

III. Ueber die Spectra von Kupfer, Silber und Gold; von H. Kayser und C. Runge.

(Im Auszuge mitgetheilt von den Herrn Verfassern nach den Abhandlungen der Berl. Akad. d. Wiss. 1892.)

Die Spectren von Kupfer, Silber und Gold, die wir bei unserer spectralanalytischen Untersuchung der Elemente der ersten Mendelejeff'schen Gruppe¹⁾ vorläufig bei Seite gelassen hatten, werden in der vorliegenden Arbeit nachgeholt. Zur Erzeugung der Spectren haben wir wieder die früher beschriebenen Hilfsmittel benutzt. Die Elemente wurden mit einem Strom von etwa 20 Amp. bei 50 Volt. Spannung im Kohlebogen verdampft und ihr Spectrum durch ein Rowland'sches Concavgitter grösster Art erzeugt und photographirt. Die Bestimmung der Wellenlängen geschieht, indem auf einer Theilmaschine die photographischen Platten gemessen, für die stets auftretenden Linien des Eisens oder anderer Verunreinigungen der Kohle unsere früher bestimmten Werthe eingesetzt und daraus nach der Methode der kleinsten Quadrate die Wellenlängen der unbekannten Linien interpolirt werden. Diese beruhen also, wie unsere Eisenlinien, auf der Annahme $D_1 = 5896,16$, $D_2 = 5890,19$.

Unser Augenmerk war hauptsächlich darauf gerichtet, Gesetzmässigkeiten in der Vertheilung der Linien zu entdecken, ähnlich denen, die wir in den Spectren der Alkalien und der Elemente der zweiten Mendelejeff'schen Gruppe beobachtet haben. Es zeigte sich indessen beim Kupfer, Silber und Gold, dass die gesetzmässig vertheilten Linien nur einen kleinen Bruchtheil aller Linien ausmachen. Immerhin haben wir für Kupfer und Silber je zwei Serien von Linienpaaren nachweisen können, die den beiden Nebenserien in den Spectren der Alkalien ganz analog sind.

Wir geben zuerst die Liste unserer Messungen. In der

1) Kayser u. Runge, Ueber die Spectren der Elemente, dritter Abschnitt, Abhandl. der Berl. Akad. d. Wiss. (1890).

ersten Columne stehen die gemessenen Wellenlängen, in der zweiten ist die Fehlergrenze angegeben, die wir nach dem Aussehen der Linie und der Zahl unserer Messungen noch für möglich halten. Wir haben es vorgezogen, eine solche geschätzte Fehlergrenze statt des wahrscheinlichen Fehlers anzugeben, weil es zu mühsam wäre, den wahrscheinlichen Fehler für jede einzelne Linie zu bestimmen, und der durchschnittliche wahrscheinliche Fehler die Messungen in vielen Fällen genauer erscheinen lassen würde, als sie sind. Der wahrscheinliche Fehler der einzelnen Messung beträgt für nicht verbreiterte Linien auf den besten Platten nicht mehr als ein Hundertstel einer Ångström'schen Einheit, während er bei weniger guten aber immer noch brauchbaren Platten bis auf drei Hundertstel steigt. In der dritten Columne ist die Intensität der Linien nach sechs Stufen geschätzt, wobei 1 die stärkste, 6 die geringste Intensität bedeutet. Die vierte Columne enthält Bemerkungen über das Aussehen der Linien.

Kupfer.

5782,30	0,03	2		4697,62	0,10	4	sehr unscharf
5732,53	0,03	6		4674,98	0,10	3	verbreitert
5700,39	0,03	2		4651,31	0,10	2	
5646,93	0,30	6	sehr unscharf	4642,78	0,15	5	sehr unscharf
5555,16	0,10	4		4587,19	0,15	1	" "
5536,06	0,40	4	verbreitert	4539,98	0,15	2	umgekehrt, verbr.
5432,30	0,15	5	sehr unscharf	4531,04	0,10	2	umgekehrt, nach der
5408,56	0,15	5	" "				weniger brechbaren
5391,89	0,15	4	" "				Seite hin verbreitert
5360,22	0,05	5		4513,39	0,10	5	verbreitert
5355,20	0,20	5	" "	4509,60	0,05	4	
5352,87	0,05	5		4507,62	0,20	3	sehr unscharf
5292,75	0,05	3		4480,59	0,10	2	umgekehrt, nach der
5250,78	0,15	5	verbreitert				weniger brechbaren
5220,25	0,05	3					Seite hin verbreitert
5218,45	0,10	1	umgekehrt, nach der	4415,79	0,10	3	verbreitert
			brechb. Seite verbr.	4397,42	0,15	6	sehr unscharf
5201,10	0,10	4	verbreitert	4378,40	0,05	2	umgekehrt
5158,53	0,15	6	"	4354,91	0,20	5	sehr unscharf
5153,33	0,20	2	umgek., s. unscharf	4336,17	0,10	5	verbreitert
5144,35	0,15	5	verbreitert	4329,00	0,15	5	sehr unscharf
5105,75	0,05	2	umgekehrt	4275,32	0,05	2	umgekehrt
5076,42	0,15	5	verbreitert	4267,48	0,15	6	verbreitert
5034,48	0,15	6	"	4259,63	0,10	3	" "
4866,38	0,20	5	sehr unscharf	4253,53	0,10	5	" "
4794,23	0,20	5	" "	4249,21	0,05	4	" "
4767,69	0,20	5	" "	4242,42	0,10	5	" "
4704,77	0,05	2		4231,20	0,10	6	sehr unscharf

