

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 9.

1. *Ueber das Lithiumspectrum; von August Hagenbach.*

(Hierzu Taf. II, Figg. 1–4.)

Die Linienspectren der Alkalien sind, wie Kayser und Runge¹⁾ gezeigt haben, gesetzmässig gebaut. Jedes Spectrum enthält eine Hauptserie und zwei Nebenserien. Die Gleichung, welche eine solche Serie darstellt, besteht aus den drei ersten Gliedern einer Reihe und hat die Form

$$\lambda^{-1} = A + Bn^{-2} + Cn^{-4},$$

wo λ die Wellenlänge, A , B und C Constante und n die ganzen Zahlen von 3 an aufwärts bezeichnen.

Abgesehen von Lithium zeigen alle Alkalien Serien, die nicht aus einfachen Linien, sondern aus Doppellinien, Paaren, bestehen. Die Differenz der reciproken Wellenlängen, also der Schwingungszahlen, ist für die beiden Nebenserien eines jeden Elementes eine Constante. Für die Hauptserie gilt für die erste Linie ($n=3$) dasselbe, während für die weiteren Linien die Differenz proportional der vierten Potenz der Ordnungszahl abnimmt. Die Mittelwerte aus diesen Differenzen betragen für Na 172, für K 568, für Rb 2344 und für Cs 5450, wenn die Schwingungszahlen sechsstellig angegeben werden.

Diese Zahlen verhalten sich ungefähr wie die Quadratwurzeln aus den Atomgewichten der betreffenden Elemente, nämlich wie 23,0 : 40,6 : 82,6 : 126, während die Atomgewichte 22,995, 30,09, 85,2 und 132,7 betragen. Kayser und Runge, die dies Gesetz aufgestellt haben, geben aber zu, dass die Abweichungen grösser seien, wie die Beobachtungsfehler.

Beim Lithium waren die Paare überhaupt nicht gefunden, es schien auch einigermaassen plausibel, weil der Abstand entsprechend dem genannten Gesetz sehr klein zu erwarten

1) H. Kayser u. C. Runge, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss. zu Berlin 28. p. 555. 1890.

war und bei den verbreiterten Linien nicht zu erkennen sein konnte. Der Abstand betrüge 17 Einheiten der sechsten Stelle der reciproken Wellenlänge, entsprechend dem Atomgewicht 7,03.

Einerseits nun um die Analogie festzustellen und anderseits um das genannte Gesetz zu prüfen, unternahm ich es weiter zu untersuchen, ob bei passenden Bedingungen nicht Dublets vorhanden sind und getrennt auftreten.

Die eventuellen Abstände der Linien waren als klein zu erwarten und lagen nicht allzu weit von der auflösenden Kraft der Gitter; deshalb versuchte ich zuerst mit einem Instrument von grösserem Auflösungsvermögen. Ich war mit einem Interferometer nach Perot und Fabry beschäftigt (dasselbe wird bei anderer Gelegenheit genauer beschrieben werden) und ich hoffte die Interferenzringe zum Entscheid über die Existenz der Paare benutzen zu können.

Der Apparat besteht bekanntlich einfach aus zwei eben geschliffenen Glasplatten, die genau parallel gestellt werden können und deren Abstand unter Beibehalten der Parallelstellung verändert werden kann. Durch dünne Versilberung der Platten wird der Intensitätsabfall der Interferenzringe verstärkt; die Steigerung der Reflexionen wirkt gerade wie die Vermehrung der Furchen beim Gitter.

Lassen wir zwei Wellenlängen λ_1 und λ_2 auf das Instrument fallen, so entstehen Interferenzringe von jeder Wellenlänge. Ist der Abstand der Platten so gewählt, dass $K\lambda_1$ und $(K+1)\lambda_2$ dazwischen Platz haben beim Hin- und Hergang, so fallen für diese Stelle die beiden Ringe zusammen. Vergrössern und verkleinern wir den Abstand, so fallen die Ringe nebeneinander, verdoppeln wir den Abstand, so fallen sie wieder zusammen, halbieren wir ihn, so kommen die Ringe von λ_1 genau zwischen die von λ_2 .

