4. *Die verschiedenen Spectren des Quecksilbers; von J. M. Eder und A. Valenta.*¹⁾

Das Spectrum des Quecksilbers war in seinen verschiedenen Erscheinungsformen als Bogen-, und Flammenspectrum seit Kirchhoff öfters von Spectroskopikern untersucht worden, ohne dass eine wünschenswerthe Uebereinstimmung in den Angaben der Letzteren erzielt worden wäre. Namentlich die wichtige Rolle, welche das Quecksilberspectrum in Geissler'schen Röhren mitunter als unwillkommene Nebenerscheinung spielt, ist nicht genügend sicher gestellt, sodass wir bei Versuchen, das Quecksilberspectrum an der Hand der bisher vorliegenden Publicationen in anderen Spectren zu identificiren, bez. aus denselben zu eliminiren, auf unüberwindliche Hindernisse stiessen.

Wir griffen deshalb das Studium neuerdings auf und es erstreckten sich unsere Untersuchungen auf das Verhalten des Quecksilberspectrums bei verschiedenen Temperaturen und Druckverhältnissen; wir haben das Funken-, Bogenspectrum, sowie das Spectrum des Quecksilbers in Vacuumröhren in dieselben einbezogen. Hierbei erweiterten wir die Kenntniss des *Linienpectrums*, welches bisher augenscheinlich nur im unvollkommen entwickelten Zustande beobachtet worden war und entdeckten ein *neues Bandenspectrum* des Quecksilbers, welches letztere um so interessanter ist, als dadurch der Nachweis erbracht wurde, dass der Quecksilberdampf der Analogie mit anderen Gasspectren folgt, wie z. B. demjenigen des Wasserstoffes, des Stickstoffes etc., bei denen ja gleichfalls ein Linien- und ein Bandenspectrum beobachtet wurde.

Das *Linienpectrum des Quecksilbers* tritt in verschiedenen Stadien der Vollständigkeit im Bogenlicht, im Funken zwi-

1) Auszug aus der in den Denkschriften der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien 46. publicirten Arbeiten der Verfasser.

schen Quecksilberelectroden bei Atmosphärendruck, in Vacuumröhren bei gewöhnlicher Temperatur unter dem Einflusse des Inductionsfunken mit und ohne Flaschen, sowie im Quecksilberdampf von 3 bis über 1000 mm Druck (bei 100 bis über 400° C.) im Flaschenfunken auf. Das *Bandenspectrum* dagegen erscheint nur unter ganz bestimmten Bedingungen vollkommen ausgebildet, nämlich, wenn man den Funken einer kräftigen Inductionsrolle (*ohne Flaschen*) durch Vacuumröhren schlagen lässt, in denen sich ein Tropfen Quecksilber befindet und welche während des Versuches einseitig erhitzt werden, sodass das Quecksilber abdestillirt. Die Dämpfe entweichen durch die Capillare in den anderen weiteren Theil der Röhren, wo

Fig. 1 (Vacuumröhre mit Destillationseinrichtung).

Condensation stattfindet; dadurch wird ein fortwährendes Steigen des Druckes in den Röhren verhindert. Wir wollen diese beiden Hauptspectren einzeln genauer beschreiben.

1. Linienspectrum des Quecksilbers.

Das linienreichste also vollkommenste Spectrum des Quecksilbers in Geissleröhren wird erhalten, wenn man in einen geeignetem Geisslerrohre, welches möglichst unter gleichzeitiger Erwärmung des in demselben enthaltenen Quecksilbers evacuirt wurde, Quecksilber zum Destilliren durch die Capillare bringt und gleichzeitig einen kräftigen Flaschenfunken hindurchschlagen lässt. Die Röhre beginnt dabei in äusserst intensivem

weissem Lichte zu leuchten und es tritt das in der Tabelle enthaltene äusserst linienreiche Spectrum des Quecksilbers auf. Wir bedienten uns zur Durchführung des Versuches der in nebenstehender Figur abgebildeten mit aufgeschliffener Quarzplatte verschlossener Röhre.

In *a* befindet sich eine retortenartige Erweiterung, welche einige Tropfen Quecksilber enthält, daran schliesst sich die ziemlich enge Capillarröhre, an welche sich die lange und entsprechend weite Röhre mit der Electrode *b* anschliesst, deren Ende *c* mit einer aufgekitteten planparallelen Quarzplatte verschlossen ist. Erhitzt man nun das vollkommen evacuirte Rohr unter *a*, so verflüchtet sich das Quecksilber und destillirt durch die Capillare nach dem weiten Rohre, in welchem die vollkommene Condensation der Dämpfe erfolgt. Es herrscht also in dem Rohre fast kein Druck. Lässt man nun einen kräftigen Flaschenfunken durchschlagen und erhitzt die Capillare, so erstrahlt dieselbe in glänzend weissem Lichte und man erhält ein Spectrum, welches aus ungemein zahlreichen scharfen Linien besteht. Die oben beschriebene Einrichtung des mittels Quarzplatte verschlossenen Geisslerrohres gestattet uns, dieses Spectrum sowohl im sichtbaren als im ultravioletten Theile zu photographiren. Wir haben diese Spectren ausgemessen und die Resultate dieser Messungen in die beifolgende Tabelle aufgenommen. Dasselbe enthält alle Haupt- und Nebenlinien des Funken- und Bogenspectrums scharf und deutlich ausgebildet, dazwischen tritt aber eine Reihe von kräftigen Linien auf, welche sonst in diesen letzteren Queckspectren nicht zu constatiren sind.¹⁾

Im weiten Theile des Rohres tritt unter diesen Umständen und wenn sich die Electrode knapp hinter der Capillare befindet, nur das einfache Linienspectrum auf, dagegen kommt das Bandenspectrum dort zum Vorschein, wo die Electrode etwas weiter von der Capillare entfernt ist.

Die Erscheinungen des linienreichen vollkommenen Linienspectrums in der Capillare ist an die Verwendung von sehr grossen oder vielen kleinen Leydenerflaschen gebunden. Schaltet

1) In der Tabelle sind die auch im Bogenspectrum auftretenden Linien mit †, die auch im Funkenspectrum auftretenden mit * bezeichnet.

man diese gänzlich aus, so tritt in die Capillare sofort das Bandenspectrum (vgl. p. 487) auf, während bei nur theilweisem Ausschalten der Flaschen das Linienspectrum, mit Resten des Bandenspectrums vermengt, in der Capillare auftritt.

Unsern Versuchen zufolge entsteht also das vollkommenste linienreichste „Linienspectrum“ des Quecksilbers bei den höchsten bisher verwendeten Temperaturen und kleinstem Drucke in Geisslerröhren, wenn ein kräftiger Flaschenfunke während der Destillation des Quecksilbers durch die Capillare durchschlägt. Das Phänomen tritt am schönsten bei Verwendung eines kräftigen Stromes (Gleichstrom oder Wechselstrom) auf, doch kann es leicht geschehen, dass die Aluminium-electroden infolge der hohen Temperatur ins Glühen gerathen, abschmelzen und nicht selten die Röhren an den Stellen, woselbst die Drähte eingeschmolzen sind, weich werden und rasch zu Grund gehen. Wir haben von diesem linienreichsten Quecksilberspectrum, welches *vor* uns noch niemals beschrieben worden sei, beiläufig 600 Linien genau ausgemessen und ihre Wellenlänge bestimmt (vgl. Tabelle); jedoch ist die Zahl der überhaupt vorhandenen derartigen Quecksilberlinien hiermit keineswegs schon erschöpft.

