vergl. Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen, Berl. bei Springer 1883.

<sup>2)</sup> Ames, Phil. Mag. (5) 30. 1890.

<sup>3)</sup> Rydberg, Kongl. Swenska Vetensk. Akad. Handl. 23. 1891.

<sup>4)</sup> KAYSER und RUNGE, Abhandl. d. Berl. Akad. 1890, 1891 u. 1892; Ueber die Spectren der Elemente, 3., 4., 5. und 6. Abschnitt.

Die Elemente, welche zu derselben Gruppe des Mendelejeff'schen natürlichen Systems gehören, besitzen Spectra, welche wenigstens in ihren Hauptlinien homolog gebaut sind. Dies ist für die 2 ersten Gruppen und einen Theil der dritten festgestellt, für die folgenden ist noch nichts bekannt. Der ersten und dritten Gruppe entsprechen Serien von Linienpaaren, der zweiten Serien von Triplets. Innerhalb jeder dieser drei Gruppen kann man bekanntlich noch zwei Abtheilungen chemisch näher verwandter Elemente bilden. Auch spectralanalytisch zeigen sich diese Unterabtheilungen. Wir haben somit: I. Li, Na, K, Rb, Cs. II. Cu, Ag. III. Mg, Ca, Sr. IV. Zn, Cd, Hg. V. Al, In, Tl. Innerhalb jeder dieser Abtheilungen rückt das Spectrum mit wachsendem Atomgewicht nach der Seite der längeren Wellen; von einer Abtheilung zur folgenden indessen rückt das Spectrum sehr bedeutend nach der Seite der kürzeren Wellen. In umstehender Figur sind für die 5 Abtheilungen die Serien gezeichnet nach dem Maassstab der Schwingungszahlen. Dabei ist aber, um nicht die Uebersichtlichkeit zu verlieren, von jedem Paar oder Triplet nur die erste Linie gezeichnet. Bei Li, Na, K sind 3 Serien gezeichnet, die Hauptserie mit punktirten Linien, die erste Nebenserie mit dick, die zweite mit dünn ausgezogenen Linien. Rb und Cs haben nur Haupt- und erste Nebenserien, die übrigen Elemente nur die beiden Nebenserien. Es sind nur die experimentell durch KAYSER und RUNGE beobachteten Linien oder Serien eingetragen.

Die gesetzmässige Verschiebung der Serien von einem Element zum andern tritt am deutlichsten bei den Constanten der Serien hervor, die wie oben bebesprochen, durch die Gleichung  $10^8 \, \lambda^{-1} = A - B \, n^{-2} - C n^{-4}$  dargestellt sind. Es folge hier eine Zusammenstellung von Kaysek und Runge berechneter Constanten für die beiden Nebenserien.

	Eı	ste Neben	serie	Zw	eite Neben	serie		
	A	В	С	A	В	C	y	$\frac{v}{a^2}$
Li	28587	109625	1847	28667	122391	231700		_
Na	24475	110065	4148	24549	120726	197891	17	325
K	21991	114450	111146	22021	119393	62506	57	381
Rb	20939	121193	134616		_		234	322
Cs	19743	122869	305824	_	_	_	545	309
Cu	31592	131150	1085060	31592	124809	440582	249	622
Ag	30712	130621	1093823	30696	123788	394303	921	794
Mg	39796	130398	1432090	39837	125471	518781	41	713
Ca	33919	123547	961696	34041	120398	346067	102	638
Sr	31031	122328	837473		_	_	394	517
In	42945	131641	1236125	42955	126919	532850	386	918
Cd	40755	128635	1289619	40797	126146	555137	1159	929
Hg	40159	127484	1252695	40218	126361	613268	4633	1161
Al	48308	156662	2505331	48245	127527	687819	112	1534
In	44515	139308	1311032	44535	126766	643584	2213	1721
T1	41542	132293	1265223	41506	122617	790683	7795	1879

Die Betrachtung dieser Zahlen zeigt Folgendes: die Constante B ändert sich sehr wenig, ist aber nicht constant, wie Rydberg annehmen zu dürfen glaubte. Ebensowenig streng richtig ist eine andere Annahme Rydberg's, A sei für beide

	$J_n$	12	$\mathcal{H}_g$	Cd	žn	$\frac{\iota_a}{s_r}$	Mg	Ag	Cu	Cs	Rb	K	·Na	Li	2/2 2
										5	3	3	ಟ	Ço	800 700
			€s.			Su.		4		6 7 8	5 6 7	5 0	4 3	(u)	600
				w	Cu	4	3		4	F	7 8	6 7 8	5 5	4	200
							4	4	4	*			6 7 8	4	22
						5		5	c <sub>1</sub>	5	4	4		8 6	400
4			4	4		6 7	5	6 7	5	6				7 8 7	26 28
	4		4		4	8 8	6				6	5			30
4		4		4	4	7 8	7 8					6 7 8		4	32
Cr	4		5	5			5					8	· ·		300
8	5	4	6 7	6 7	5		6						0	0.	36 38
7	6	5		7 8	6 7								7:8	4 1 1	250
	6 7	50			7									7. 0	42
		6 7													44
		7													94