Für den Fall der Coincidenz der Ringe gilt also

$$K\lambda_1 = (K+1)\lambda_2,$$

hieraus folgt

$$K = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1},$$

und für den Fall der Discordanz

$$2K\lambda_1 = 2(K+1)\lambda_2,$$

woraus

$$K = \frac{\lambda_1}{2(\lambda_2 - \lambda_1)}.$$

Nehmen wir nun einmal für unser Lithium das Gesetz als richtig an, dass sich die Differenzen der Schwingungszahlen verhalten wie die Quadratwurzeln aus den Atomgewichten, so würde für die rote Lithiumlinie, deren Wellenlänge gleich 6708 A.-E. beträgt, der Abstand 0,8 A.-E. ausmachen. Die beiden Wellenlängen würden dann sein

$$\lambda_2 = 6708,2 \text{ und } \lambda_1 = 6709,0,$$

denn es ist anzunehmen, dass in der Hauptserie die stärkere Wellenlänge die kürzere ist aus Analogie zu den anderen Alkalien, und die bis jetzt bekannte muss wohl als die stärkere angenommen werden.

Es würde also

$$\begin{aligned} K \cdot 6709,0 &= (K + 1) 6708,2 \text{ für die Coincidenz,} \\ \text{und} \quad 2 K 6709,0 &= (2 K + 1) 6708,2 \text{ für die Discordanz.} \end{aligned}$$

Es wird

$$\begin{aligned} K &= 8386 \text{ für Coincidenz,} \\ K &= 4193 \text{ für Discordanz.} \end{aligned}$$

Bei einem Wegunterschied von $4193 \cdot 0,0006709 = 2,81 \text{ mm}$, was einem Abstand der Platten von 1,4 mm entspricht, müsste Discordanz zu beobachten sein, d. h. man müsste die Ringsysteme beider Wellenlängen möglichst vollkommen getrennt beobachten können, während bei einem Abstand von 2,8 mm Coincidenz, bei 4,2 mm Discordanz, bei 5,6 Coincidenz etc. eintreten müsste.

Wenn die Linien nicht scharf sind, so muss die Interferenzerscheinung noch am ehesten zu beobachten sein in der Coincidenz, d. h. bei einem Plattenabstand von 2,8 und 5,6 mm, während für den Abstand von 1,4 und 4,2 mm die Ringe nur den halben Abstand voneinander haben und eventuell nicht getrennt erscheinen.

Als Lichtquelle diente mir zum Teil ein Bunsenbrenner mit einer Perle von Lithiumcarbonat, zum Teil eine Flamme, welche zwei mit einer Lithiumsalzlösung getränkte Asbestlamellen seitlich berührten.

Die Beobachtung ergab nun folgendes: Wenn der Dampf nicht zu dicht war, mit anderen Worten, wenn die Färbung der Flamme nicht zu intensiv war, konnte man die Interferenzringe bequem beobachten und zwar bis zu einem Platten-

abstand von 5 mm, ohne mit zunehmender Entfernung der Platten eine periodische Aenderung der Deutlichkeit bez. ohne zwei sich gegeneinander verschiebende Ringsysteme zu erkennen.

Daraus konnte man den Schluss ziehen, dass im Bunsenbrenner die rote Lithiumlinie nicht doppelt ist. Die einzige Möglichkeit wäre noch, dass der Intensitätsunterschied der beiden Linien sehr gross wäre, und die eine Linie zu lichtschwach und deshalb neben der anderen nicht zu sehen wäre.

Es war demnach notwendig, grössere Helligkeit zu erzielen und ich ging deshalb zu der Untersuchung der Lithiumlinien im Bogen über.