4177,87	0,10	4	verbreitert	3648,52	0,05	6	verbreitert
4123,38	0,10	5		3645,32	0,05	5	"
4080,70	0,10	5	sehr unscharf	3641,79	0,05	5	"
4078,28	0,15	5	"	3636,01	0,05	5	"
4063,50	0,20	6	unscharf	3627,39	0,05	4	"
4062,94	0,10	1	nach der weniger brechbaren Seite hin verbreitert	3624,35	0,05	5	"
				3621,33	0,05	4	"
				3620,47	0,05	5	"
4056,8	0,50	5	nach d. brechbareren Seite hin verbreitert	3614,31	0,05	6	"
				3613,86	0,05	5	"
4022,83	0,10	1	nach der weniger brechbaren Seite hin verbreitert	3602,11	0,10	3	"
				3599,20	0,10	3	"
				3546,54	0,05	6	"
4015,8	0,50	6	nach d. brechbareren Seite hin verbreitert	3545,05	0,05	5	"
				3533,84	0,05	4	"
4010,96	0,20	5	sehr unscharf	3530,50	0,05	4	"
4003,18	0,05	5		3527,55	0,05	4	"
3925,40	0,05	5	verbreitert	3524,31	0,10	5	"
3921,38	0,05	6	"	3520,07	0,05	4	"
3899,43	0,10	6	"	3512,19	0,05	3	"
3861,88	0,20	5	"	3500,37	0,05	6	"
3860,64	0,05	4	"	3498,11	0,05	5	"
3825,13	0,20	6	"	3488,69	0,05	6	"
3821,01	0,05	6	"	3487,62	0,05	6	"
3812,08	0,05	6	"	3483,82	0,05	4	"
3805,33	0,05	5	"	3476,07	0,05	4	"
3771,96	0,05	4	"	3454,76	0,05	4	"
3759,53	0,05	5	"	3450,47	0,10	3	"
3741,32	0,05	4	"	3422,22	0,10	5	sehr unscharf
3734,27	0,05	5	"	3420,20	0,05	6	verbreitert
3712,05	0,05	5	"	3415,89	0,10	5	"
3700,63	0,05	4	"	3413,41	0,05	5	"
3688,60	0,25	5	sehr unscharf	3404,73	0,05	5	"
3684,75	0,05	5	verbreitert	3402,28	0,05	5	"
3676,97	0,05	5	"	3396,39	0,05	6	"
3672,00	0,05	5	"	3395,52	0,05	5	"
3665,85	0,05	5	"	3392,10	0,05	6	1)
3659,44	0,05	6	"	3388,21	0,15	6	sehr unscharf
3656,90	0,05	6	"	3384,88	0,05	5	verbreitert
3655,99	0,05	5	"	3381,52	0,05	4	"
3654,6	0,50	5	sehr unscharf	3375,74	0,05	5	"
3652,56	0,15	6	" "	3365,46	0,10	4	"

1) Wir führen an dieser Stelle in unserer Originalabhandlung noch die Wellenlängen 3393,09 und 3391,09 auf, von denen wir aber mittlerweile erkannt haben, dass sie keine Kupferlinien sind. Auch die dort aufgeführten Linien 3057,73 und 2345,59 sind zu streichen. — Auch unter den bei unserer früheren Publication aufgeführten Zinklinien (Wied. Ann. 43. p. 395 und 396) bitten wir die Wellenlängen 4058,02, 4019,75, 3740,12, 3683,63, 3671,71, 3572,90, 2873,39, 2833,12, 2823,27, 2802,11, 2697,54, 2663,25, 2577,34, 2393,88, 2246,90, welche dem Blei angehören, und 2913,63, 2863,43, 2706,64, welche dem Zinn angehören, zu streichen.

3354,57	0,10	5	verbreitert	2991,91	0,10	5	sehr unscharf
3349,38	0,10	4	"	2986,10	0,10	4	" "
3342,99	0,15	6	sehr unscharf	2982,91	0,10	5	" "
3337,95	0,05	4	"	2979,52	0,10	5	" "
3329,68	0,05	4	verbreitert	2978,42	0,10	5	" "
3319,76	0,05	4	"	2961,25	0,10	3	umgekehrt
3317,28	0,05	4	"	2951,38	0,10	4	verbreitert
3308,10	0,05	2	"	2925,65	0,10	5	"
3292,95	0,05	5	"	2924,99	0,10	6	"
3290,62	0,05	3	sehr unscharf	2911,29	0,10	5	"
3282,78	0,05	4	verbreitert	2891,77	0,10	5	sehr unscharf
3279,89	0,05	5	"	2890,97	0,10	5	" "
3277,35	0,05	6	"	2883,03	0,05	4	" "
3274,06	0,03	1	umgekehrt	2879,04	0,20	5	" "
3266,05	0,05	5	verbreitert	2875,66	0,20	5	" "
3247,65	0,03	1	umgekehrt	2874,60	0,20	5	" "
3243,21	0,05	4	verbreitert	2792,07	0,10	5	" "
3235,74	0,05	4	"	2786,65	0,10	5	" "
3231,19	0,05	4	"	2783,67	0,10	5	" "
3226,61	0,05	5	"	2782,73	0,10	5	" "
3224,69	0,05	5	"	2769,37	0,20	6	verbreitert
3223,47	0,05	5	"	2768,94	0,10	4	"
3211,47	0,10	5	"	2766,50	0,05	3	umgekehrt u. nach d. weniger brechbaren Seite verbreitert
3208,32	0,05	4	"				
3194,17	0,05	4	"				
3175,81	0,10	5	sehr unscharf	2751,86	0,20	6	verbreitert
3169,73	0,05	4	verbreitert	2751,38	0,10	4	sehr unscharf
3160,09	0,05	5	"	2724,04	0,10	4	" "
3151,67	0,05	5	"	2715,67	0,10	4	" "
3146,93	0,05	4	"	2696,83	0,15	6	verbreitert
3142,47	0,05	4	"	2687,85	0,15	6	"
3140,42	0,05	4	"	2681,16	0,15	6	"
3128,73	0,05	4	"	2676,59	0,10	5	stark nach d. weni- ger brechbaren Seite hin verbreitert
3126,22	0,05	3	"				
3120,53	0,05	5	"				
3116,48	0,05	4	"	2672,24	0,15	5	sehr unscharf
3113,59	0,05	5	"	2651,78	0,10	5	" "
3108,64	0,05	3	"	2649,93	0,10	5	" "
3099,97	0,05	4	"	2645,45	0,10	5	" "
3094,07	0,05	5	"	2635,02	0,10	4	" "
3073,89	0,05	4	"	2630,15	0,10	4	" "
3070,86	0,10	6	"	2627,49	0,10	5	" "
3063,50	0,05	3	"	2618,46	0,05	1	umgekehrt
3053,52	0,10	6	"	2605,08	0,15	6	sehr unscharf
3052,73	0,10	6	"	2580,52	0,15	5	" "
3044,18	0,05	5	"	2579,40	0,15	5	" "
3036,17	0,05	3	"	2570,76	0,15	5	verbreitert
3030,33	0,10	5	"	2569,99	0,15	5	sehr unscharf
3025,07	0,10	5	"	2567,17	0,15	6	verbreitert
3022,65	0,10	4	"	2563,54	0,15	5	" nach der weniger brechbaren Seite hin.
3021,73	0,10	5	"				
3012,07	0,05	4	" vielleicht eine Nickellinie	2553,38	0,15	6	verbreitert nach der weniger brechbaren Seite hin
3010,92	0,05	4	"				
2997,46	0,05	4	"				