Serien jedes Elementes identisch. Da die Constante A die Schwingungszahl für  $n=\infty$ , d. h. für die letzte Linie der Serie ist, so würden nach Rydberg die beiden Serien an derselben Stelle endigen. — Man sieht, wie innerhalb jeder Abtheilung die Constanten sich gesetzmässig ändern, wachsen oder abnehmen. A nimmt stets ab, d. h. die Serie rückt nach Roth hin; so läuft z. B. für Li die erste Nebenserie bei 350  $\mu\mu$  aus, für Cs bei 507  $\mu\mu$ . Dagegen rücken von Abtheilung zu Abtheilung die Serien nach kürzeren Wellen; wir haben die letzte Linie für Li bei 350  $\mu\mu$ , für Cu bei 316  $\mu\mu$ , für Mg bei 251  $\mu\mu$ , für Zn bei 233  $\mu\mu$ , für Al bei 207  $\mu\mu$ .

Es hat sich noch eine weitere wichtige Gesetzmässigkeit ergeben, die uns einen Zusammenhang zwischen dem Atomgewicht und dem Spectrum zeigt. Es ist oben angegeben, dass zwischen allen Paaren der beiden Nebenserien desselben Elementes die gleiche Schwingungsdifferenz vorhanden ist, und ebenso zwischen den 3 Linien der Triplets. Nennen wir diese Differenz für die Paare und die beiden ersten Linien der Triplets v. Sie ist in der vorigen Tabelle angegeben und dahinter der Quotient von v durch das Quadrat des Atomgewichts. Man sieht, dass innerhalb jeder Abtheilung dieser Quotient nahe denselben Werth hat, wir können also sagen: die Weite der Paare und Triplets, gemessen durch die Schwingungsdifferenz, ist angenähert dem Quadrat des Atomgewichts proportional.

## 5) Das Spectrum der Sonne.

## a) Atlanten des Sonnenspectrums.

Das wichtigste Beispiel eines Absorptionspectrums bildet für uns das Sonnenspectrum. Zuerst wurde nur der sichtbare Theil desselben gezeichnet, dann kam unter Beihülfe der Photographie der ultraviolette hinzu, dann mit Benutzung der Wärmewirkung der ultrarothe, bis endlich das ganze Spectrum auf photographischem Wege mit ungeahnter Vollendung reproducirt wurde.

Die erste kleine Zeichnung stammt von Fraunhofer 1), die nächste von Brewster 2), der namentlich den Zweck im Auge hatte, den Ursprung der Linien zu erkennen. Dann folgte Kirchhoff 3) mit seinem Atlas, für die damalige Zeit und ihre Hilfsmittel ein Muster von Genauigkeit und Sorgfalt; Kirchhoff benutzte 4 Flintglasprismen, hatte daher leider eine willkürliche Skala, so dass eine Bestimmung der Wellenlänge nur durch umständliche Rechnung und in unvollkommener Weise möglich wurde 4). Die nächste Zeichnung von Angström 5) gab das erste normale Spectrum mit genauer Bestimmung der Wellenlängen, wie sie durch Anwendung von Gittern ermöglicht wird. Es reicht von A bis H, und ist bis in die neueste Zeit die Grundlage aller Wellenlängen-Angaben geblieben. — Die neueren Zeichnungen des Sonnenspectrums — es seien nur die von H. C. Vogel 6), Fievez 7) und Thollon 8) genannt -- zeigen grösseren Maassstab und Linienreichthum, sind aber sonst von dem Angström'schen Atlas nicht wesentlich unterschieden, namentlich nicht in der Genauigkeit der Wellenlängen-

<sup>1)</sup> Fraunhofer, Denkschriften der K. Acad. d. Wissensch. zu München 5. 1814-1815.

<sup>2)</sup> Brewster und Gladstone, Phil. Trans. 150. 1860.

<sup>3)</sup> Kirchhoff, Untersuchungen über das Sonnenspectrum, Abh. d. Berl. Akad. 1861.

<sup>4)</sup> GIBBS, Americ. Journ. 45. 1867; Americ. Journ. 47. 1869; WATTS, Index of Spectra, London, Gillmann. 1872.

<sup>5)</sup> ANGSTRÖM, Recherches sur le spectre solaire, Upsula bei Schulz 1868.

<sup>6)</sup> H. C. Vogel, Publikat. d. Astrophys. Obs. zu Potsdam, 1. 179.

<sup>7)</sup> FIEVEZ, Ann. de l'obs. de Bruxelles, (3) 4. 1882; 5. 1883.

<sup>8)</sup> Thollon, Ann. de l'observ. de Nice 3. 1890.

angaben. Nur Becker (Trans. Roy. Soc. Edinb. 36. 1890) ist wohl wesentlich weiter gekommen.