Werfen wir einen Blick auf das Lithiumspektrum, wie es mit einem grossen Rowland'schen Concavgitter entworfen wird, so ist es zunächst auffallend, dass die Linien alle unscharf, teils nach beiden Seiten, teils nach Rot hin verbreitert sind; einzelne davon sind umgekehrt. Um sich einen Begriff von den Linien zu machen, verweise ich auf die Fig. 6, Taf. I in der Spectroskopie von Kayser, Bd. II. 1902, wo drei Linien

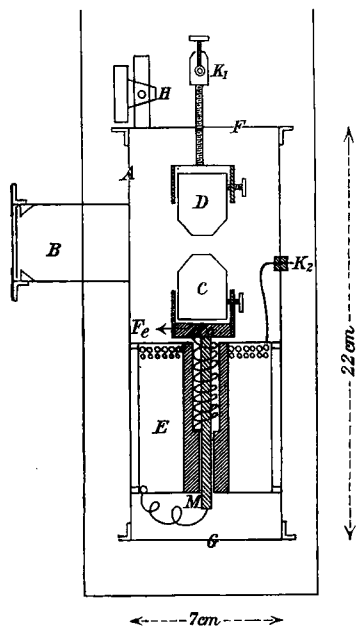


Fig. 1.

4273, 3915 und 3985 reproducirt sind; die ersten beiden entsprechen der ersten Nebenserie $n = 5$ und $n = 6$, während die dritte, nach Rot hin verbreitert, der zweiten Nebenserie $n = 6$ angehört.

Mein Bestreben ging zuerst dahin, die Linien möglichst scharf zu erhalten und deshalb construirte ich eine Bogenlampe im Vacuum, einen sogenannten „trembleur“ nach der Bezeichnung von Perot und Fabry.¹⁾ Die Fig. 1 dient zur

1) C. Fabry u. A. Perot, Journ. de phys. 9. p. 369. 1900.

besseren Orientirung. *E* stellt einen Elektromagneten vor, welcher im Innern durchbohrt ist. Durch denselben geht eine bewegliche Messingstange *M* von etwa 4 mm Durchmesser, welche oben ein Eisenstück *Fe* und darüber den Träger für die Elektrode *C* trägt. Das eine Ende der Drahtwicklung ist mit *M* verbunden, während das andere isolirt durch das Gefäss *A* durchgeführt ist. Die zweite Elektrode *D* ist mit dem Deckel *F* in ähnlicher Weise verbunden und kann in der Höhe passend verschoben werden. Im Innern des Elektromagneten ist die Durchbohrung im oberen Teil etwas erweitert, um einer schraubenförmigen Feder Platz zu geben, die dazu dient, die beiden Elektroden zur Berührung zu bringen. In der Höhe der Elektroden ist an dem Gefäss ein Ansatzrohr *B* angebracht, welches durch eine Glasplatte verschlossen wurde. Die Stromzuführung geschieht durch die Klemmen *K*₁ und *K*₂. Der Apparat functionirt genau wie eine elektrische Klingel; bei Stromschluss wird der Eisenkern angezogen und es entsteht zwischen den Elektroden ein Bogen, beim Erlöschen findet durch die Feder wieder Stromschluss statt.

Da beim Brennen der ganze Apparat sehr heiss wird, so wird er in einen weiteren Kasten mit Wasser gestellt, so jedoch dass die Ansatzröhre *B* durchgeführt wird; dadurch wird die Glasplatte nicht gekühlt und die Condensation der Dämpfe findet fast ausschliesslich an der abgekühlten Gefässwand statt.

Als Stromquelle diente eine Accumulatorenatterie. Die Stromintensitäten wurden variirt zwischen 7 und 25 Amp. Der Deckel, der Boden und der Halter der Glasplatte wurden angeschraubt und mit einem Wachskolophoniumkitt gedichtet. Die Ansatzröhre im Deckel mit Hahn *H* wurde mit der Wasserstrahlpumpe in Verbindung gesetzt. Es hatte keinen Zweck, die Evacuation mit einer Quecksilberpumpe auszuführen, da beim Brennen des Bogens doch sofort der Druck um mehrere Millimeter stieg und man erreichte mit der rasch wirkenden Wasserstrahlpumpe noch den niedrigsten Druck während des Brennens.