2547,67	0,15	5	verbreitert nach der weniger brechbaren Seite hin	2215,78	0,03	3	umgekehrt
				2214,68	0,03	2	"
				2210,35	0,05	5	"
2494,97	0,05	5		2199,77	0,03	2	"
2492,22	0,05	3	umgekehrt	2192,35	0,05	5	verbreitert
2460,98	0,15	5	verbreitert	2189,69	0,05	5	
2458,97	0,15	5	"	2181,80	0,05	4	umgekehrt
2441,72	0,05	3	umgekehrt	2179,41	0,10	4	
2406,82	0,15	2	verbreitert nach der weniger brechbaren Seite hin	2178,97	0,05	3	"
				2171,88	0,20	6	"
				2169,49	0,05	6	
2400,18	0,05	4		2165,20	0,05	4	"
2392,71	0,05	2	umgekehrt und nach der weniger brech- baren Seite verbr.	2149,05	0,05	5	
				2136,05	0,05	5	
2369,97	0,05	3		2126,11	0,05	5	
2363,28	0,05	6		2123,06	0,05	5	
2356,68	0,05	4		2112,19	0,05	6	
2319,70	0,05	4	verbreitert	2104,88	0,05	4	"
2303,18	0,05	3		2085,40	0,10	6	
2294,44	0,05	5		2068,45	0,10	6	
2293,92	0,05	1	umgekehrt	2061,77	0,10	6	
2288,19	0,05	4		2055,08	0,10	6	
2282,20	0,15	6	verbreitert	2043,73	0,10	6	
2276,30	0,05	4		2037,28	0,10	6	
2263,20	0,05	3	umgekehrt	2035,90	0,20	6	
2260,58	0,05	4	"	2025,14	0,20	5	"
2247,08	0,05	4	verbreitert	2016,76	0,20	6	
2244,36	0,05	6		2015,53	0,20	6	
2242,68	0,05	4		2013,19	0,20	6	
2240,89	0,20	6	verbreitert	2009,31	0,20	6	
2238,52	0,05	5	umgekehrt	2003,50	0,20	6	
2236,40	0,05	6	"	1999,68	0,20	6	
2230,16	0,05	2	"	1995,16	0,20	6	
2228,95	0,05	4	"	1989,24	0,20	6	
2227,85	0,05	2	"	1979,26	0,20	6	
2225,77	0,05	3	"	1971,99	0,20	6	
2218,21	0,05	5		1956,83	0,20	6	
				1943,88	0,20	6	

Silber.

5667,72	0,20	4	sehr unscharf	5276,4	0,50	6	nach der weniger brechbaren Seite hin
5545,86	0,20	4	nach der weniger brechbaren Seite hin verbreitert			6	verbreitert
				5209,25	0,05	1	umgekehrt
5471,72	0,05	3		5123,85	0,20	6	verbreitert
5465,66	0,05	1	umgekehrt	4993,2	0,50	6	sehr unscharf
5436,0	0,50	5	sehr unscharf	4888,46	0,10	5	verbreitert
5333,5	0,50	5	nach der weniger brechbaren Seite hin verbreitert	4874,36	0,15	4	nach der weniger brechbaren Seite hin verbreitert
5329,93	0,20	4	nach der weniger brechbaren Seite hin verbreitert	4848,33	0,25	4	sehr unscharf
				4797,0	0,50	5	" "
				4678,04	0,20	4	verbreitert

4668,70	0,10	2	nach der weniger brechbaren Seite hin	3624,0	0,50	6	sehr unscharf
			verbreitert	3557,3	0,50	6	verbreitert
4616,03	0,20	4	sehr unscharf	3547,3	0,50	6	"
4556,13	0,20	4	" "	3542,67	0,15	4	"
4476,29	0,10	3	nach der weniger brechbaren Seite hin	3505,43	0,20	6	"
			verbreitert	3501,90	0,10	4	"
4396,49	0,10	5	verbreitert	3499,65	0,20	6	"
4379,45	0,15	4	" "	3383,00	0,03	1	umgekehrt
4311,28	0,10	4	nach der weniger brechbaren Seite hin	3327,82	0,05	6	verbreitert
			verbreitert	3305,77	0,05	5	"
4212,1	1,00	2	umgekehrt	3280,80	0,03	1	umgekehrt
4055,44	0,10	3	" "	3232,94	0,10	4	verbreitert
3991,9	1,00	6	sehr unscharf	3170,66	0,05	4	"
3981,87	0,15	3	nach der weniger brechbaren Seite hin	3130,09	0,05	3	"
			verbreitert	3099,19	0,05	5	"
3943,1	0,50	6	verbreitert	2938,42	0,10	3	"
3940,3	0,50	6	" "	2824,50	0,10	2	"
3914,47	0,20	5	sehr unscharf	2721,84	0,05	4	"
3907,63	0,20	5	" "	2575,70	0,10	3	"
3841,3	2,00	5	nach der weniger brechbaren Seite hin	2447,94	0,05	5	"
			verbreitert	2437,84	0,05	4	"
3810,6	2,00	5	sehr unscharf	2413,26	0,05	4	"
3710,1	1,00	6	" "	2375,1	1,00	1	sehr unscharf
3681,8	0,50	5	nach der brechbare- ren Seite hin ver- breitert	2331,41	0,05	4	"
				2324,73	0,05	4	"
				2320,31	0,05	4	"
				2317,10	0,05	4	"
				2312,5	0,50	2	"
				2309,74	0,10	1	umgekehrt
				2248,79	0,05	4	"
				2246,46	0,05	4	"

Gold.