Die erste nennenswerthe Photographie des ultravioletten Theiles rührt von Mascart¹) her; er wurde wesentlich übertroffen von H. Draper²), dieser wieder durch Cornu³), welcher im Maassstabe des Angström'schen Atlas, und an dessen Wellenlängen sich anschliessend, das normale Spectrum bis  $\lambda = 294.8~\mu\mu$  nach Photographien zeichnete.

Für den ultrarothen Theil des Sonnenspectrums war durch die früheren Beobachter eigentlich nur nachgewiesen, dass derselbe auch Fraunhoffer'sche Linien besitze, wenn auch nur relativ wenige. Eine genauere Kenntniss wurde erst ermöglicht, als Abney<sup>4</sup>) photographische Platten erfand, welche für Ultraroth empfindlich sind. Er gebraucht zuerst Prismen, dann Rowland'sche Concavgitter, und erreicht damit das Beste, was wir bisher für den ultrarothen Theil kennen. Erst in allerneuester Zeit ist auf anderem Wege von Lommel<sup>5</sup>) das ultrarothe Sonnenspectrum photographirt worden. Er verwendet die schon von Becquerel benutzte Fähigkeit der Wärmestrahlen, das Phosphorescenzlicht auszulöschen; lässt man daher auf eine leuchtende Platte das ultrarothe Spectrum fallen, so leuchten nur die Fraunhoffer'schen Linien weiter; bringt man dann die Platte in Contact mit einer photographischen Platte, so wirken auf diese nur die leuchtenden Linien, und man kann die Platte wie eine gewöhnliche Aufnahme entwickeln.

Im Jahre 1887 veröffentlichte Rowland einen mit seinen Concavgittern photographirten Atlas des Sonnenspectrums; im Jahre 1888 folgte eine 2. Auflage, welche von etwa 700  $\mu\mu$  bis 300  $\mu\mu$  reicht, und von tadelloser Schärfe und Vollkommenheit ist; die Länge des photographirten Spectrums beträgt etwa 12 m, die Wellenlänge jeder Linie lässt sich auf einige Hundertstel der Angström'schen Einheit genau ablesen. Die Genauigkeit der über dem Spectrum angebrachten Theilung reicht ebenso weit, so dass man die relative Wellenlänge jeder Linie auf mehr als 0·01  $\mu\mu$  gesichert hat.

In Betreff der absoluten Wellenlängen ist zu bemerken, dass man sich Jahrzehnte nach Angström's Messungen richtete, bis nach dessen Tode bekannt wurde, dass sein Maasstab falsch gewesen sei; es wurden darauf von verschiedenen Seiten<sup>6</sup>) neue absolute Bestimmungen gemacht, welche aber weniger gut überein stimmten, als man hätte erwarten sollen. Mit den besten Mitteln arbeitete Bell, sein Werth<sup>7</sup>) liegt in der Mitte zwischen den übrigen, Rowland hat ihn seinem neuen Atlas zu Grunde gelegt, alles Umstände, welche es dringend erscheinen lassen, dass diese Zahlen allgemein angenommen, die alten Angström'schen Werthe aufgegeben werden.

Die stärksten Linien des sichtbaren Theils hat schon Fraunhofer mit den grossen lateinischen Buchstaben bezeichnet, für den ultravioletten Theil haben Mascart und Cornu die Buchstaben fortgesetzt, für den ultrarothen Theil hat Abney Zeichen eingeführt. In der folgenden Tabelle sind die Wellenlängen dieser

<sup>1)</sup> MASCART, Ann. de l'école norm. sup. 1. 1864.

<sup>2)</sup> H. DRAPER, Americ. Journ. 1873, auch Pogg. Ann. 151. 1874.

<sup>3)</sup> CORNU, Spectre Normal de Soleil, Paris bei Gauthier-Villars. 1881.

<sup>4)</sup> ABNEY, Phil. Trans. 171. 1880; Phil. Trans. 177. 1886.

<sup>5)</sup> Lommel, Münch. Sitzungsber. 18. 1888; Münch. Sitzungsber. 20. 1890.

<sup>6)</sup> Müller und Kaempf, Publik. d. Astrophys. Inst. z. Potsdam, Bd. 5. 1886; Kurlbaum, Wied. Ann. 33. 1888.

<sup>7)</sup> BELL, Phil. Mag. (5) 25. 1888.

wichtigsten Linien zusammengestellt; hinter der Wellenlänge ist der Beobachter angegeben, dahinter das irdische Element, welchem die Linie angehört. Die Wellenlängen sind in Angström'schen Einheiten, d. h. zehnmillionstel mm, gegeben. Die Zahlen von Rowland sind seiner neuesten Veröffentlichung entnommen (Astronomy and Astrophysics 12, pag. 321, 1893).