Linienspectrum des Quecksilbers
(bezogen auf Rowland's Normalspectrum).

Für die hellsten Linien ist $i = 10$, für die schwächsten $i = 1$ gesetzt.

λ	i	Bemerkung	λ	i	Bemerkung	λ	i	Bemerkung
6363,5	2	*	5699,0	3		5461,0	10	* † st. verbr.
6152,3	9	*	5695,7	1		5455,0	3	
5889,1	8	*	5679,1	10	*	5449,9	3	
5880,5	2		5665,8	3		5443,2	3	
5872,1	8	*	5662,5	3		5426,5	10	* st. verbr.
5864,4	2		5637,8	7		5416,9	3	
5854,5	1	verbreitert	5596,0	8	*	5398,5	2	
5840,6	1		5587,9	2		5393,4	2	
5834,0	3		5576,2	3		5384,9	1	
5819,1	4	* †	5571,2	8		5373,2	3	
5804,3	10	* †	5553,6	4	stark verbr.	5365,5	2	* † st. verbr.
5790,5	2	* †	5541,0	6		5360,6	1	nebelig
5781,9	1		5513,4	3	sehr verbr.	5355,5	1	„
5769,5	10	* †	5501,4	2		5352,4	1	„
5746,6	3		5490,0	3		5346,3	3	
5727,7	5		5484,6	4	wahrsch. doppelt	5334,3	2	verbreitert
5717,0	1					5311,7	4	
5713,4	2		5476,3	4		5308,0	1	

λ	i	Bemerkung	λ	i	Bemerkung	λ	i	Bemerkung
5294,7	2		4933,0	2	verbreitert	4568,8	2	verbreitert
5288,7	6		4917,9	2		4562,3	2	
5284,2	3		4916,4	4	* $\frac{1}{2}$	4553,8	6	
5281,5	5		4913,0	2		4547,0	2	
5279,3	4	*	4902,1	4	„	4544,2	4	
5275,5	1		4898,3	3		4541,7	1	
5273,7	4		4895,9	2	„	4539,9	1	verschwom.
5454,0	2		4880,2	1		4537,7	2	„
5242,8	7		4869,9	3		4534,9	1	
5233,8	4		4867,3	4		4532,7	2	
5218,0	7	*	4864,8	3		4530,3	1	
5211,2	4		4856,6	3	„	4525,1	1	
5207,0	7	*	4849,4	1	„	4522,9	6	scharf
5196,6	4		4844,6	2	scharf	4518,9	1	
5190,7	1		4841,3	4		4516,4	4	
5187,5	2		4826,0	8		4511,5	2	
5172,4	2	verschwom.	4813,0	4		4507,2	2	
5163,2	4		4797,4	8		4505,0	1	stark verbr.
5149,2	4		4773,7	1		4499,1	1	
5141,5	1		4768,1	6		4498,1	1	
5135,6	5		4753,4	3		4495,1	1	scharf
5132,0	7		4744,7	6		4493,1	1	„
5113,7	1		4740,3	1		4491,1	2	
5107,3	3		4729,9	3		4490,3	3	
5102,9	3		4697,9	1		4486,8	8	stark verbr.
5100,5	1		4689,1	1		4483,7	3	
5098,4	2		4687,0	1	sehr schwach	4480,7	1	
5086,3	1				verschwom.	4470,5	5	
5083,0	2		4681,6	2		4466,7	2	verschwom.
5073,6	2		4667,5	2		4464,2	3	
5068,2	7		4664,2	1		4461,5	1	undeutlich
5062,6	4		4661,0	7		4459,3	3	
5058,4	1		4651,7	5		4454,2	2	verschwom.
5051,8	1		4647,8	2		4450,1	1	
5048,4	2		4639,3	1		4446,4	3	
5045,7	4		4637,0	2	einseitig	4435,8	3	
5042,4	2				abschattirt	4434,2	2	
5038,3	2		4635,9	1	„	4431,6	2	
5027,1	1		4634,2	1	„	4425,9	8	verbreitert
5020,9	2		4630,5	1		4422,2	2	
5018,4	2		4626,2	2	verbreitert	4420,6	2	
5008,6	2	verbreitert	4620,5	1	„	4416,0	1	
4992,5	5		4616,5	1	„	4415,4	3	
4986,7	3		4604,8	2		4414,0	3	
4981,3	3		4602,9	2		4412,1	3	
4974,0	6		4600,7	2		4408,4	1	
4970,0	1		4598,2	5		4401,5	10	stark verbr.
4965,4	1	sehr schwach	4593,5	1		4391,9	10	
		* $\frac{1}{2}$ s. stark	4587,1	2		4385,7	8	
4959,7	4	verbreitert	4580,1	1	undeutlich	4382,9	8	
		„	4578,2	1	„	4378,7	8	
4949,4	3		4576,9	1		4376,1	10	
4943,4	1		4571,5	1		4372,6	2	

λ	i	Bemerkung	λ	i	Bemerkung	λ	i	Bemerkung
4369,6	1		4199,1	1		4046,8	10	* †
4358,6	10	* †	4196,8	6		4040,7	5	*
4347,7	10	* †	4192,4	5		4037,5	4	
4344,2	2		4186,0	7		4035,3	5	
4339,5	6	* †	4183,0	1		4033,0	7	verbreitert
4336,9	8		4181,5	1		4030,9	1	*
4333,4	3		4178,5	8	stark einseitig verbreitert	4029,9	3	
4329,1	1					4024,4	8	* st. verbr.
4327,2	5					4022,0	1	
4324,7	5		4175,9	6		4021,0	3	
4320,4	8		4169,0	2		4020,1	4	
4318,3	1		4167,8	1		4014,8	1	
4315,8	1		4165,7	1		4013,7	6	„
4314,2	4		4164,6	1		4011,0	2	
4312,9	3		4162,0	8		4010,0	1	
4310,3	2		4157,1	4		4006,0	8	„ „
4308,6	1		4155,1	3		4003,5	4	
4306,6	4		4149,5	3		4001,8	3	
4305,5	4		4148,6	1		3999,9	1	
4304,0	1		4145,0	2		3999,2	2	
4301,7	2	verbreitert	4143,7	1		3998,2	1	
4300,0	1		4140,5	7		3996,8	1	
4297,6	5		4134,9	2		3995,8	1	
4292,3	5		4132,7	1		3993,8	6	
4290,1	3		4124,3	2		3989,8	2	
4288,2	2		4123,0	1		3988,8	1	
4285,1	6	wahrsch. doppelt	4120,9	8	*verbreitert	3984,1	10	* † s. verbr.
			4117,5	3		3978,8	4	
4282,7	6		4115,3	8		3976,5	6	
4276,7	3	verbreitert	4109,1	6		3971,6	1	
4270,1	3		4106,9	6		3970,3	1	
4264,2	8	stark verbr.	4104,1	8		3967,9	8	stark verbr.
4261,6	8	„ „	4098,0	3		3964,9	4	
4259,0	2		4096,5	1		3962,9	5	
4257,6	3		4093,1	2		3960,2	5	
4256,4	4		4091,8	2		3954,7	6	
4255,2	2		4088,4	2		3951,1	2	
4252,7	4		4086,9	1		3950,2	3	
4249,2	2	verbreitert	4084,6	1		3948,3	7	verbreitert
4248,9	5		4083,1	4		3945,2	6	
4237,7	5		4080,7	1		3942,3	8	
4234,5	6		4078,1	10	* † st. verbr.	3939,6	3	
4232,8	4		4077,0	5		3936,7	5	
4230,1	7		4073,6	4		3931,7	2	
4227,4	8		4069,8	3		3930,3	2	
4225,4	2		4066,7	2		3928,1	6	
4221,6	6		4062,5	2		3925,5	8	stark verbr.
4219,4	1		4061,8	1		3922,0	7	
4218,6	2		4061,0	4		3918,9	7	
4216,8	10	* st. verbr.	4057,9	4		3916,4	5	
4211,8	6		4056,0	1		3914,5	5	*
4206,6	5		4054,5	1		3911,1	1	
4200,8	1	verbreitert	4053,5	4		3909,7	1	