Für die Lithiumuntersuchung wurde die Kohle *C* ausgebohrt und mit geschmolzenem LiCO_3 gefüllt. Es zeigte sich nämlich die Unannehmlichkeit, dass die Lithiumsalze im Vacuum

sehr rasch verdampfen und nach etwa 10 Min. war alles verdampft.

Dies und anderes veranlasste mich, die Untersuchung des Lithiumspectrums zuerst mit dem Rowland'schen Concavgitter durchzuführen, zumal ja für die zu erwartenden Abstände der Linien die auflösende Kraft des Gitters wenigstens für die längeren Wellen genügen musste.

Die oculare Beobachtung bez. die photographischen Aufnahmen wurden ausgeführt mit einem Rowland'schen Concavgitter mit 110000 Linien und einer Gitterconstante von 20000 pro Zoll; der Krümmungsradius beträgt ca. 8 m. Orientirende Aufnahmen wurden mit einem kleinen Concavgitter mit 20000 pro Zoll ausgeführt; dasselbe hat einen Krümmungsradius von 1 m.

Beobachtungen.

Von den langen Wellen beginnend, ist die erste die rote Linie 6708,2 ($n=3$, Hauptserie). Dieselbe ist im Bogen stets umgekehrt, auch im Vacuum erzeugt; von einer zweiten Linie konnte nichts mit Sicherheit nachgewiesen werden. Sucht man den Dampf durch Verdünnen, indem man ein anderes Salz (Natriumjodid) mit wenig Lithium verbrennt, so gelingt es schliesslich, die Selbstumkehr zu verhüten, alsdann wird aber die Linie sehr lichtschwach.

Die zweite Linie 6103,77 ($n=3$, I. Nebenserie) ist sehr ungünstig gelegen, weil unmittelbar daneben eine starke Calciumlinie 6102,99 gelegen ist, die im Kohlebogen stets erscheint und meistens umgekehrt auftritt.

Die dritte Linie 4972,11 ($n=3$, II. Nebenserie) wird, im Vacuum erzeugt, vollkommen scharf, aber, als der zweiten Nebenserie angehörend, lichtschwach, und selbst bei langen Expositionszeiten konnte ich kein Dublet erhalten. Auf diese Linie komme ich unten noch zurück.

Günstiger gestaltete sich die Untersuchung mit der vierten blauen Linie 4602,37 ($n=4$, I. Nebenserie). Diese Linie liegt auch im bestphotographirbaren Teil des Spectrums.

Die photographischen Aufnahmen dieser Linie im Bogen wiesen immer eine Selbstumkehr auf, aber, was auffallend war, die Linie war nie symmetrisch. Die Intensität dieser Linie

sieht meistens aus, wie es Fig. 2 schematisch andeutet. In der Taf. II ist Fig. 1 eine Reproduction.

Falls diese Linie doppelt ist, so giebt es zwei Methoden, nach denen man den Beweis erbringen kann; entweder muss man dafür sorgen, dass beide Linien umgekehrt werden, ohne dass die beiden Absorptionen ineinander fließen, oder man

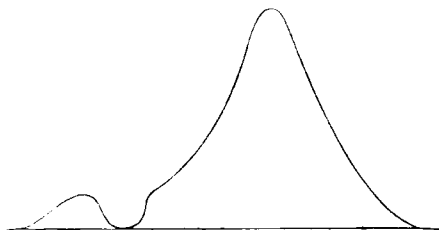


Fig. 2.

muss beide Linien als so scharfe Emissionslinien erzeugen, dass dieselben nebeneinander liegen.