$\{\psi_2\}_{27000}$	ABNEY		F	4861.496	ROWLAND	Н
ψ1 521000	ABNEY		G {	4308.071	,,	Fe
$\Phi_2 = 12400$	,,		10	4307.904	31	Ca
$\Phi_1 = 12000$	11		h	4101.85	AMES	H
y { 8990·4	,,		H	3968-620	ROWLAND	Ca
8986.5	"		K	3933.809	,,	Ca
X <sub>4</sub> 8806·1	11		L	3820.566	,,,	Fe
X <sub>3</sub> 8661.4	99		M	3727.768	,,	Fe
$X_2 = 8541.8$	***		11/2	3727.10	KAYSER u. RUNGE	Fe
$X_1 = 8497.0$	11		N	3581.344	ROWLAND	Fe
Z 8226·4	***	× 1	0	3441.135	,,	Fe
A 7594.059	ROWLAND	0	P	3361.30	KAYSER U. RUNGE	Fe
B 6867·461	**	0	Q	3286.87	,,,	Fe
C 6563·054	17	H	$R$ {	3181.40	,,	Ca
$D_1 = 5896 \cdot 154$	,,	Na	1 A	3179.45	211	Ca
$D_2 = 5890 \cdot 182$	33	Na	r	3144.58	11	Fe
$E_1 \begin{cases} 5270.533 \\ 5270.448 \end{cases}$	,,	Fe	$S_1$	3100.779	ROWLAND	Fe
5270.448	,,	Ca	$S_2$	3100.4125	,,	Fe
$E_2 = 5269.722$	"	Fe	J2 (	3100.064	17	Fe
b <sub>1</sub> 5183·792	"	Mg	S	3047.720	,,	Fe
b <sub>2</sub> 5172·871	,,	Mg	$T$ {	3021.191	,11	Fe
b <sub>3</sub> { 5169·218   5169·066	***	Fe	1	3020.759	11	Fe
( 3103 000	,,	Fe	t	2994.542	,,	Fe
b <sub>4</sub> { 5167.686   5167.501	"	Fe	U	2947.993	11	Fe
4 \ 5167.501	"	Mg				
		1	1111			

b) Ursprung der Fraunhofer'schen Linien.

Schon Fraunhofer selbst schloss aus dem Umstande, dass verschiedene Sterne verschiedene Fraunhofer'sche Linien zeigen, dieselben müssten von der Lichtquelle selbst herrühren; trotzdem war, wie in dem Abschnitt über die Geschichte der Spectralanalyse ausführlich angegeben, bis zu Kirchhoff ihr Ursprung ganz zweifelhaft. Rühren sie von Absorption in der Erdatmosphäre her, so müssen sie sich in allen ausserirdischen Spectren finden, ausserdem müssten sie dunkler werden, wenn das emittirende Gestirn niedrig steht, seine Strahlen also eine dickere Schicht der Atmosphäre zu durchlaufen haben. Dies ist für eine ganze Anzahl der Linien der Fall, aber doch nur für einen kleinen Bruchtheil; von ihnen soll später die Rede sein, die übrigen aber müssen, wie Kirchhoff schloss, von einer Absorption in der Sonnenatmosphäre herrühren. Kirchhoff stellte die Hypothese auf, die Sonne sei eine feurige Masse<sup>1</sup>) von hoher Dichte, die ein continuirliches Spectrum emittirt. Von ihrer Oberfläche steigen Dämpfe der in ihr befindlichen Substanzen auf, welche sich abkühlen; sie bilden eine Hülle um die Sonne, die Photosphäre, und bringen durch ihre Absorption die Fraun-HOFER'schen Linien hervor. Ist das richtig, so müssen, wir im Stande sein, durch Vergleichung der Fraunhoffer'schen mit irdischen Spectren die chemische Zu-

<sup>1)</sup> Ob die Sonnenmasse flüssig oder gasförmig sei, ist eine viel umstrittene Frage. Für die Spectralanalyse ist dies ganz gleichgültig, da jedenfalls die Dichte des Kerns so gross ist, dass ein continuirliches Spectrum emittirt wird.

sammensetzung der Photosphäre und damit der Sonne selbst zu ermitteln. Zu diesem Zweck unternahm Kirchhoff die Zeichnung des Sonnenspectrums und die Feststellung der Funkenspectren vieler Elemente und schloss, in der Sonne seien die Elemente:

Na, Fe, Ca, Mg, Ni, Ba, Cu, Zn, Co (?).

Angström und Thalen setzten die Untersuchung fort, und es ergiebt sich folgende Tabelle, welche in Klammer neben jedem Element die Zahl der in der Sonne nachgewiesenen Linien enthält:

Na (9), Fe (450), Ca (75), Co (19), Mn (57), Ba (11), Mg (4), Cr (18), Ni (33), H (4), Ti (118), Al (2)?, Zn (3)?

Ueber Al und Zn waren die Forscher nicht sicher, da nur zwei resp. drei der vielen Linien des Elementes sich unter den Fraunhoffer'schen Linien finden. Lockyer¹) benutzte die Methode der kurzen und langen Linien; da wir in gemischten Dämpfen nur die langen Linien eines Elementes zu finden erwarten dürfen, so hielt er die Anwesenheit einer Substanz für bewiesen, wenn auch nur die zwei oder drei längsten Linien unter den Fraunhoffer'schen Linien gefunden werden. So fügte Lockyer zu der Liste der in der Sonne vorhandenen Elemente Al (2 Linien), Sr (4), Pb (3), Cd (2), Ce (2), Ur (3), K (2), Va (4), Pd (5), Mo (4).