6278,37	0,05	4		3320,32	0,05	4	nach der weniger brechbaren Seite hin
5957,24	0,05	4					verbreitert
5863,17	0,05	4		3308,42	0,05	5	"
5837,64	0,05	3		3265,18	0,05	5	"
5656,00	0,05	4		3230,73	0,05	4	verbreitert
5230,47	0,05	4		3204,81	0,05	4	"
5084,75	0,05	5		3194,82	0,05	4	"
4792,79	0,05	3		3181,90	0,10	6	"
4488,46	0,05	4		3127,03	0,15	6	"
4437,44	0,05	4		3122,88	0,03	3	umgekehrt
4364,72	0,10	6		3117,08	0,05	4	verbreitert
4241,99	0,05	5		3038,25	0,05	6	"
4084,26	0,05	5		3033,38	0,05	3	sehr unscharf
4085,22	0,05	3		3029,32	0,05	3	"
4041,07	0,05	5		3024,67	0,15	5	"
3909,54	0,05	5		3014,32	0,10	5	verbreitert
3898,04	0,05	4	verbreitert	2975,73	0,10	6	"
3553,72	0,05	5	"	2973,67	0,10	5	sehr unscharf
3467,19	0,10	6	"				"

2970,55	0,10	5	verbreitert	2688,86	0,05	4	
2963,89	0,05	4		2676,05	0,03	1	umgekehrt
2962,12	0,10	6	sehr unscharf	2590,19	0,05	4	
2932,33	0,05	3	verbreitert	2544,30	0,05	4	
2913,63	0,05	4		2510,56	0,05	4	
2905,98	0,05	3		2428,06	0,03	1	"
2892,07	0,05	4	"	2387,85	0,05	4	
2883,55	0,05	4		2364,69	0,05	4	
2748,35	0,05	4	umgekehrt	2352,75	0,05	4	
2701,03	0,05	4	"	2283,42	0,05	4	
2694,40	0,05	6	verbreitert				

Die Spectren von Kupfer, Silber und Gold zeigen keine so grosse Regelmässigkeit wie die der Alkalien, in denen alle Linien nach einem Plane angeordnet erscheinen. Ja, ohne die Analogie mit den in anderen Spectren beobachteten Gesetzmässigkeiten würde man vielleicht die Vertheilung aller Linien für ganz regellos halten. Wenn man aber die analogen Erscheinungen in den anderen Spectren berücksichtigt, so wird doch eine gewisse Ordnung erkennbar, wenn sie sich auch nur auf verhältnissmässig wenige der zahlreichen Linien erstreckt.

Was zunächst das Kupfer betrifft, so fallen eine Anzahl Paare von starken Linien desselben Charakters mit nahezu übereinstimmenden Schwingungsdifferenzen sogleich in die Augen. So die stark verbreiterten Linien bei 5218 und 5153, sowie bei 4063 und 4023, das Paar von scharfen starken Linien bei 5782 und 5700 und das auffallende Paar von starken umgekehrten Linien bei 3274 und 3248. Wenn man nun das ganze Spectrum nach Paaren mit derselben Schwingungsdifferenz durchsucht, so finden sich die folgenden:

λ	$\frac{1}{\lambda}$	Differenz	Fehlergrenze d. Differenz	Bemerkungen
5782,30	17294,2	} 248,5	0,2	Scharfes starkes Paar.
5700,39	17542,7			
5220,25	19156,2	} 248,7	0,9	{ Stark verbreitertes umgekehrtes Paar mit einem schwächeren Begleiter.
5218,45	19162,8			
5153,33	19404,9			
4531,04	22070,0	} 248,5	1,0	{ Beide Linien umgekehrt und nach dem rothen Ende des Spectrums hin verbreitert.
4480,59	22318,5			
4063,50	24609,3	} 248,8	1,8	{ Zwei starke nach dem rothen Ende des Spectrums verbreiterte Linien mit einem schwachen Begleiter.
4062,94	24612,7			
4022,83	24858,1			

λ	$\frac{1}{\lambda}$	Differenz	Fehler- grenze d. Differenz	Bemerkungen
4056,8 4015,8	24650,0 24901,6	} 251,6	6,2	{ Zwei schwächere, nach dem violetten Ende des Spectrums verbreiterte Linien.
3861,88 3825,13	25894,1 26142,9	} 248,8	2,7	{ Zwei gleichstarke, ein wenig verbreiterte Linien.
3688,6 3654,6	27110,6 27362,8	} 252,2	5,6	{ Zwei stark verbreiterte schwächere Linien.
3274,06 3247,65	30543,1 30791,5	} 248,4	0,6	{ Zwei auffallend starke umgekehrte Linien.

Bei dem zweiten und vierten Paare gibt der schwächere Begleiter mit der kleineren Wellenlänge zusammen die constante Schwingungsdifferenz. Aehnliches kommt auch bei einigen der Triplets der ersten Nebenserie im Spectrum von Strontium, Zink, Cadmium, Quecksilber vor, während die Alkalien nur reine Paare besitzen. Als Mittel der acht Schwingungsdifferenzen ergibt sich, wenn die Beobachtungen nach ihrer Genauigkeit berücksichtigt werden, 248,5, und es zeigt die vierte Columnne der Tabelle, dass die Abweichungen vom Mittel innerhalb der Genauigkeitsgrenzen liegen. Sie gibt nämlich an, wie weit die gefundenen Schwingungsdifferenzen nach den Fehlergrenzen, die wir bei den betreffenden Linien angegeben haben, von der Wahrheit abweichen können.