Die erste Methode führte zum Ziel. Ich suchte den Dampf zu steigern und dadurch die absorbirende Schicht zu vergrößern. Eine Aufnahme mit LiCO_3 im Bogen in meinem

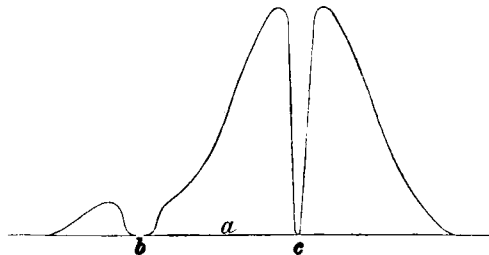


Fig. 3.

nicht evacuirten aber geschlossenen trembleur zeigte deutlich eine Intensitätsverteilung, wie es schematisch in Fig. 3 auf-gezeichnet ist. Die Stellen *b* und *c* entsprechen den Absorptionslinien. Noch bessere Resultate erhielt ich durch Verbrennen von metallischem Lithium im Bogen, wenn derselbe absichtlich ganz kurz gehalten wurde. Fig. 2 in der Taf. II zeigt zwei Aufnahmen übereinander, von denen die eine mit kurzem, die andere mit langem Bogen aufgenommen ist; dabei sieht man in der unteren die Umkehr des Paares, in der oberen

die mit kürzerem λ umgekehrt, während die andere nicht umgekehrt ist.

Aus allen Aufnahmen geht hervor, dass die Linie mit grösserer Wellenlänge auch die grössere Intensität besitzt, was auch bei den anderen Alkalien in den Nebenserien der Fall ist. Die Linie mit kleinerem λ ist immer breiter umgekehrt und die Ränder sind weniger scharf.

Die Intensität der Linien wird bei viel Lithium im Bogen sehr vermehrt und die Linie zugleich stark verbreitert; sie überdeckt unter Umständen 100 A.-E. und enthält den scharfen starken Absorptionsstreifen der längeren und den weniger scharfen der kürzeren Wellenlänge daneben, wie in Fig. 3 auf Taf. II zu ersehen ist.

Damit ist der Beweis der Paare im Lithiumspectrum erbracht.

Auffallend ist, was gegen die sonstige Erfahrung spricht, dass die schwächere Linie sich leichter umkehrt wie die stärkere.

Um nun den Abstand zu messen, habe ich Aufnahmen in erster und zweiter Ordnung gemacht und die Mitte der beiden Absorptionslinien gemessen. Von der unschärferen bestimmte ich die Mitte durch Einstellen auf die beiden Ränder. Die Messung geschah mittels eines Zeiss'schen Comparators, der 0,001 mm abzulesen gestattet.

Die Messungen von acht verschiedenen Platten ergaben als Wellenlängedifferenz $1,04 \text{ A.-E.} \pm 0,0367$ wahrscheinlicher Fehler.

Ob dieser Abstand immer constant ist, möchte ich nicht behaupten. Es schien mir sogar, dass die Abweichungen der einzelnen Aufnahmen voneinander Werte ergeben, die grösser sind wie die Beobachtungsfehler. Man bedenke aber, dass die Mitte der schwächeren Linie aus den Messungen an den Rändern ermittelt ist und dabei stillschweigend vorausgesetzt wird, dass diese Mitte der Wellenlänge entspreche; dies wäre nur der Fall, wenn wir es mit einer symmetrischen Linie zu thun hätten. Wir wissen aber, dass die Emissionslinien des Lithiums alle unsymmetrisch sind, daher müssen es die Absorptionslinien auch sein, und wenn man die Absorptionslinien als breites Band erhält (auf der photographischen Platte bis

1 mm breit), so ist eine genaue Wellenlängebestimmung unmöglich.

Die längere und zugleich stärkere Linie lässt sich aus nahestehenden Eisenlinien ausmessen.

$$\lambda_1 = 4603,04 \pm 0,014$$

und somit die zweite

$$\lambda_2 = 4602,00.$$

Es ist sich nicht zu verwundern, dass diese Zahl bedeutend abweicht von der Wellenlänge, wie sie Kayser und Runge angeben. Eine Platte von Hrn. Prof. Kayser, die mir zur Verfügung gestellt wurde, zeigt schon die doppelte Umkehr und es lässt sich aus angebrachten Zeichen ersehen, dass die Einstellung mit dem Mikroskop auf die äusseren Ränder beider Linien gemacht wurde und daraus das Mittel genommen. Die beiden zusammenfallenden inneren Ränder, was in Fig. 3 der Stelle *a* entspricht, wurde fälschlicherweise als Eisenlinie aufgefasst. Eine fremde Linie in einem Absorptionsstreifen wäre überhaupt nur denkbar, wenn die Absorptions- und Emissionslinie nacheinander auf die photographische Platte gewirkt hätten, denn an der Stelle der Absorptionslinie wird eben jedes Licht, gleichgültig von welchem Element, absorbiert. Durch oculare Beobachtung kann man sich aber leicht vom Gegenteil überzeugen.