Ferner nennt er als Elemente, welche wahrscheinlich in der Sonne vorhanden sind:

Zn (1 Linie), Li (1), Rb (1), Cs (2), Bi (1), Sn (1), Be (1), La (3), Ag?, Y oder Er (2).

Zu dieser Liste wären noch hinzuzusügen C und N, da die Banden, welche einer Verbindung von C und N angehören und gewöhnlich Cyanbanden genannt werden, sicher im Sonnenspectrum vorhanden sind<sup>2</sup>). Dagegen sind aus der Lockverschen Liste wahrscheinlich viele Elemente zu streichen. Kayser und Runge<sup>3</sup>) haben das zunächst nachgewiesen für K, Li, Rb, Cs, welche sicher nicht in der Sonne vorhanden sind.

Neuerdings hat Rowland<sup>4</sup>) eine vorläufige Liste über das Vorkommen der Elemente in der Sonne veröffentlicht. Er hat die Spectra der meisten Elemente mit Concavgitter photographirt und mit seinem Sonnenatlas verglichen, und ordnet die in der Sonne vorhandenen Elemente der Intensität der von ihnen herrührenden Fraunhoffer'schen Linien nach oder der Zahl nach

#### der Intensität nach:

Ca	Na	Co	Ti	Sr	C	Zr	Nb	Cu	Ce	Rh	Pb
Fe	Ni	Si	Cr	Va	Sc	Mo	Pd	Zn	Ве	Ag	Er
H	Mg	Al	Mn	Ва	Y	La	Nd	Cd	Ge	Sn	K

#### der Zahl nach:

Fe (2000 oder mehr)	Va (200 oder mehr)	Y (75 oder mehr)	Sr	Cu (2)
Ni	Zr	Nb	Ba	Ag (2)
Ti	Ce	Mo	Al (4)	Be (2)
Mn	Ca (75 oder mehr)	Pd	Cd	Ge
Cr	Sc	Mg (20 oder mehr)	Rh	Sn
Co	Nd	Na (11)	Er	Pb (1)
C (200 oder mehr)	La	Si	Zn	K (1)

<sup>1)</sup> Lockyer, Studien zur Spectralanalyse, Leipzig bei Brockhaus 1879, pag. 223 u. ff.

<sup>2)</sup> LOCKYER, Proc. Roy. Soc. 27. 1878; LIVEING und DEWAR, Proc. Roy. Soc. 30. 1880; KAYSER und RUNGE, Abhandl. d. Berl. Akad. 1889.

<sup>3)</sup> KAYSER und RUNGE, Abhandl. d. Berl. Akad. 1890.

<sup>4)</sup> ROWLAND, Johns Hopkins University Circulars 10. 1891.

Zweifelhafte Elemente:

Ir, Os, Pt, Ru, Ta, Th, Wo, Ur.

Nicht in Sonne:

Sb, As, Bi, Bo, N, Cs, Au, In, Hg, P, Rb, Se, S, Tl, Pr.

Nicht untersucht:

Br, Cl, J, Fl, O, Te, Ga, Ho, Tm, Tb.

Ob wirklich alle von Rowland angeführten Elemente ihre Linien unter den Fraunhoffer'schen Linien haben, scheint mir noch nicht sicher; wenn von zahlreichen Linien eines Elementes nur eine oder zwei gefunden werden, so ist daraus doch kaum ein Schluss zu ziehen. — Durch diese Elemente ist bei weitem der grösste Theil der Fraunhoffer'schen Linien erklärt. Es bleiben freilich noch eine ganze Anzahl unbekannter Linien übrig, die entweder uns noch unbekannten Elementen angehören, oder nur wegen ungenügender Kenntniss der Spectren der Elemente uns fremd sind. Es giebt ja eine grosse Zahl von Elementen, deren Spectra wir eigentlich noch gar nicht kennen; es sei z. B. nur auf die seltenen Erden hingewiesen. Auch ist noch zu berücksichtigen, dass unter den Verhältnissen von Druck und Temperatur auf der Sonne viele andere Linien auftreten können, als wir mit unseren, namentlich in Bezug auf die Temperatur beschränkten Mitteln erzeugen können.

Höchst auffallend ist das gänzliche Fehlen aller Metalloide mit Ausnahme der oben erwähnten Cyanbanden, worauf Lockver zuerst aufmerksam machte; die Versuche, Sauerstoff- oder Schwefellinien im Sonnenspectrum nachzuweisen<sup>1</sup>), sind wohl als verfehlt zu bezeichnen.

Das ganze Spectrum zeigt sehr auffallend seine Entstehung aus der Superposition verschiedener Metallspectra; denn die Eigenschaft derselben, mit abnehmender Wellenlänge immer linienreicher zu werden, eine Eigenschaft, die sich durch das Gesetz der Linienserien erklärt, tritt im Sonnenspectrum noch mehr hervor.