Versucht man nun diese Paare in Serien zu ordnen, so wird man das starke Paar 3274, 3247 bei Seite lassen, da es seinem Charakter nach gewiss nicht mit einem der vorigen in einer Serie vereinigt sein kann. Denn in allen Serien nimmt die Intensität der Linien zugleich mit der Wellenlänge ab. Von den übrigen Paaren wird man dem Aussehen nach ohne Besinnen das zweite, vierte und siebente Paar als zusammengehörig herausheben und nun zunächst untersuchen, ob diese drei Paare eine Serie bilden, bei der die zweite Constante ungefähr denselben Werth hat, wie bei allen anderen Serien, ob sie also in die Rydberg'sche Tafel der Schwingungsdifferenzen¹⁾ passen. Die ersten Linien der drei Paare geben die Schwingungsdifferenzen: 5453,1, 2501,3; die zweiten Linien:

1) Vergl. Kayser und Runge, Ueber die Spectren der Elemente. 4. p. 65. Abhandl. der Berl. Acad. d. Wiss. 1891.

5453,2, 2504,7 und passen somit zwischen die Hauptserie des Lithiums (5544,6, 2545,0) und die zweite Nebenserie des Natriums (5384,7, 2486,2). Darnach wird man den Paaren die Ordnungszahlen 4, 5, 6 zuweisen müssen und wegen der verbreiterten Linien und des erwähnten Umstandes der schwachen Begleiter ihre Serie als erste Nebenserie betrachten. Noch eine weitere Analogie mit anderen Spectren zeigt nun das fünfte Paar 4057, 4016, das, von etwas kleinerer Wellenlänge als das Paar $n = 5$ der ersten Nebenserie, nach der violetten Seite hin abschattirt ist. Dasselbe ist gerade bei dem Gliede $n = 5$ der ersten Nebenserie mehrfach beobachtet worden (beim Zink, Cadmium, Quecksilber).

Die Formeln für diese Serien sind:

$$31591,6 - 131150 n^{-2} - 1085060 n^{-4}$$

$$31840,1 - 131150 n^{-2} - 1085060 n^{-4}$$

Es bleiben nun noch drei Paare übrig: das erste, das dritte und das sechste der Tabelle. Die Schwingungsdifferenzen der grösseren Wellenlängen sind 4775,8, 3824,1 und die der kleineren 4775,8, 3824,4. Da sie ganz und garnicht in die Rydberg'sche Tafel passen, so wird man annehmen müssen, dass diese drei Paare nicht zu einer Serie gehören, und man hat ohne weitere Voraussetzung kein Mittel, zu erkennen, ob etwa zwei unter ihnen einer zweiten Nebenserie angehören. Wenn man aber von der Voraussetzung Gebrauch macht, dass, wie in den Spectren der anderen Elemente, so auch hier die beiden Nebenserien nahezu an derselben Stelle auslaufen, dass also die erste Constante in jeder der Formeln für die ersten und zweiten Linien der Paare näherungsweise denselben Werth hat, wie in der entsprechenden Formel der ersten Nebenserie, so findet man, dass das dritte und sechste Paar der Tabelle mit den Ordnungszahlen vier und fünf der Anforderung genügen, für die zweite Constante nahezu denselben Werth zu liefern, wie alle anderen Serien. Die Formeln sind:

$$31591,6 - 124809 n^{-2} - 440582 n^{-4}$$

$$31840,1 - 124809 n^{-2} - 440582 n^{-4}.$$

Allerdings ist nun das erste Paar nicht in die Serien aufgenommen. Dass es mit dem ultravioletten Paare 3274, 3248 zu einer Hauptserie gehörte, wie sie bei allen Alkalien auftritt,

scheint uns nicht wahrscheinlich. Ausser der grossen Verschiedenheit in Intensität und Charakter spricht auch dagegen, dass die Schwingungsdifferenzen in beiden Paaren übereinstimmen, was bei der Hauptserie nicht der Fall sein dürfte. Eher scheint es uns denkbar, dass das ultraviolette Paar das erste der Hauptserie bildet, die dann weiterhin aus so kleinen Wellen besteht, wie sie nicht mehr haben beobachtet werden können.

In seiner umfangreichen Abhandlung hat auch Rydberg ¹⁾ das Kupferspectrum auf Serien hin untersucht. Aber die Beobachtungen, die ihm zu Gebote standen, waren zu unvollständig und ungenau, als dass er den wahren Sachverhalt errathen konnte. Er nimmt übereinstimmend mit uns 5218, 5153 als Paar der ersten Nebenserie an, von der ihm aber nur dieses eine bekannt ist. Zur zweiten Nebenserie rechnet er 5782, 5700 und die beiden Linien 4704,77, 4651,31. Diese beiden geben aber garnicht die verlangte Schwingungsdifferenz 248,5, sondern nach unseren Messungen 244,3 mit der Fehlergrenze von nur 0,7. Das ultraviolette Paar rechnet auch Rydberg zur Hauptserie.

Die Wellenlängen, die man für die anderen Werthe von n aus den Formeln berechnet, haben wir nicht beobachten können. Dennoch ist es von Interesse, einige der berechneten Wellenlängen anzugeben. Wir führen zugleich auch die Werthe der Formeln für $n = 4, 5, 6$ an.

n	Erste Nebenserie		Zweite Nebenserie	
	λ berechnet		λ berechnet	
3	27597	25826	8140	7979
4	5220,24	5153,39	4531,04	3861,85
5	4063,47	4022,85	4480,59	3825,14
6	3688,50	3655,00	3599,1	3567,2
7	3513,3	3482,9	3464,9	3435,3
8	3415,6	3386,8		

$n = 3$ ist wie in allen Formeln die kleinste Zahl, für die man einen positiven Werth erhält. Was die berechnete Zahl 3599,1 betrifft, so ist zu bemerken, dass die von uns bei 3599,2 beobachtete Linie ihrem Aussehen und ihrer Intensität

1) Rydberg, Recherches sur la constitution des spectres d'émission des elements chimiques (Kongl. Svenska Vetenskaps-Akademiens Handlingar. 23. 1890).

nach nicht zu der Serie gehören kann. Die für $n = 3$ berechneten Werthe können der weiten Extrapolation wegen sehr wohl um einige Hundert Ångström'scher Einheiten von den wahren Werthen abweichen.