Durch diese Absorptionslinien waren die Doppellinien nachgewiesen, aber ich versuchte trotzdem, noch beide Linien in Emission zu erhalten. Es war dazu erforderlich die Linien so scharf zu erhalten, dass sie weniger wie 0,5 A.-E. überdeckten, denn sonst können sie nicht getrennt sein. Ich habe mich leider vergeblich bemüht, doch will ich kurz mitteilen, nach welchen Methoden ich das Spectrum erzeugt habe.

Brannte man den Bogen im Vacuum, so blieb die kleinere Wellenlänge immer noch umgekehrt, während die grössere als ziemlich scharfe Emissionslinie erschien, aber nicht vom Rande der kürzeren getrennt war.

Zu demselben Resultat kam ich durch Vermindern der Salzmenge. Es wurde zu Lithiumcarbonat ein Natriumsalz zugemischt in immer grösseren Quantitäten und es war zu

hoffen, dass die Dampfschicht so gering würde, dass keine Absorption mehr eintrat. Solange aber die kleinere λ noch sichtbar war, war sie auch umgekehrt.

Wurde der Bogen unter 15 Atm. Druck gebrannt, so wurde die Linie stark verbreitert, die beiden Absorptionslinien flossen in eine zusammen. Der Apparat für Druckaufnahmen wird von anderer Seite beschrieben werden. Um den Druck zu erzeugen, wurde Kohlensäure aus einer Bombe eingefüllt.

Der Bogen zwischen zwei Kohlen in einer Lösung von Lithiumnitrat in Wasser gab gar kein Lithiumspectrum, sondern nur Kohlebanden, während die Aufnahmen mit Bogen zwischen Kohle und Kohle mit geschmolzenem Lithiumcarbonat unter Wasser die Linien umgekehrt zeigten.

Ferner versuchte ich mit Funken zum Ziel zu kommen, aber auch vergeblich. Es stand mir ein grosser Inductor von Klingelfuss (Basel) mit einer Schlagweite von 1 m zur Verfügung. An den secundären Stromkreis wurden grosse Capacitäten angehängt. Als Elektroden dienten zwei Salzperlen an Platindrähten, oder auch festes Lithiumamalgam. Lithiummetallelektroden verbrannten sofort in Luft. Die photographischen Aufnahmen enthalten aber vorzugsweise viele starke Stickstofflinien; das Lithiumspectrum ist relativ schwach. Zudem liegt 4603 gerade in einer starken Gruppe von Stickstofflinien, die störend wirkt.

Nach meinen Versuchen halte ich diese Methode noch am aussichtsvollsten, falls man durch passende Selbstinduction etc. und dadurch, dass man die Funkenstrecke in andere Gase bringt, die Gaslinien möglichst entfernt, denn die Lithiumlinien erscheinen jedenfalls viel schärfer wie im Bogen.

Als Beweis der Paare genügt aber die Umkehr beider Wellenlängen und da man gleichzeitig die Wellenlängendifferenz bestimmen konnte, so ist es möglich, das Gesetz zu prüfen, ob die Differenz der Schwingungszahlen proportional dem Quadrat des Atomgewichtes ist. Würde für Lithium das Gesetz gelten, so müssten die Schwingungszahlen, sechsstellig geschrieben, um 17 Einheiten variiren, d. h. es würde somit für 4603 rund 0,4 A.-E. (0,37 genauer) ausmachen. Der gemessene Abstand beträgt aber 1,04 A.-E.; also eine quantitative Uebereinstimmung ist nicht vorhanden. Der wirkliche

Abstand ist mehr als doppelt so gross, wie der erwartete. Man bedenke aber, dass im Falle unsymmetrischer Verbreiterung der Abstand eventuell zu gross gemessen ist und dass das genannte Gesetz auch bei den anderen Alkalien Abweichungen aufweist, die grösser sind wie die Beobachtungsfehler. Das Gesetz ist also auch für die Alkalien wie für die Erdalkalien nur in Annäherung richtig.