Ein Theil der Fraunhoffer'schen Linien wird desto dunkler, je niedriger die Sonne steht, und dokumentirt dadurch seinen Ursprung in der Erdatmosphäre; man nennt sie atmosphärische, terrestrische oder tellurische Linien. Sie sind vielfach untersucht und gezeichnet worden²); es gehört dazu die Liniengruppe A und B, die von Angstrom a genannte Gruppe zwischen 715  $\mu\mu$  und 730  $\mu\mu$ , eine Gruppe bei C, die Gruppe  $\alpha$  bei 630  $\mu\mu$ , viele Linien um D u. s. w. Die meisten dieser Linien und Banden verdanken ihren Ursprung dem Wasserdampf der Atmosphäre, wie Angström und Janssen³) nachwiesen. Egoroff²) fand zuerst, dass die Gruppen A und B und andere Linien vom Sauerstoff herrühren, was dann Janssen⁵) bestätigt. Cornu zeigt, dass wahrscheinlich auch  $\alpha$ 

Schuster, Phil. Trans. 170. 1879; P. Smyth, Trans. Edinb. Roy. Soc. 30. 1882;
 H. Draper, Sill. Journ. 14. 1877; J. Ch. Draper, Sill. Journ. 16. 1878.

<sup>2)</sup> BREWSTER, Edinb. Phil. Trans. 1833; BREWSTER und GLADSTONE, Phil. Trans. 150. 1860; HENNESSAY, Proc. Roy. Soc. 19. 1870; Phil. Trans. 165. 1875; ANGSTRÖM, Recherches sur le spectre solaire 1868; SECCHI, Compt. rend. 60. 1865; JANSSEN, Ann. d. Chim. et de Phys. (4) 23; EGOROFF, Compt. rend. 93, pag. 385 u, 788; Compt. rend. 85. 1882; CORNU, Ann. de l'ecole norm. 1883; BECKER, Trans. Roy. Soc. Edinb. 36. 1890; THOLLON, Ann. de l'observ. de Nice 3. 1890.

<sup>3)</sup> Janssen, Compt. rend. 56. 1860; Compt. rend. 60. 1864; Compt. rend. 63. 1866; Compt. rend. 78. 1874; Ann. de Chim. (4 23. 1871.

<sup>4)</sup> EGOROFF, Compt. rend. 95. 1882.

<sup>5)</sup> Janssen, Compt. rend. 101. 1885; Compt. rend. 102. 1886; Compt. rend. 106. 1888; Compt. rend. 107. 1888; Compt. rend. 108. 1889.

vom Sauerstoff herrührt und Becker fügt noch eine vierte Gruppe hinzu. Wasserdampt und Sauerstoff sind aber bisher die einzigen Substanzen, deren Wirksamkeit sicher nachgewiesen ist, während Linien von Stickstoff, Kohlensäure, Ozon nicht gefunden sind. Die Aufsuchung der terrestrischen Linien ist ziemlich mühselig, da man bei verschiedenem Sonnenstande die Intensitäten zu vergleichen hat; Cornu¹) hat eine schon früher vorgeschlagene schöne Methode benutzt, welche ihr Auffinden erleichtert: entwirft man auf dem Spalt ein Bild der Sonne und lässt den sich uns nähernden oder den sich entfernenden Stand derselben aut den Spalt fallen, so haben die Fraunhofer'schen Linien nach dem Dopplerschen Princip eine etwas verschiedene Lage, während die terrestrischen Linien unverändert bleiben. Lässt man daher das Sonnenbild sich hin und her bewegen, indem die dasselbe entwerfende Linse schwingt, so werden die Fraunhofer'schen Linien unscharf, die terrestrischen bleiben scharf und sind dadurch leicht zu erkennen.

#### c) Sonnenflecken und Protuberanzen.

Das Spectroskop hat bei anderer Benutzung noch zahlreiche weitere Resultate in Betreff der Sonne ergeben, über welche wir uns aber kürzer fassen müssen. Entwirft man ein Bild der Sonne auf dem Spalt, so kann man die Spectren verschiedener Stellen der Sonne gesondert untersuchen, und auf diese Weise die Spectren der Sonnenflecken, Fackeln, Protuberanzen erhalten. Das Licht, welches die Protuberanzen aussenden, ist so schwach gegen das Sonnenlicht, dass man es früher nur bei totalen Sonnenfinsternissen beobachten konnte; aber Lockyer und Janssen<sup>2</sup>) kamen gleichzeitig auf die Idee, dass man es durch Benutzung sehr grosser Dispersion zu jeder Zeit sichtbar machen könne. Durch dieselbe wird nämlich das allgemeine Sonnenspectrum geschwächt, während das im Wesentlichen nur aus den Wasserstofflinien bestehende Protuberanzenspectrum nicht geändert wird, da das homogene Licht immer nur Bilder des Spaltes liefert, also nicht dispergirt wird. Durch Verschieben des Protuberanzbildes über den Spalt kann man so nach und nach die Gestalt der Protuberanz erhalten, bequemer noch, wenn man nach Huggins den Spalt so breit macht, dass das ganze Bild der Protuberanz hineinfällt; dann dient dies gewissermaassen als Spalt, und man sieht an der Stelle jeder Wasserstofflinie, die hauptsächlich das Licht der Protuberanzen bilden, und in ihrer Farbe die Protuberanz.