λ	l	Bemerkung	λ	l	Bemerkung	λ	l	Bemerkung
3908,9	2	$\dagger$	3803,6	4		3690,0	4	
3906,6	4	* verbr.	3801,5	4	*	3689,2	1	
3904,4	2		3797,6	3		3688,5	1	
3903,7	3		3795,8	3		3685,2	6	
3902,1	1		3792,7	1		3680,7	6	* $\dagger$
3901,6	1		3790,4	3	* $\dagger$ st. verbr.	3665,4	3	
3900,1	5		3788,0	3		3663,3	10	* $\dagger$ st. verbr.
3899,0	4		3787,2	1		3661,4	3	
3897,5	1		3786,3	1		3659,4	1	
3896,3	1		3784,6	1		3656,4	1	
3895,6	1		3783,8	1	s. schwach	3654,9	8	* $\dagger$ „ „
3887,3	3		3782,5	2		3651,9	3	
3883,9	1		3780,8	2		3650,3	10	* $\dagger$ „ „
3882,0	1	undeutlich	3779,7	1		3644,5	5	
3881,1	5		3776,5	3	verschwom.	3642,5	1	
3878,0	1		3774,3	8	verbreitert	3638,5	5	
3875,2	6		3770,7	5	* $\dagger$	3633,5	3	
3874,3	1		3762,2	1		3632,5	1	
3873,6	2		3759,9	4		3630,3	5	„ „
3870,3	1		3757,3	4		3627,6	1	
3869,3	3		3756,6	1		3623,4	1	sehr scharf
3864,0	1		3755,5	1	verb. nebel.	3620,0	1	
3863,4	1		3752,5	2		3618,6	5	*
3860,4	2	*	3751,8	3	* $\dagger$	3616,0	2	
3857,5	3		3750,9	3		3613,7	4	*
3856,6	2		3747,5	2		3610,7	1	
3851,2	2		3743,9	1		3609,1	1	
3845,1	6		3742,6	2		3607,9	5	*
3843,2	4		3741,7	1	undeutlich	3604,2	2	*
3842,0	1		3740,7	1	scharf	3594,7	3	*
3840,5	2		3738,9	1	undeutlich	3593,2	3	*
3839,4	4	*	3735,0	2		3590,9	1	*
3837,8	2	verbreitert, wahrsch. doppelt	3729,5	5		3577,7	2	*
			3726,9	1	„	3561,2	5	* $\dagger$
			3726,3	1	„	3549,6	1	
3835,9	1		3724,7	1		3543,7	5	* $\dagger$ verbr.
3834,6	3		3718,0	1		3533,5	2	
3833,6	1		3715,5	3	verbreitert	3518,0	1	*
3832,6	2		3712,9	1	„	3500,1	1	
3829,6	2		3711,2	1	„	3494,5	1	*
3829,4	2		3709,6	3		3473,6	1	*
3826,8	5		3708,2	3		3456,3	1	
3822,7	2		3707,6	1		3451,8	2	*
3820,6	2	* $\dagger$ st. verbr.	3707,0	2		3440,6	1	
3817,7	1		3705,7	3		3437,1	1	
3816,3	4		3704,9	1		3434,7	1	
3814,2	1	verschwom.	3704,6	1		3431,7	2	stark verbr.
3812,7	2	„	3703,4	6		3423,5	1	
3811,5	3		3702,4	3		3414,9	1	
3811,1	1		3701,4	1		3410,0	1	
3810,4	2		3698,6	2		3407,1	1	
3809,0	4		3695,6	1		3396,1	1	
3807,6	4	* st. verbr.	3691,8	3		3390,5	5	* $\dagger$ verbr.

λ	l	Bemerkung	λ	l	Bemerkung	λ	l	Bemerkung
3386,6	1	scharf	2842,0	1	s. undeutl.	2515,2	2	*
—	—	3371,3 *	2885,0	1		2507,2	1	s. schwach
3366,7	2	* $\dagger$ unscharf	2833,5	2	* $\dagger$	2505,0	1	* $\dagger$
3351,5	4	* $\dagger$	2820,0	4	* $\dagger$ verbr.	2499,4	1	*
3341,7	6	* $\dagger$	2806,5	1	*	2492,2	3	* scharf
—	—	3330,9 *	2804,4	1	*	2490,2	1	*
3320,5	1		2803,7	3	* $\dagger$	2483,9	1	*
3305,2	1	* $\dagger$	2799,8	1	* $\dagger$	2482,9	1	*
3278,5	2		2791,2	3	*	2482,1	2	* $\dagger$
3264,3	2	* $\dagger$	2789,1	1		2478,8	1	* $\dagger$ verschw.
3227,5	2	*	2784,6	1				2478,1 $\dagger$
3208,7	3	*	2781,0	1				2478,5 *
3207,7	1		2774,7	2	* $\dagger$	2478,2	1	
—	—	3158,5 *	2767,6	1		2469,5	1	*
3144,6	3	* $\dagger$ et. verbr.	2762,2	2	*	2468,1	2	*
3135,9	1	$\dagger$ versch.	2759,8	2	* $\dagger$	2464,2	4	* $\dagger$
—	—	3131,9 $\dagger$	2752,9	6	* $\dagger$	2459,6	1	*
3131,8	5	* $\dagger$	2741,3	1	s. undeutl.	2447,0	2	* $\dagger$
3125,8	5	* $\dagger$	2726,5	1	*	2414,3	4	*
3116,5	1		2724,2	1	*	2412,3	1	* $\dagger$
3107,7	1		2710,4	1	*	2407,6	4	*
3096,0	2		2705,5	1	*	2399,6	2	* $\dagger$
—	—	3095,4 * $\dagger$	2702,7	2	*	2390,3	1	*
3093,3	1		2699,5	3	$\dagger$	2380,1	1	s. undeutlich
3090,6	1		2686,7	2	* $\dagger$ verbr.	2378,4	3	* $\dagger$
3085,4	1	* $\dagger$ s. versch.	2675,2	1	* $\dagger$	2374,1	1	* undeutlich
3051,0	2	* $\dagger$ „	2672,8	1	* $\dagger$	2369,3	2	*
3038,7	2	* scharf	2664,5	1		2354,3	1	* scharf
3027,6	2	$\dagger$	2660,6	1	* $\dagger$	2353,6	1	
3023,7	2	$\dagger$	2658,6	1	* $\dagger$ undeutl.	2352,6	1	undeutlich
3021,6	3	* $\dagger$	2655,3	2	* $\dagger$	2345,4	2	* $\dagger$
3011,2	1	$\dagger$ s. verbr.	2653,9	2	* $\dagger$	2341,9	1	*
3007,0	2	* $\dagger$ „	2652,2	3	* $\dagger$	2340,5	1	*
2972,8	1	scharf	2648,3	1	* $\dagger$	2339,3	3	*
2967,4	8	* $\dagger$	2642,7	2	* $\dagger$ verbr.	2335,1	1	* s. undeutl.
2955,3	1		2640,5	1		2327,5	1	„
2953,3	1	verschwom.	2629,0	1	s. undeutl.	2323,1	1	„
2947,5	3	*	2625,7	1		2321,0	1	* „
2942,6	1	undeutlich	2614,8	1		2315,0	1	* verbreitert
2941,3	1	verschwom.	2609,7	2	* $\dagger$	2301,6	1	$\dagger$
2939,8	1	2940,8 *	2603,3	2	* $\dagger$	2296,4	1	*
2935,8	2	*	2603,1	3	*	2292,0	2	* verschwom.
2925,5	7	* $\dagger$	2598,3	1	s. undeutl.	2284,0	1	
2916,4	3	*	2584,7	2	*	2264,0	2	* st. verbr.
2915,5	1		2576,3	3	* $\dagger$	2262,2	2	* $\dagger$
2893,7	7	* $\dagger$	2575,2	2	*	2260,4	2	* $\dagger$
2886,8	1	*	2564,1	1	* $\dagger$	2258,6	1	undeutlich
2882,2	1		2561,4	1		2252,9	2	* $\dagger$
2873,3	2	* scharf	2558,0	1	*	2244,1	1	*
2865,1	2	* $\dagger$ s. verbr.	2540,4	2	* $\dagger$	2230,0	2	*
2857,1	4	* $\dagger$	2536,7	6	* $\dagger$	2224,7	2	* $\dagger$ st. verbr.
2852,0	1	*	2534,9	3	* $\dagger$	2191,3	1	*
2847,9	8	* $\dagger$	2524,8	2	* $\dagger$ verbr.	2150,6	1	*