Die übrigen Linien des Lithiums von kleinerem λ in Paare aufzulösen, ist wenig Aussicht; nicht etwa nur weil die Wellenlängendifferenz zu klein würde, sondern weil zugleich die Linien unscharf sind und die Selbstumkehr schwerer eintritt.

Die Linien der Hauptserie liegen ausser der roten alle im Ultraviolett und sind bei viel Lithium stets umgekehrt, und zwar unsymmetrisch. Die Intensitätscurve entspricht auch ungefähr Fig. 2, nur ist das Maximum nach grösseren Wellenlängen nicht so stark ausgesprochen. Entsprechend den anderen Alkalien ist auch zu erwarten, dass die kleinere Wellenlänge die stärkere ist, nur muss man hier zugleich die Annahme machen, dass sich in der Hauptserie die stärkere leichter umkehrt.

Die übrigen Linien der ersten Nebenserie liegen sehr ungünstig und sind unscharf. Schon 4132 liegt in der Bande 4216 und daher sehr unbrauchbar für difficile Unterschiede; die folgenden sind ganz unscharf. Die zweite Nebenserie ist schwächer; die erste grüne 4972, welche, wie oben erwähnt, gewöhnlich als ziemlich scharfe Emissionslinie auftritt, ist die einzige, welche ich umgekehrt erhielt. Die Intensitätscurve wird genau wie in Fig. 2. Die Reproduction Fig. 4 auf der Taf. II zeigt das Gesagte.

Die Messung der Absorptionslinie ergibt eine kürzere Wellenlänge wie die Bestimmung der Emissionslinie.

Am unteren Ende der Photographie sieht man, dass, wenn man die Linie als einfache ansehen will, selbst die Kante der Emissionslinie rechts von der umgekehrten liegt. Die Wellenlänge der Absorptionslinie ist gleich 4971,86, also gegen die Messung der Emissionslinie von Kayser und Runge 4972,11 um 0,3 A.-E. verschoben. Ich bin überzeugt, dass man es hier mit denselben Verhältnissen zu thun hat, wie bei 4603, dass diese Umkehr dem kürzeren λ des Paares ent-

spricht und die längere als Emissionslinie mit dem rechten Rande verschmolzen ist.

Abgesehen von dieser Analogie zu den übrigen Alkalien ist es mir gelungen, noch eine weitere zu constatiren. Lithium und Kalium ausgenommen, ist bei den Alkalien ein Paar von Linien gefunden, welches nicht in die Linien aufgenommen wird, das aber schon wegen der gleichen Schwingungsdifferenz zu den betreffenden Elementen gehören muss. Auch beim Lithium habe ich eine neue Linie gefunden, die sehr unscharf nach Rot ist. Dass sie dem Lithium angehören muss, erkennt man aus den Intensitäten auf den Photographien. Sie ändert ihre Intensität genau wie die übrigen Linien. Auf Taf. II, Fig. 3 ist sie zu sehen. Die Wellenlänge, soweit es möglich ist, die unscharfe Linie zu messen, beträgt 4636,14 (Einstellung auf die Kante).

Die Gleichungen für die Serien $\lambda^{-1} = A + Bn^{-2} + Cn^{-4}$ liefern erst für $n = 3$ positive Werte. $n = 2$ und $n = 1$ ergeben negative Zahlen. Stoney¹⁾ stellt nun in seiner Theorie über die Gesetzmässigkeiten in Spectren die Behauptung auf, diese negativen Schwingungszahlen hätten auch eine reelle Bedeutung, die Bewegung der Teilchen gehe nur im umgekehrten Sinn vor sich. Für Natrium findet man für $n = 2$ in der II. Nebenserie die Zahlen 5561 und 5556 und dies glaubt Stoney als identisch mit dem Paar 5676 und 5670 annehmen zu sollen.