Auf diese Weise hat man Zusammensetzung und Gestalt der Chromosphäre, des Grundes, von welchem sich die Protuberanzen erheben, der Protuberanzen und Flecken studirt. Die Chromosphäre und Protuberanzen geben nicht umgekehrte, sondern helle Linien, welche hauptsächlich dem Wasserstoff angehören. Daneben zeigt sich stets eine Linie  $D_3$  in der Nähe der D-Linien, welche man Heliumlinie genannt hat; ihren Ursprung kennen wir nicht; häufig, aber seltener sind Linien sichtbar, die zu Fe, Ba, Mg, Na, Mn, Ni, Ti, Ca gehören, daneben eine grosse Anzahl unbekannter Linien. Es ist auffallend, dass die Zahl der unbekannten Linien hier, ebenso wie bei den Sonnenflecken, einen viel grösseren Bruchtheil aller ausmacht als beim gewöhnlichen Sonnenspectrum. Die Linien reichen von der Photosphäre verschieden weit in die Höhe; am längsten sind die Wasserstofflinien, dann folgen meist die Magnesiumund Helium-Linien, dann Natrium u. s. w; gleichzeitig werden die Linien nach oben immer feiner, sie sind zugespitzt. Dies beweist, dass die Dämpfe der ver-

<sup>1)</sup> CORNU, Ann. de Chim. et de Phys. (6) 7. 1886.

<sup>2)</sup> LOCKYER, Proc. Roy. Soc. 1868; JANSSEN, Compt. rend. 68, 1868.

schiedenen Elemente auf verschiedene Schichten begrenzt sind, wohl durch ihr specifisches Gewicht, dass sie unten am dichtesten sind, nach oben dünner werden. In den letzten Jahren benutzt Hale<sup>1</sup>) die Ca-Linien, H und K, statt der Wasserstofflinien, um die Protuberanzen nicht nur mit dem Auge zu sehen, sondern ihre Gestalt zu photographiren. Er giebt an, diese Linien reichten noch weiter in die Höhe der Sonnenatmosphäre, als die Wassertsofflinien.

Die Sonnenflecken zeigen ein Absorptionsspectrum, und zwar ein solches mit bedeutend vermehrter Absorption; es ist sowohl der ganze Grund dunkler, als auch die einzelnen Fraunhofer'schen Linien, welche häufig bedeutend verbreitert sind, dadurch grössere Dichte des Dampfes in den Flecken anzeigend. In den Flecken treten auch Banden auf.

In den Spectren sowohl der Flecken als der Protuberanzen zeigt sich sehr häufig die zuerst von Lockver beobachtete Thatsache, dass Linien nicht an ihrer richtigen Stelle erscheinen, sondern mit grösserer oder kleinerer Wellenlänge, dass sie ferner nicht wie Spaltbilder als gerade Linie gesehen werden, sondern auf die verschiedenste Art verzerrt und gespalten. Die Erklärung gab das DOPPLER'sche Princip: bewegt sich die Lichtquelle relativ zum Beobachter, so wird aus der Wellenlänge  $\lambda$  die  $\lambda_1 = \lambda \left(1 \pm \frac{n}{v}\right)$ , je nachdem die Quelle sich nähert oder entfernt, wenn n die Geschwindigkeit der Lichtquelle, v die des Lichtes bedeutet. Da in den Flecken und Protuberanzen stürmische Bewegungen der Sonnenatmosphäre vor sich gehen, tritt oft der Fall ein, dass die Gase sich uns nähern oder entfernen, und dann müssen Verschiebungen der Linien sichtbar werden, aus deren Grösse sich auch die Geschwindigkeit der Gaseruptionen hat bestimmen lassen; man hat Geschwindigkeiten von mehr als 500 km beobachtet, was einer Verschiebung z. B. der Wasserstofflinie F um 8 Angström'sche Einheiten entspricht. Die Verzerrungen und Spaltungen der Linien erklärten sich dadurch, dass Licht von verschieden bewegten Gasmassen auf den Spalt fällt.