2. Bandenspectrum des Quecksilbers.

Wenn man durch die Capillare des Geisslerrohres bei sonst gleicher Versuchsanordnung wie oben beschrieben, statt eines Flaschenfunken den Funken eines kräftigen Inductoriums ohne Leydnerflaschen durchschlagen lässt, so tritt ein wohl ausgebildetes Spectrum auf, welches aus einzelnen sehr linienreichen Banden besteht.

Man erhitzt zu diesem Zwecke den retortenartigen Theil des Geisslerrohres (Fig. 1) mittels eines untergestellten Brenners und lässt, sobald das Quecksilber durch die Capillare überzudestilliren beginnt, den Funken eines kräftigen Inductoriums *ohne Leydnerflaschen* durchschlagen. Die Capillare erglänzt bei genügend kräftigem Strome in hellem, grünlich-weißem Lichte, welches, mit dem Taschenspectroskop betrachtet, schwache Banden im Indigoblau und Violett erkennen lässt. In der Spectrumphotographie ist das Bandenspectrum ausserordentlich scharf und deutlich sammt allen seinen feinen Linien defnirt, wie man es nach dem Anblicke, den es dem Auge gewährt, niemals erwarten sollte.

Sobald man Leydnerflaschen einschaltet, tritt das Bandenspectrum des Quecksilbers entweder gänzlich oder (bei wenigen Flaschen) bis auf einige Reste zurück und an seine Stelle tritt das linienreiche Spectrum, welches wir bereits beschrieben haben.¹⁾ Schaltet man die Leydnerflaschen aus, so tritt sofort das Bandenspectrum wieder hervor.

Die vorliegenden Messungen geben ein klares Bild über die Beschaffenheit des von uns entdeckten zweiten neuen Quecksilberspectrums, dessen Linienbau nunmehr sichergestellt ist; dasselbe ist als ein Bandenspectrum zu bezeichnen, dessen sämmtliche von uns beobachtete Banden mit einer intensiveren Kante gegen das weniger brechbare Ende zu liegen, während sie

1) Bei Anwendung von Wechselstrom tritt in der Capillare, wenn zahlreiche Flaschen angewandt werden, das linienreichste Quecksilberspectrum auf, während im weiteren Theile unmittelbar hinter der Capillare gleichzeitig das Bandenspectrum sehr schön hervortritt, jedoch sind in diesem Falle dem Bandenspectrum mehr Linien des eigentlichen Linienspectrums beigemischt.

gegen das Ultraviolett allmählich schwächer werden und die Linien weiter auseinanderliegen. Bei langer Belichtung greifen die einzelnen Banden ineinander über. Von denselben liegt die erste im Cyanblau, die zweite und dritte im Indigo, die vierte im Violett am Anfange des Ultraviolett, die fünfte und die folgenden im Ultraviolett. Diese Banden bestehen aus zahlreichen äusserst scharfen Linien, welche häufig zu Triplets geordnet scheinen. In jeder einzelnen dieser Banden lassen sich je *über Hundert* feine Linien erkennen, wir haben die Wellenlänge von mehr als 400 derartiger Linien bestimmt (vgl. Tabelle).

Wir haben es also hier mit keinen verwaschenen kontinuierlichen Banden zu thun, sondern mit Gruppen, welche aus hunderten von feinen Linien bestehen und den Eindruck canelirter Banden machen. Die weniger brechbare Kante dieser

Fig. 2.

Banden besteht meist aus einer Doppellinie, neben welcher sich feine Linien gegen Ultraviolett abschattiren; in knapper Nachbarschaft dieser Kante liegt eine zweite intensivere Kante, welche ihrerseits wieder aus einer Doppellinie besteht und an welche sich nun die zahlreichen anderen feinen Linien anschliessen. Diese beiden einander benachbarten Anfangskanten charakterisiren den Anfang jeder dieser Banden; wir haben diese Kanten mit α und β bezeichnet (vgl. Tabelle). Die untenstehende Fig. 2 zeigt eine dieser Quecksilberbanden zu Beginn des Ultraviolett, deren Kante mit der Doppellinie $\lambda = 4017,5$ und $4017,1$ beginnt; zur Orientirung haben wir in dieser Figur, welche mittels Photographie nach der Vergrösserung eines unserer Photogramme hergestellt wurde, die Wellenlängen einiger Linien eingetragen. Diese Figur (welche jedoch nicht alle in unserer Tabelle geführten Linien vollständig enthält) gibt eine gute Vorstellung über den Linienbau dieser Banden.

Es machen diese zweifachen, weniger brechbaren Anfangskanten der einzelnen Banden, von welchen die weiteren Liniengruppen sich gegen Ultraviolett abheben, den Eindruck, als ob jede Hauptbande aus zwei ineinander geschobenen benachbarten Nebenbanden gebildet würde.

Zwischen die schattirten Banden lagert sich mehr oder weniger intensiv das Linienspectrum des Quecksilbers, welches im Geisslerrohre bei Inductionsfunken (ohne Flaschen) entsteht und welches sich niemals ganz aus dem Bandenspectrum entfernen lässt. Die Erkennung dieser Linien ist an der Hand unserer Tabelle des Linienspectrums übrigens leicht durchführbar.

Bandenspectrum des Quecksilbers.
(Bezogen auf Rowland's Normalspectrum.)

Eder und Valenta			Eder und Valenta				
Farbe	λ	i	Farbe	λ	i		
Grün	Kante α	4517,1	2 ¹⁾	Grün	4474,6	1	
	β	4514,3	2		4465,5	3	
		4513,0	1		4462,6	1	
		4510,5	2		4451,4	2	
		4508,7	2		4448,8	1 ⁴⁾	
		4505,2	2		4434,8	1 ⁵⁾	
		4502,5	2 ²⁾		4433,4	1	
		4497,9	2		Kante α	4396,3	3 ⁶⁾
		4495,4	1			4395,0	3
		4493,4	1 ³⁾		" β	4393,2	4
		4489,3	3			4392,6	3
		4487,2	3			4391,5	2
		4484,9	1			4390,4	3
		4478,8	3			4389,4	3
		4477,0	3			4388,1	3
Indigo							

1) Erste Quecksilberbande; Anfangskante der gegen das stärker brechbare Ende abschattirten canellirten Bande. — Dieselbe ist von sämmtlichen Quecksilberbanden die am wenigsten vollkommen entwickelte und gibt kein deutliches Bild des Baues derselben.