Setzt man für Lithium in der II. Nebenserie $n = 2$, so erhält man 6089, also ohne jegliche Annäherung an 4636. Auch ist zu bemerken, dass die Abschattirung dieser Linie nach Rot erfolgt wie bei allen übrigen Lithiumlinien, während beim Natrium dies eine Paar nach Violett unscharf ist, und alle übrigen nach Rot abschattirt sind, was Stoney als Bestätigung seiner Theorie ansieht.

Ohne Wert auf diese Speculationen zu legen, wollte ich die Thatsache bloss erwähnen und zum Schluss sei das Resultat kurz zusammengefasst.

Auch beim Lithium, wie bei den übrigen Alkalien, können Paare auftreten, was an der Linie 4603 gezeigt wurde. Die

1) G. J. Stoney, Phil. Mag. (5) 33. p. 503. 1892; H. Kayser, Spectroskopie 2. p. 523. 1902.

Wellenlängendifferenz beträgt 1,04 Å.-E., was dem Gesetz, dass die Schwingungsdifferenz proportional dem Quadrat des Atomgewichtes ist, nur ganz annäherungsweise entspricht.

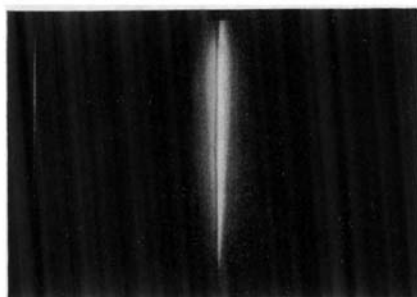
Die schwächere Linie, welche merkwürdigerweise nur umgekehrt erhalten werden konnte, scheint bei schwacher Erregung nicht sichtbar zu sein.

Ferner wurde ebenfalls entsprechend den anderen Alkalien eine neue unscharfe Linie als Lithiumlinie erkannt, als einzige, welche nicht zu einer der bekannten Serien gehört.

Bonn, Physik. Inst., 22. Juli 1902.

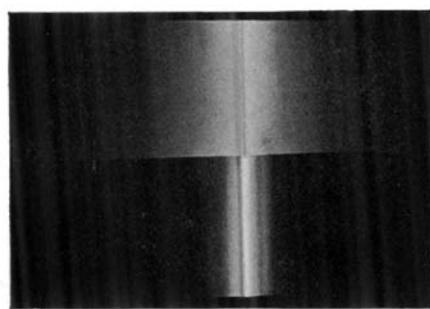
(Eingegangen 23. Juli 1902.)

Fig. 1.



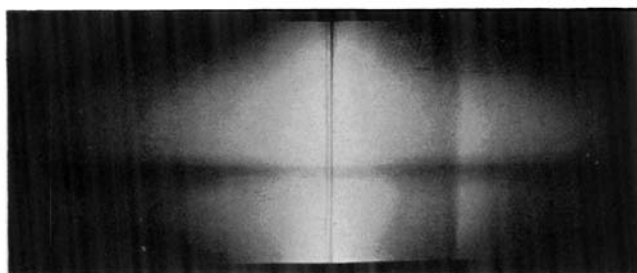
4603.

Fig. 2.



4603.

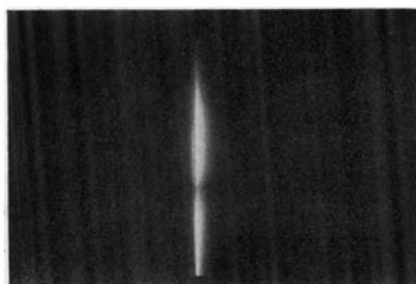
Fig. 3.



4603.

4636.

Fig. 4.



4972