Die Ansätze von Serien, die Rydberg im Silberspectrum aufgefunden und in der oben erwähnten Abhandlung mitgetheilt hat, finden wir durchaus bestätigt. Wir haben die Serien um sechs Linien vervollständigen können. Indessen wollen wir für die Darstellung nichts als bekannt voraussetzen, sondern zeigen, wie man beim Anblick des Silberspectrums auf die Serien aufmerksam werden würde.

Im Silberspectrum findet sich ebenso wie beim Kupfer im Ultraviolett ein auffallend starkes Paar umgekehrter Linien 3383,00 und 3280,80, und da noch einige andere auffallende Paare dieselbe Schwingungsdifferenz ergeben, so liegt es nahe, alle Paare mit dieser Schwingungsdifferenz aufzusuchen. In der folgenden Tabelle sind alle zusammengestellt.

λ	$\frac{1}{\lambda}$	Differenz	Fehler- grenze d. Differenz	Bemerkungen
5545,86 5276,4	18031,5 18952,3	} 920,8	2,5	{ Beide Linien nach dem rothen Ende hin verbreitert, die brechbarere wesentlich schwächer.
5471,72 5465,66 5209,25	18275,8 18296,0 19196,6			
4888,46 4678,04	20456,3 21376,5	} 920,2	1,4	{ Zwei starke umgekehrte Linien mit einem schwächeren Begleiter. Der Begleiter gibt mit der brechbareren die constante Schwingungsdifferenz.
4668,70 4476,29	21419,2 22339,9			
4212,1 4055,44	23741,1 24658,2	} 920,7	0,4	{ Zwei etwas unscharfe schwächere Linien.
3981,87 3841,3	25113,8 26032,9			
3810,6 3681,8	26242,6 27160,6	} 917,1	1,0	{ Zwei nach dem rothen Ende hin verbreiterte Linien gleichen Charakters.
3383,00 3280,80	29559,6 30480,4			
		} 919,1	6,3	{ Zwei umgekehrte stark verbreiterte Linien.
		} 918,0	14,5	{ Beide Linien nach dem rothen Ende hin verbreitert. Die brechbarere ist schwächer.
		} 920,8	17,5	{ Beide Linien stark verbreitert, die brechbarere nach der brechbareren Seite hin.
		} 920,8	0,6	{ Sehr starke umgekehrte Linien.

Bei dem zweiten Paare gibt wie beim zweiten Paare des Kupferspectrums der schwächere Begleiter die constante Schwingungsdifferenz. Sucht man die Paare in Serien zu ordnen, so wird man das letzte Paar weglassen, weil kein ähnliches Paar vorhanden ist, das ihm in einer Serie vorangehen könnte. Von den übrigen fällt der ähnliche Charakter des zweiten, fünften und siebenten beim Anblick der photographischen Platten in die Augen, sodass man geneigt sein wird, sie als zusammengehörig zu betrachten. Die Schwingungsdifferenzen der ersten Linien sind 5465,3, 2501,5, die der zweiten Linien 5461,6, 2502,4. Sie passen darnach sehr gut in die Rydberg'sche Tafel und sind den entsprechenden Zahlen der ersten Nebenserie des Kupfers beinahe gleich. Man muss den Paaren daher die Ordnungszahlen 4, 5, 6 geben. Dann erhält man die Formeln

$$30712,4 - 130621 n^{-2} - 1093823 n^{-4}$$

$$31633,2 - 130621 n^{-2} - 1093823 n^{-4}.$$

Von den übrig bleibenden Paaren haben das vierte und sechste das gleiche Aussehen, und die Schwingungsdifferenz der ersten Linien ist 3694,6, der zweiten 3693,0 Zahlen, die nicht viel abweichen von den Differenzen der zur zweiten Nebenserie gerechneten Kupferlinien. Nach der Rydberg'schen Tafel kann man berechnen, wo das folgende Paar der Serie ungefähr liegen müsste und findet an der berechneten Stelle die eine der beiden Linien 3710,1; die andere, die auch bei den übrigen Paaren die schwächere ist, konnte nicht beobachtet werden. Nun ist man im Stande, die drei Constanten der Formeln ohne weitere Voraussetzung zu berechnen und findet:

$$30696,2 - 123788 n^{-2} - 394303 n^{-4}$$

$$31617,0 - 123788 n^{-2} - 394303 n^{-4}$$

Die zweite Constante hat nahezu denselben Werth, wie in allen übrigen Formeln, und die ersten Constanten der beiden Formeln haben sehr nahe dieselben Werthe, wie für die erste Nebenserie. Wir finden dadurch überzeugend dargethan, dass die Paare richtig zu Serien zusammengefasst sind, obgleich zwei Paare übrig bleiben. Auch gewinnen nun die beiden Serien im Kupferspectrum an Sicherheit, da die Beziehungen

mit den Silberlinien deutlich hervortreten. In der beifolgenden Figur sind die Serien zusammen mit dem ultravioletten Paare schematisch gezeichnet. Jedem der beiden Elemente entspricht in der Figur ein oberer und ein unterer Streifen. Im oberen Streifen ist die erste Nebenserie mit stärkeren Linien eingezeichnet, im unteren die zweite Nebenserie mit schwächeren. Das starke Paar im Ultravioletten ist durch Linien angedeutet, die durch beide Streifen gehen. Die Zahlen vor den Paaren bedeuten die Werthe, die man n geben muss, um durch die Formeln die reciproken Wellenlängen des betreffenden Paares zu erhalten.