2) Vielleicht doppelt.

3) Sehr schwach.

4) Vielleicht doppelt.

5) Sehr schwach.

6) Durchwegs feine, scharfe Linien. — Die starke Doppellinie blieb die Anfangskante der zweiten Bande, daneben tritt gewissermaassen als Kante eines eingelagerten, stärkeren und ausgedehnteren Nebenbandes die Doppellinie 4393 und 4392 auf.

Eder und Valenta			Eder und Valenta		
Farbe	λ	i	Farbe	λ	i
Indigo	4386,5	4	Indigo	4332,0	1
	4385,2	3		4330,6	2
	4384,4	3		4330,1	2
	4382,8	2		4328,7	3
	4382,0	2		4326,4	1
	4381,3	3		4321,1	1
	4380,0	2		4319,6	1
	4378,3	2		4318,0	2
	4378,0	2		4317,6	2
	4376,2	2		4315,2	1
	4374,9	1		4308,3	1
	4374,5	1		4307,3	1
	[4372,6	3] ¹⁾		4305,6	3
	4370,6	2		4303,2	1
	4369,4	1		4294,8	2
	4369,1	1		4292,4	2
	4368,3	1		4291,2	2
	4366,1	3		4289,8	1
	4364,0	2		4282,3	1
	[4358,6	10] ²⁾		4278,1	2
	4353,2	2		4275,3	1
	4352,6	2		4266,5	1
	4350,0	3		4262,9	1
	[4347,7	10] ³⁾		4260,6	1
	4344,0	2		4250,7	1
	4343,1	2		4246,1	1
	4340,6	3		4243,6	1
	[4339,5	10] ⁴⁾	Violett	4233,8	1 ⁶⁾
	4338,4	1 ⁵⁾		Kante α { 4218,9	3 ⁷⁾
	4336,8	2			3
	4332,8	1		4218,0	1

1) Ist eine dem Linienspectrum des Hg zukommende Linie, welche sich dem Bandenspectrum beigesellt.

2) Sehr verbreitert; Hauptlinie des Linienspectrums; verdeckt wahrscheinlich einige feine Linien des Bandenspectrums.

3) Sehr verbreiterte Hauptlinie des Linienspectrums; wie vorhin.

4) Verbreiterte, sehr starke Linie; Hauptlinie des Linienspectrums des Hg.

5) Vielleicht doppelt?

6) Es folgen noch zahlreiche, sehr schwache Linien, welche sich bis zum Beginn der nächsten (dritten) Quecksilberbande erstrecken.

7) Diese Doppellinie bildet die Anfangskante der dritten Quecksilberbande; ihr folgen mehrere feine Linien, dann beginnt mit einer kräftigen Doppellinie (4214, 4213) ein neues, unmittelbar darangelagertes Nebenband. Das ganze dritte Hauptband (das lichtstärkste der Quecksilberbanden) ist gegen das brechbare Ende abschattirt (cannellirt), im selben Sinne, wie alle fünf Hg-Banden.

Eder und Valenta			Eder und Valenta		
Farbe	λ	i	Farbe	λ	i
Violett	4217,6	2	Violett	4172,0	2
	4216,8	1		4170,0	3
	4215,9	1		4169,1	1
	4215,0	1		4167,8	3
	Kante γ	4		4167,2	1
		4		4166,2	2
		5		4164,9	3 ³⁾
		1		4164,1	1
		4 ¹⁾		4162,1	3
		1		4160,0	3
		3		4157,9	2
		2		4156,7	4
		2		4155,0	1
		2		4153,9	3
	4206,7	1		4152,0	4
	4206,3	3		4149,0	1
	4204,5	2 ³⁾		4148,4	3
	4204,7	2		4145,2	1
	4203,5	1		4144,6	1
	4202,8	1		4143,3	4
	4201,9	2		4142,4	1
	4201,3	2		4139,4	4
	4199,8	1		4139,1	3
	4198,6	1		4138,4	1 ⁴⁾
	4197,6	1		4134,6	3
	4197,0	3		4133,7	3
	4195,2	1		4129,9	2
	4194,4	2		4129,5	2
	4192,8	1		4128,8	2
	4192,3	1		4124,0	2
	4191,6	2		4123,8	2
	4190,3	1		4123,3	2
	4189,1	2		4121,7	1
	4187,1	4		4119,6	2
	4185,9	2		4118,9	2
	4185,1	2		4117,5	1
	4183,6	3		4113,3	2
	4181,3	3		4112,8	1
	4181,0	1		4109,8	1
	4180,2	1		4109,0	1
	4179,7	2		4108,2	4
	4178,8	2		4105,2	1
	4177,2	3		4101,9	3
	4175,0	4		4101,6	2
	4173,9	2		4100,6	2
	4172,5	3		4097,8	1

- 1) Vielleicht doppelt?
- 2) Ist wahrscheinlich doppelt.
- 3) Verbreitert, wahrscheinlich doppelt.
- 4) Sehr schwach.

Eder und Valenta			Eder und Valenta		
Farbe	λ	i	Farbe	λ	i
Violett	4096,7	1	Violett	4035,1	2
	4096,2	1 ¹⁾		4034,6	1
	4091,8	1		4034,2	1
	4089,9	3		4032,8	1
	4087,3	2		4031,6	1
	4085,5	2		4030,8	1
	4084,5	2		4029,8	2
	4079,5	1		4027,8	1
	4079,0	2		4026,8	1
	[4078,1	8] ²⁾		4026,2	1
	4077,1	3		4025,4	1
	4076,6	2		4024,2	1
	4075,5	1		4022,2	1
	4073,0	2		4020,4	1
	4071,7	2		4020,2	1
	4063,9	2		4018,8	1 ⁵⁾
	4062,0	1	Kante α {	4017,5	4 ⁶⁾
	4059,6	1		4017,1	4
	4058,4	2		4016,2	2 ⁷⁾
	[4057,9	3] ³⁾		4015,1	3
	4050,7	1		4014,9	1
	4049,8	2		4013,5	2
	4049,0	1		4013,2	1
4048,1	1	Kante β {	4012,0	4 ⁸⁾	
4047,6	3		4011,6	4	
[4046,8	10] ⁴⁾		4010,8	3	
4044,5	3		4010,6	3	
4042,0	1		4009,8	3	
4040,6	1		4009,2	1	
4038,7	1		4008,6	3	
4037,1	1	4008,0	2		

1) Sehr schwach.

2) Starke Linie des Linienspectrums Hg, welche auch im Bandenspectrum auftritt.

3) Scharfe Linie des Linienspectrums von Hg, welche sich dem Bandenspectrum beigesellt.

4) Verbreiterte Hauptlinie des Linienspectrums.

5) Es folgen hier noch zahlreiche feine, schwache Linien, welche (immer schwächer werdend) den Raum bis zur Anfangskante der folgenden Bande erfüllen.

6) Mit nebenstehender starker Doppellinie beginnt die Kante der vierten Quecksilberbande.

7) Wahrscheinlich doppelt.

8) Mit dieser Doppellinie beginnt im Innern der vierten Hauptbande eine neue Kante eines abschattirten Nebenbandes, analog den anderen Banden.