Sehr auffallend und noch unerklärt ist dagegen der Umstand, dass in den Flecken und Protuberanzen von den bekannten Linien eines Elementes sehr oft nur einzelne verbreitert sind, andere ganz tehlen, oder dass einzelne verschoben, andere an ihrer Stelle sichtbar sind. Lockver<sup>2</sup>) sieht darin einen Beweis seiner Hypothese für die Zerlegbarkeit der chemischen Elemente, und er sowohl, wie andere haben grosse Mengen von Beobachtungsmaterial angehäuft. Mir scheinen indess die meisten der Schlüsse Lockver's verfrüht, wir kennen die Spectren der irdischen Elemente viel zu wenig und namentlich das verschiedene Verhalten ihrer einzelnen Linien noch so gut wie gar nicht. Die Abwesenheit einzelner Linien eines Elementes, während andere vorhanden sind, lässt sich z. B. leicht dadurch erklären, dass bei diesen Emission und Absorption gerade im Gleichgewicht sind, bei den andern nicht, was von Liveing und Dewar mehrfach beobachtet worden ist.

Bei totalen Sonnenfinsternissen sieht man die Sonne noch umgeben von einem weit in den Weltraum reichenden Strahlenkranz, welchen man Corona genannt hat. Ihr Spectrum zeigt schwache Fraunhofer'sche Linien, schwach helle Wasserstofflinien, vor allem aber eine helle grüne Linie, die sich auch unter den Fraunhofer'schen Linien befindet, und die Corona-Linie, oder nach der Kirchhoff'schen Scala 1474 K genannt wird. Ihre Wellenlänge ist nach

<sup>1)</sup> HALE, Astronomy and Astrophysics. 1892.

<sup>2)</sup> Siehe hierzu z. B. Lockyer, Nature 24. 1881; The Chemistry of the Sun, London.

ROWLAND 5316·877; sie gehört keinem bekannten Elemente an. Dasselbe müsste noch leichter sein, als Wasserstoff, da es über demselben bis zur äussersten Grenze der Sonnenatmosphäre schwebt.

KAYSER.

# Photometrie.

Man nimmt an, dass unter gewissen Umständen die kleinsten Theilchen eines Körpers oscillatorische Bewegungen ausführen, die sich dem umgebenden Aether nach allen Seiten mittheilen. Wir sagen dann, der Körper strahlt, und können die Strahlungsmenge durch objektive Methoden (Bolometer, Thermosäule) messen. Ist die Strahlung stark genug, so empfinden wir sie als Wärme. Sind unter den ausgesandten Strahlen solche, deren Schwingungszahl zwischen zwei bestimmten Grenzen liegt, so bewirken sie auf der Netzhaut unseres Auges eine Lichtempfindung, In diesem Falle leuchtet der Körper; er bildet einen Selbstleuchter, eine Lichtquelle.

Wir bezeichnen als Gesammtlichtstärke diejenige Lichtmenge, welche eine Lichtquelle auf eine geschlossene sie umgebende Fläche sendet, als Lichtstärke (Leuchtkraft) in einer bestimmten Richtung diejenige Lichtmenge, welche die Lichtquelle in dieser Richtung auf die in ihr senkrechte Flächeneinheit sendet, wenn letztere sich in der Einheit der Entfernung befindet. In der Praxis bestimmt man gewöhnlich die Lichtstärken in bestimmter Richtung und berechnet daraus die Gesammtlichtstärke oder, was meist geschieht, die mittlere räum-

liche Lichtstärke  $\left(=\frac{\text{Gesammtlichtstärke}}{4\pi}\right)$ . Lässt sich die Lichtquelle als leuchtende Fläche auffassen und bedeutet J die Lichtstärke eines Flächenelements df in wieder zu df senkrechter Richtung, so ist die Helligkeit E in df gegeben durch Edf=J. Unter Beleuchtungsstärke in einem seiner Lage nach gegebenen Flächenelement df versteht mau diejenige Lichtmenge, welche die in df gedachte Flächeneinheit von den ihr zugewendten Lichtquellen erhält. Die Einheit der Beleuchtungsstärke ist in einem Flächentheilchen vorhanden, wenn in ihm die Einheit der Fläche aus der Einheit der Entfernung in senkrechter Richtung mit der Einheit der Lichtstärke erleuchtet wird.

Ausser durch ihre Quantität können sich Lichtempfindungen durch ihre Qualität, durch Farbe und Sättigung, unterscheiden. Enthält Licht nur Strahlen einer Wellenlänge, so nennen wir es einfach oder homogen, enthält es Strahlen verchiedener Wellenlänge, so heisst es zusammengesetzt. Das homogene Licht ist am meisten gesättigt, zusammengesetztes Licht erkennt das Auge an seiner geringen Sättigung. Das Licht der Sonne ist am wenigsten gesättigt; wir bezeichnen es als farblos; das Licht der in der Praxis gebräuchlichen Lichtquellen ist sehr wenig gesättigt, fast farblos. Die einzelnen homogenen Bestandtheile des zusammengesetzten Lichtes erregen unsere Netzhaut keineswegs der Strahlung proportional, es giebt auch bis jetzt keine Vorrichtung, auf welche sie in derselben Weise wie auf das Auge wirken. Hieraus folgt, dass man die Stärke zusammengesetzten Lichtes im Allgemeinen nur mit Hilfe des Auges vergleichen kann.

Die Aufgabe der Photometrie ist die messende Vergleichung der Lichtstärken