λ	6000			5500		5000		4500			4000			3500			
$1/\lambda$	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33
Cu	4			5					6								
	4					5											
Ag	4			5					6								
	4					5											

Man bemerke, wie die Serien für das grössere Atomgewicht aus langsameren Schwingungen bestehen. Das ultraviolette Paar liegt in beiden Spectren relativ zu den Serien beinahe an derselben Stelle, und die ersten Nebenserien sind für Kupfer und Silber fast congruent. Aus den Formeln berechnet man die folgenden Wellenlängen:

n	Erste Nebenserie.		Zweite Nebenserie.	
3	37106	27657	8282	7695
4	5471,70	5209,24	4668,71	4476,28
5	4212,75	4055,44	3981,87	3841,04
6	3810,97	3681,77	3710,11	3587,5
7	3624,4	3507,3	3570,7	3457,0
8	3520,6	3410,0	3488,5	3379,9

Von diesen sind die sich für $n = 4, 5, 6$ ergebenden Werthe zur Berechnung der Formeln benutzt (ausser 3587,5 der zweiten Nebenserie). Von den übrigen berechneten Wellenlängen sind nur beobachtet $n = 7$ der ersten Nebenserie bei 3624,0 und wahrscheinlich auch das Paar $n = 3$ der zweiten Nebenserie. Denn Becquerel gibt zwei Linien bei 8250, 7710 an. Auch in diesen Formeln ist wie immer $n = 3$ die kleinste Zahl, für die man aus den Formeln positive Werthe erhält.

Im Spectrum des Goldes findet sich ebenso wie beim Kupfer und Silber im Ultraviolett ein starkes Paar 2676, 2428. Aber die beiden Wellenlängen sind, wie man nach dem Atomgewicht nicht vermuthen würde, viel kleiner als die entsprechenden für Kupfer und Silber, und es erscheint daher zweifelhaft, ob dieses Paar wirklich für Gold dieselbe Rolle spielt. Gesetzt es wäre der Fall, so sollte man erwarten, noch weitere Paare mit derselben Schwingungsdifferenz zu finden. Es gibt aber nach unsern Messungen nur ein weiteres Paar, das in Frage kommen könnte, 6278,37 und 5064,75. Für jenes Paar, wie für dieses, erhält man als Differenz der reciproken Wellenlängen 3816,6. Rydberg ist der Ansicht, dass den beiden Paaren mit Begleiter im Goldspectrum die drei Linien 5863,17, 5837,64, 4792,79 entsprechen; aber hier ergibt sich als Differenz der reciproken Wellenlängen 3809,1, was wir bei der Genauigkeit der Messung nicht für eine hinreichende Uebereinstimmung mit der Differenz 3816,6 des ultravioletten Paares halten. Wir sind darnach nicht im Stande im Goldspectrum die Serien anzugeben.

Die Schwingungsdifferenzen der Paare in allen drei Spectren wachsen wieder mit wachsendem Atomgewicht

	$\frac{1}{\lambda}$	Atomgewicht
Cu	248,5	63,2
Ag	920,8	107,7
Au	3816,6	196,2

und zwar ergeben sich, wenn man die Schwingungen durch das Quadrat des Atomgewichts dividirt, die Zahlen 622, 794, 991, auf deren Uebereinstimmung der Ordnung nach schon Rydberg aufmerksam gemacht hat.

Da wir mit der vorliegenden Abhandlung die Spectren der beiden ersten Gruppen des Mendelejeff'schen natürlichen Systems der Elemente abgeschlossen haben, wird es nicht unzweckmässig sein, die Resultate für alle untersuchten Elemente zusammenstellen und zu vergleichen.

Wir haben in den Spectren aller dieser Elemente (mit Ausnahme von Gold und Baryum) Serien nachweisen können, die durch unsere Formel genügend dargestellt werden. Betrachtet man die Lage dieser Serien bei den verschiedenen

Elementen; so sieht man sofort, dass sie sich in vier Abtheilungen zerlegen, nämlich

- A) Li, Na, K, Rb, Cs
- B) Cu, Ag, Au¹⁾
- C) Mg, Ca, Sr
- D) Zn, Cd, Hg.

In jeder dieser vier Abtheilungen zeigt sich nun vollkommene Homologie, und es rücken in jeder die sämtlichen Serien mit wachsendem Atomgewicht in gesetzmässiger Weise nach dem Ende der längeren Wellen.

In Abtheilung A besitzt wahrscheinlich jedes Element drei Serien, eine sehr starke Hauptserie und zwei Nebenserien, deren erste stärkere aber unschärfere Linien besitzt als die zweite. Jedes Glied jeder Serie besteht aus einem Linienpaar, dessen Schwingungsdifferenz constant ist für die Nebenserien, für die Hauptserie aber gesetzmässig nach der Seite der kleineren Wellenlängen hin abnimmt. Mit zunehmendem Atomgewicht werden die Serien schwächer und wahrscheinlich in Folge davon haben wir bei Rubidium und Caesium die schwächere zweite Nebenserie nicht mehr gefunden.

Auch in Abtheilung B haben wir die beiden Nebenserien von Paaren mit constanter Schwingungsdifferenz für Cu und Ag nachweisen können, während wir bei Au keine Serie fanden, vielleicht aus dem für Rb und Cs bemerkten Grunde. Jedes Element dieser Abtheilung besitzt ausserdem im Ultraviolett ein sehr starkes umgekehrtes Paar mit der dem Element eigenthümlichen Schwingungsdifferenz; diese Linien sind die stärksten des ganzen Spectrums. Ob man in ihnen das erste Glied einer Hauptserie sehen soll, ist zweifelhaft; da kein anderes entsprechendes Paar beobachtet ist, lässt sich eine solche Hypothese nicht controlliren. Ebenso gut ist es möglich, dass wir wirklich ein isolirtes Linienpaar vor uns haben, welches dieselbe Rolle spielt, wie die isolirten Linien der Abtheilung D.

Die Abtheilung C umfasst die Erdalkalien. Ihre Spectren besitzen je zwei Nebenserien, deren Glieder aber durch Triplets

1) Gold ist hier mit aufgeführt, obgleich Serien nicht beobachtet worden sind, wegen des starken ultravioletten Linienpaares, das denen im Kupfer- und Silberspectrum zu entsprechen scheint.

gebildet sind. Die Serien rücken wieder, — wie überhaupt in allen vier Abtheilungen — mit wachsendem Atomgewicht nach dem rothen Ende des Spectrums und werden gleichzeitig schwächer. Bei dem letzten Elemente, welches in diese Abtheilung hineingehören sollte, Baryum, haben wir vielleicht aus diesem Grunde keine Serien gefunden. Hauptserien sind hier nicht vorhanden.