Eder und Valenta			Eder und Valenta		
Farbe	λ	i	Farbe	λ	i
Ultraviolett	4007,1	3	Ultraviolett	3963,8	3
	4006,3	1		3962,8	2
	4006,1	1		3962,0	2
	4005,2	6		3960,9	1
	4004,4	2		3959,6	4
	4003,9	2		3958,9	3
	4003,1	7		3957,4	6
	4001,8	3		3956,1	1
	4000,9	2		3955,7	2
	4000,4	4		2953,5	4
	3999,7	2 ¹⁾		3952,3	2
	3998,9	2		3950,6	2
	3997,3	5		3949,0	3
	3996,1	1		3946,7	3
	3995,6	3		3945,2	3
	3994,0	4		3943,0	2
	3993,9	4		3941,1	2
	3991,8	5		3941,0	1
	3990,9	1		3939,6	3
	3990,1			3938,5	2
	3989,9	4		3936,7	1
	3987,6	3		3935,1	2
	3987,3	3		3934,6	2
	3986,0	4		3932,7	1
	3985,4	4		3931,9	3
	3983,3	3		3929,9	2
	3982,4	3		3926,9	2
	3981,5	4		3923,9	3
	3980,6	3		3921,8	3
	3980,3	3		3918,9	2
	3978,4	3		3918,1	2
	3976,9	2		3917,6	1
	3976,6	3		3915,8	3
	3975,4	2		3914,6	1
	3875,0	2		3913,2	2
	3974,2	1		3910,3	2
	3973,1	3		3908,4	1
	3971,2	5		3906,7	3
	3970,7	1		3906,6	5] ²⁾
	3970,1	1		3904,3	1
	3969,7	3		3902,2	1
	3969,1	2		3901,5	2
	3967,8	3		3898,5	1
	3965,7	4		3897,7	3
	3965,4	4		3895,0	2

1) Wahrscheinlich doppelt.

2) Scharfe Linie des Linienspectrums des Quecksilbers, welche auch im Bandenspectrum auftritt.

Eder und Valenta			Eder und Valenta		
Farbe	λ	i	Farbe	λ	i
Ultraviolett	3894,0	1	Ultraviolett	3715,9	1 ⁵⁾
	3892,1	2		3715,2	3
	3888,1	3		3714,2	1
	3887,8	1		3713,2	3
	3885,1	1		3712,0	2
	3882,4	2		3711,0	3
	3878,0	2		3709,4	1
	3876,6	1		3708,7	1
	3875,1	2		3708,4	1
	3872,4	2		3706,9	1
	3870,7	1		3706,4	1
	3967,6	3		3706,0	1
	3864,7	2		3705,5	1
	3861,7	1		3703,1	1
	3856,6	2		3702,6	1
	3853,8	1		3700,6	1
	3852,2	1		3699,7	1
	3850,9	1		3698,8	1
	3845,2	1		3697,1	1
	3833,2	1		3696,1	1
	3830,7	1 ¹⁾		3695,3	1
	3820,6	1		3694,8	1
	3807,3	1		3694,5	1
	Kante α {	3728,6		3693,2	1
		3728,0		3692,3	1
		3726,2		3690,7	1
		3725,1		3689,2	1
		3723,6		3688,2	1
		3722,6		3686,3	1
		3722,3		3686,1	1
	Kante β {	3721,4		3684,1	1
		3721,1		3681,6	1
		3720,4		4680,7	1
		3719,6		3679,8	1
		3718,3		3676,6	1
		3717,0		3676,0	1

1) Es folgen hier noch zahlreiche schwache, kaum ausmessbare Linien, dann eine andere, sehr schwache Bande (analog gebaut wie die anderen), welche wir nicht ausmaassen.

2) Anfangskante der fünften Quecksilberbande. Der Bau der canellirten Bande ist analog dem vorigen.

3) Undeutlich.

4) Undeutlich.

5) Wahrscheinlich doppelt.

Eder und Valenta			Eder und Valenta		
Farbe	λ	i	Farbe	λ	i
Ultra-violett	3675,1	1	Ultra-violett	Kante α 3500,1	2)
	3671,1	1		„ β 3495,0	
	3670,6	1		„ α 3274,5	3)
	3669,9	1 1/2		„ β 3268,1	

Rückschluss auf die Natur von Banden- und Linienspectren der Elemente im allgemeinen.

Die von uns gemachten Beobachtungen gestatten einen Rückschluss auf die Natur der Banden- und Linienspectren der Elemente im allgemeinen, über welche mannigfache Anschauungen geäußert wurden.

Plücker und Hittorf⁴⁾ fanden in ihrer berühmten Abhandlung über die Spectren der Gase:

1) dass die Spectren von Stickstoff, Wasserstoff und anderen Gasen eine Veränderung erleiden, wenn die Intensität der electrischen Entladung sich ändert; sie fanden, dass bei electrischen Entladungen geringerer Spannungen ein „*Bandenspectrum*“ oder wie sie es nannten „*Spectrum 1. Ordnung*“ entstehe; dagegen bei Erhöhung der Temperatur ein „*Linienspectrum*“ auftritt — „*Spectrum 2. Ordnung*“. Als Erklärung für diese Erscheinung nahmen sie an, dass z. B. Stickstoff ähnlich wie Sauerstoff in verschiedenen allotropischen Modificationen existire und dass durch Aenderungen in der Intensität der Entladung Aenderungen in diesen allotropen Zuständen hervorgerufen werden.⁵⁾

Angström schloss sich später der Idee Plücker und

1) Es folgen noch zahlreiche, schwache, unmessbare Linien.

2) Anfangskanten der sechsten Quecksilberbande (mittels des Quarzspectographen erhalten).

3) Anfangskanten der siebenten Quecksilberbande, welche beiden denselben Charakter wie die vorhergehenden Banden haben und aus zahlreichen Linien bestehen. — Daran schliessen sich noch zahlreiche feine Linien an, welche weniger regelmässig zu sein scheinen. — Das ganze ultraviolette *Bandenspectrum* des Hg ist mit den Linien des einfachsten Quecksilber-*Linienspectrum*, wie es in Geissleröhren bei geringem Druck und Inductionsfunken (ohne Flaschen) auftritt, durchsetzt.

4) Plücker u. Hittorf, Phil. Trans. 1885.

5) Vgl. Roscoe, Spectralanalyse. 3. Aufl. p. 120. 1890.

Hittorf's an¹⁾ und stellte die Hypothese auf, dass, wenn das Gas verschiedene Spectren zeige, dies daher rühre, dass die Atome des Gases Verbindungen zu verschiedenen Molecülen eingehen und diese gewissermaassen allotropen Verbindungen ihre eigenen Spectren haben können, wenn sie, ohne in ihre Atome zu zerfallen, zum Glühen gebracht werden.

Später führte Lockyer²⁾ weiter aus, dass die Gase, so lange ihre Molecüle aus mehreren Atomen bestehen, Bandenspectren zeigen sollen, dagegen, wenn mit steigender Temperatur die Molecüle zu Atomen zerfallen, Linienspectren geben müssen. Diese Anschauung wurde seither ziemlich allgemein acceptirt.³⁾ Auch Kayser schreibt die Bandenspectren den Molecülen, sowohl von Elementen, als auch von Verbindungen zu, während er die Linienspectren durch die Schwingungen der einzelnen Atome (welche durch Dissociation der Molecüle entstehen) erklärt. Gegen diese Anschauung wendet sich insbesondere Wüllner. Derselbe sagt: Die allmähliche Entwicklung der Bandenspectren der Gase (*Stickstoff*, *Sauerstoff*) aus dem Linienspectrum sei ein Beweis dafür, dass ein so qualitativer Unterschied zwischen den Plücker-Hittorf'schen⁴⁾ Spectren erster und zweiter Ordnung nicht vorhanden ist, wie die Auffassung, dass das eine Spectrum dem Molecüle, das andere dem Atome (wie sie durch Zerreissung der Molecüle entstehen) entspricht, es verlangt.⁵⁾ Wüllner hält die Linien der sogenannten Linienspectren nur für Theile der vollständigen Spectren der betreffenden Gase, welche letztere sich zeigen, wenn man hinreichend tiefe Schichten der Gase auf die zur Hervorrufung der Linien erforderliche Temperatur bringt. Später modificirte Wüllner⁶⁾ seine Ansicht dahin, „dass zunächst bei niedriger

1) Hittorf, Pogg. Ann. Jubelbd.; Wüllner, Experimentalphys. 4. Aufl. II. p. 300. 1883.

2) Lockyer, Proc. of Lond. Roy. Soc. XXI; auch Wüllner, Experimentalphys. p. 300.

3) Vgl. Ostwald, Lehrb. d. allg. Chemie. 1. 2. Aufl. p. 259 u. 261.

4) Plücker u. Hittorf, Lehrb. d. Spectralanalyse. p. 98. 1883.

5) H. Wüllner, Ueber den allmählichen Uebergang der Gasspectren in ihre verschiedenen Formen. Sitzungsab. d. königl. preuss. Akad. d. Wiss. Berlin (25. Juli) 1889.

6) Die allmähliche Entwicklung des Wasserstoffspectrums. Desgl. (12. Dec.) 1889.

Temperatur, bei welcher die Moleküle mit geringer Geschwindigkeit aneinander prallen, die materiellen und die Aethertheilchen der einzelnen Atome des Moleküles in schwingende Bewegung gerathen und durch diese Schwingungen das Bandenspectrum liefern. Erst wenn die Temperatur eine erheblich höhere geworden ist, die Moleküle also mit erheblich grösserer Geschwindigkeit aneinander fliegen, gerathen die Complexe, die wir als Atome im Molekül ansehen, gegen einander in Schwingung, und diese Schwingungen geben die Linien des Linienspectrums“ . . .

. . . „Ganz besonders steht mit dieser Auffassung im Einklange, dass die verschiedenen Linien mit steigender Temperatur erst nach und nach sichtbar werden. Im Linienspectrum sieht man zuerst die Wellenlängen, für welche das Emissionsvermögen den grössten Werth hat, erst wenn die Stösse stärker werden, erhalten die den übrigen Wellenlängen entsprechenden Schwingungen eine hinreichende Amplitude, um wahrgenommen zu werden. Die Stösse müssen um so stärker werden, je geringer das Emissionsvermögen für die betreffenden Schwingungen ist; dass dasselbe z. B. (beim Wasserstoff) für H_1 und H_2 am geringsten ist, soll ja nichts anderes ausdrücken, als die Thatsache, dass H_1 und H_2 niemals die Helligkeit von H_α und besonders von H_β erhalten“.¹⁾ „Mit der Auffassung, dass das Bandenspectrum und das Linienspectrum des Wasserstoffes einem verschiedenen Bau des strahlenden Moleküles zuzuschreiben sind, vermag ich die Beobachtungen (bei H , N und O) nicht zu vereinigen.“

W. Ostwald²⁾ bemerkt zu den verschiedenen Annahmen über die Ursache der mehrfachen Spectren der Gase: „Es scheint näherliegend, von einer Formveränderung der ponderablen Masse der Atome ganz abzusehen und die Entstehung der Linienspectren den Schwingungen des Aethers, um seine

1) Um Missverständnissen vorzubeugen sei erwähnt, dass bei vielen Elementen das „Emissionsvermögen“ für gewisse Schwingungen nicht constant ist, sondern schwache Linien mit steigender Temperatur zu Hauptlinien werden und umgekehrt, wofür es viele Beispiele (Zn, Pb Sn, Tl etc.) giebt, wie wir für Cadmium erst kürzlich ausführlich beschrieben haben. Eder und Valenta.

2) Ostwald, Lehrbuch d. allgem. Chemie. 2. Aufl. p. 262. 1891.

durch die ponderable Masse des Atomes bestimmte Gleichgewichtslage allein zuzuschreiben. Die Unabhängigkeit der Wellenlänge von der Amplitude ist dann leicht zu verstehen.“ Dazu ist indessen zu bemerken (wie Ostwald a. a. O. hervorhebt), dass nach Wiedemann¹⁾ die Annahme, der Aether sei der Träger des „Leuchtenergieinhaltes“, mit den aus den Voraussetzungen der kinetischen Gastheorie folgenden Vorstellungen über die Mechanik des Leuchtens sich nicht wohl in Uebereinstimmung bringen lässt. Andererseits aber hat H. Ebert²⁾ gezeigt, dass auch in anderer Weise die Anschauungen der kinetischen Gastheorie mit den spectroscopischen Thatsachen in Widerspruch kommen. Somit muss man, wie Ostwald ausführt, entweder die gemachten Voraussetzungen der kinetischen Gastheorie aufgeben, oder man muss annehmen, dass das Leuchten nicht von bewegten Molekülen ausgeht, sondern nur im Momente des Zusammenstosses stattfindet. Es stimmen somit die Ansichten über die Natur des Linien- und Bandenspectrums, sowie über variable Spectren eines und desselben Elementes bei verschiedenen Temperaturdruck- und electricischen Entladungsverhältnissen nicht überein.

Deshalb erscheint uns das genauere Studium von Spectralerscheinungen solcher Elemente von Interesse, deren Spectren unter verschiedenen Verhältnissen deutliche Verschiedenheiten zeigen und deren Dampf *nicht aus Molekülen*, sondern *nur aus Atomen besteht*. Solche Elemente sind eben Cadmium und Quecksilber; in ihrem Dampfe hat man es nach den bisher herrschenden Anschauungen nur mit Atomen zu thun, während Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff, Schwefel und die anderen Elemente, bei welchen bisher Bandenspectren beobachtet wurden, in Dampfform nicht aus freien Atomen, sondern aus Molekülen bestehen. Es liegen aber beim Cadmium sehr bemerkenswerthe Verschiedenheiten im Bogen- und Funkenspectrum vor,³⁾ welche wir in einer früheren Abhand-

1) Wiedemann, Wied. Ann. **37**. p. 179. 1889.

2) Ebert, Wied. Ann. **36**. p. 466. 1889. — Ostwald l. c.

3) Es zeigen bekanntlich noch viele Elemente ähnliche Erscheinungen, z. B. Zn, Pb, Al, Sn u. a. aber in diesen Fällen muss man annehmen, dass deren Moleküle aus mehreren Atomen bestehen.

lung¹⁾ genau klarlegten und bei denen man nicht zur Erklärung greifen kann, dass in dem einen Falle das Molekül, in dem anderen das Atom in Anspruch genommen wird, weil der Dampf des Cadmiums aus Atomen besteht, indem das Molekulargewicht gleich dem Atomgewichte ist. Beim Cadmium liegen wohl nur Linienspectren (Plücker'sche Spectren II. Ordnung) vor, bei welchen entsprechend der steigenden Temperatur neue Liniengruppen auftauchen (respective heller werden) und andere verschwinden; ein Bandenspectrum des Cadmiums konnten wir bis jetzt nicht erhalten. Der von uns erbrachte Nachweis, dass dem Quecksilber verschiedene Linienspectren und ein von diesen vollkommen verschiedenes Bandenspectrum zukommt, gewährt aber einen tieferen Einblick in das Wesen der Spectren, weil wir es hier mit Spectren erster und zweiter Ordnung im Sinne Plückers zu thun haben. Andererseits ist die Annahme herrschend, dass der Quecksilberdampf nicht aus Molekülen, sondern aus einzelnen Atomen bestehe.²⁾ Damit stimmen sowohl Dampfdichtebestimmungen, als auch Kundt's und Warburg's Versuche überein, welche zeigten (bei Studien über die Schallgeschwindigkeit im Quecksilberdampfe), dass die Moleküle dieses Dampfes keine innere Bewegung haben, also auch nicht aus mehreren Atomen bestehen können.³⁾

Betrachten wir die spectroscopisch festgestellten That- sachen und vergleichen wir sie mit den verschiedenen Anschauungen über das Wesen der Linien- und Bandenspectren, so ergibt sich Folgendes:

Dem Quecksilberdampfe kommt ein Linienspectrum zu, welches im galvanischen Lichtbogen und im Geisslerrohre unter der Einwirkung des Inductionsfunkens ohne Flaschen die wenigsten Linien aufweist, jedoch sind die beiden Spectren nicht identisch, wie oben ausführlich erörtert wurde; besser entwickelt, d. h. linienreicher ist das Funkenspectrum des Quecksilbers (im Flaschenfunken zwischen Quecksilberelek-

1) Eder und Valenta, Ueber das Spectrum des Kaliums, Natriums und Cadmiums bei verschiedenen Temperaturen (Denkschriften der kais. Akad. d. Wissensch. in Wien. Mathem.-naturw. Cl. 1894).

2) Vgl. Ostwald, Lehrbuch d. allgem. Chemie.

3) Graham-Otto, Lehrb. d. organ. Chemie. 2. 5. Aufl. I. Abth. p. 77. Einleitung. 1879.

troden), das linienreichste Spectrum (am vollkommensten ausgebildetes Linienspectrum) wird aber erhalten, wenn man den Flaschenfunken durch Geisslerrohre, deren Capillare von Quecksilberdämpfen durchströmt wird, schlagen lässt. Von diesem variablen Linienspectrum, *im Charakter vollkommen verschieden*, ist das Bandenspectrum des Quecksilbers, *welches keineswegs als ein besser oder schlechter entwickeltes Linienspectrum des Quecksilbers anzusehen ist*; obwohl demselben stets die einfachsten Linien, welche im Linienspectrum des Quecksilberdampfes im Vacuum sich zeigen, beigemischt sind, treten doch keine von den anderen Quecksilberlinien hervor, welche im Flaschenfunken an der Luft oder im galvanischen Lichtbogen stets auftreten.

Es liegt wohl nahe, zur Erklärung des Entstehungsgrundes der Quecksilberspectren erster und zweiter Ordnung, die jeweilig herrschenden Temperaturen nebst Druckverhältnissen heranzuziehen. Ohne Zweifel kommt das Bandenspectrum einer niedrigeren Temperatur zu.¹⁾ Nicht nur die Temperatur spielt beim Auftreten der verschiedenen Quecksilberspectren eine Hauptrolle, sondern selbstverständlich auch der im Geisslerrohre herrschende Gasdruck, vielleicht ist auch die Art der electricischen Erregung von Einfluss, welchen die Durchführung einer Destillation von Quecksilber durch die Capillare und Condensation im weiten rückwärtigen Theile des Rohres auf die Entwicklung des Linien- und Bandenspectrums nimmt; es wird das Entstehen dieser Spectren durch diese Umstände nur sehr begünstigt, jedoch nicht ausschliesslich bedingt.

Das Linien- sowohl wie das Bandenspectrum wurden von uns nach einander in derselben Röhre mit longitudinaler Aufsicht erhalten, bei derselben Dicke der leuchtenden Schichte von 10 cm Länge (im Capillarrohre²⁾; *es hat somit die Dicke*

1) Dafür spricht die Thatsache, dass das Bandenspectrum unter gewissen Umständen im weiten Theile der Röhren auftritt, wenn Flaschenfunken verwendet werden, in der Capillare aber am leichtesten dann zu Stande kommt, wenn der Funke ohne Flaschen zur Verwendung gelangt, sowie der Umstand, dass das Bandenspectrum sich weniger weit ins Ultraviolett erstreckt als das Linienspectrum.

2) Auch gibt die Photographie der *Seitenansicht* der Röhre je nach den Versuchsbedingungen bald das Linien-, bald das Bandenspectrum.

der Schichte unter den gegebenen Verhältnissen keinen entscheidenden Einfluss auf das Auftreten des Banden- oder Linienspectrums, wie mitunter angenommen wird (z. B. von Wüllner, vgl. oben).

Wir können somit in unseren experimentellen Beobachtungen keine Bestätigung der Annahme finden, dass Banden- und Linienspectren verschieden vollkommene Entwicklungsstadien ein und desselben Hauptspectrums vorstellen, denn wir haben gesehen, dass das Linienspectrum des Quecksilbers sich in verschiedenen schwankenden Entwicklungsstadien zu einem vollkommenen, sehr linienreichen Spectrum ausbildet, welches vom Bandenspectrum gänzlich verschieden ist. Da somit dem Quecksilber unter sich qualitativ vollkommen verschiedene Linien- und Bandenspectren zukommen und ferner zur Erklärung dieser Erscheinung die Annahme von Molekularvibrationen einerseits, neben Atomvibrationen andererseits in unserem Falle nicht herangezogen werden kann, so liefert diese letztere, von anderer Seite gemachte Annahme (s. oben), jedenfalls keine allgemein gültige Erklärung für das Auftreten der sogenannten Spectren erster und zweiter Ordnung.¹⁾ Es erscheint uns somit folgerichtiger, diese Annahme überhaupt nicht zur Erklärung der Banden- und Linienspectren der Elemente heranzuziehen.

Am besten dürfte Ostwald's Anschauung mit den vorliegenden Beobachtungen übereinstimmen.

Diese Ausführungen haben zur Voraussetzung, dass gemäss der herrschenden Anschauung das Molekulargewicht des Quecksilbers gleich dem Atomgewichte ist.

Vergleicht man schliesslich in unseren Tabellen jene Linien des Quecksilberspectrums, welche in allen Formen des Linienspectrums auftreten und sogar, wenn auch in beschränkter Anzahl, als untrennbare Begleiter des Bandenspectrums auftauchen, so drängt sich die Anschauung auf, dass diesen Linien eine besondere Bedeutung zukommen müsse. Es entsprechen diese Linien den sogenannten „*basischen Linien*“ Lockyer's.

1) Wir sprachen hier nur von den Spectren der Elemente. Dass bei den Bandenspectren von *Verbindungen* die molecularen Vibrationen und eventuell die intermolecularen Vorgänge eine grosse Rolle spielen, soll damit keineswegs angezweifelt werden. Eder und Valenta.

Ferner ist die Erscheinung des ziemlich unvermittelten Aufblitzens des linienreichsten Spectrums bei hochgradig gesteigerter Stärke des Flaschenfunken und gleichzeitigem Erhitzen der Capillare, besonders das Auftauchen zahlreicher neuer Hauptlinien, welche früher nicht oder kaum sichtbar waren, und mancher Doppellinien an Stelle von einfachen Linien, eine derartige, dass sie zu Lockyer's Theorie der Dissociation der Elemente passen würde, wenn man überhaupt die Zerlegbarkeit unserer Elemente in die Discussion ziehen will.