Die vierte Abtheilung *D* umfasst wieder Metalle, deren Spectra je zwei Serien von Triplets besitzen, während Hauptserien nicht existiren. Dagegen hat jedes Element eine sehr stark verbreiterte und umgekehrte Linie im Ultravioletten, die stärkste des ganzen Spectrums.

Wie man sieht, zerfallen die Elemente spectralanalytisch in dieselben Abtheilungen, die auch von den Chemikern gebildet sind. Dabei wird die Zusammengehörigkeit der Abtheilungen *A* und *B* durch das Auftreten von Linienpaaren, die Verwandtschaft der Abtheilungen *C* und *D* durch das Auftreten von Triplets erwiesen. Als durchaus charakteristisch für jedes Element zeigt sich die constante Schwingungsdifferenz der Paare der Triplets, indem sie in jeder Abtheilung der Grössenordnung nach proportional dem Quadrat des Atomgewichtes ist. Wenn man in der oben besprochenen Weise die stärksten Paare der Abtheilung *B* als isolirte Linien auffasst, so kann man noch sagen, dass die beiden Abtheilungen der Metalle *B* und *D*, das gemeinsame Characteristicum haben, im Ultraviolett isolirte Linien zu besitzen, welche die stärksten des ganzen Spectrums sind.

Es ist eine Streitfrage unter den Chemikern, ob Mg zur Abtheilung *C* oder *D* zu rechnen sei. Nach der Lage der Serien und der Grösse der sie definirenden Constanten gehört Mg spectralanalytisch ganz zweifellos zu den Erdalkalien. Aber es ist von Interesse, zu bemerken, dass es durch die stark verbreiterte umgekehrte Linie 2852 im Ultravioletten, die stärkste Linie des ganzen Spectrums, auch spectralanalytisch Verwandtschaft mit den Metallen zeigt.

Wenn innerhalb jeder Abtheilung die Serien mit wachsendem Atomgewicht nach dem rothen Ende des Spectrums rücken, so zeigt sich doch andererseits, dass, wenn man zu höherem Atomgewicht von Gruppe zu Gruppe geht, die Serien nach

dem Ende der kürzeren Wellen rücken. Da das Ende der Serien durch die erste Constante der Formeln gegeben ist, so genügt es, wenn wir die Grenzwerte dieser ersten Constante für die erste Nebenserie der vier Abtheilungen anführen. Sie liegt

in A)	zwischen	28586	und	19743
„ B)	„	31591	„	30712
„ C)	„	33796	„	31030
„ D)	„	42945	„	40159

Wenn dieselbe Erscheinung sich auch bei den weiteren Elementen wiederholen sollte — und bei der That findet man sie auch für die Gruppe Al, In, Tl bestätigt — so würde dadurch einem Auffinden von Serien in weiteren Elementen bald eine Grenze gezogen sein, da sie in den Theil des Spectrums fallen würden, der sich bisher noch nicht hat photographiren lassen.

In der Abtheilung A werden sämmtliche bekannte Linien von unseren Serien aufgenommen, bis auf je ein schwaches Paar in Na, Rb, Cs; aber auch diese Paare haben jedesmal die Schwingungsdifferenz der anderen Paare des betreffenden Elementes. In der Abtheilung C der Erdalkalien ist das Verhältniss schon nicht mehr so günstig; immerhin wird aber noch durchschnittlich der grössere Theil der vorhandenen Linien von den Serien aufgenommen, sie bilden zweifellos das Charakteristische des Spectrums. In der Abtheilung D ist dies kaum mehr der Fall, indem bis auf Zn die Serien nicht die Hälfte der beobachteten Linien ausmachen. Am ungünstigsten ist das Verhältniss in der Abtheilung B, wo die Serien vollkommen gegen die übrigen Linien verschwinden, so dass sie nur mit Mühe und an der Hand der früheren Erfahrung herauszufinden sind.

Wir haben schon bei Beginn unserer spectralanalytischen Untersuchungen darauf hingewiesen, dass man im allgemeinen gar nicht erwarten darf, alle Linien eines Spectrums in Serien unterzubringen, da die Spectra mit der Temperatur veränderlich sind, und wir gleichzeitig die Wirkungen verschieden heisser Molekeln beobachten, wenn dieser kurze Ausdruck erlaubt ist. Je veränderlicher das Spectrum eines Elementes

mit der Temperatur ist, ein desto kleinerer Bruchtheil aller wird gesetzmässig gelagert erscheinen.

Es ist selbstverständlich, dass man, um die verschiedenen Elemente unter analogen Umständen zu haben, nicht alle bei derselben Temperatur untersuchen dürfte. Wir wissen freilich gar nichts über die Temperaturen, bei denen sich die Elemente in analogen Verhältnissen befinden, aber so viel ist klar, dass man für Elemente mit hoher Schmelz- oder Siedetemperatur viel höhere Flammentemperatur anwenden müsste, als für solche mit niedrigem Schmelzpunkte. Wenn wir daher finden, dass die Temperatur unserer Bogenlampe, die zwischen 3000° und 4000° liegen wird, bei den Alkalien, die ja einen niedrigen Schmelzpunkt besitzen, die Serien sehr vollständig zum Vorschein bringt, dass die Serien somit charakteristisch für diese Temperatur sind, so liegt der Schluss nahe, dass für andere Elemente mit höherem Schmelzpunkt die Serien desto weniger charakteristisch werden müssen, je höher ihr Schmelzpunkt liegt. Es wird natürlich nicht die Temperatur allein bedingend sein, sondern auch das specielle Verhalten des Elementes; je weniger dessen Spectrum mit der Temperatur veränderlich ist, desto mehr kann die Flammentemperatur von der günstigsten abweichen, wie denn ein Element, dessen Spectrum unveränderlich wäre, bei jeder Temperatur das gleiche Spectrum zeigen würde.

Unter diesem Gesichtspunkte ist es von Interesse, die Schmelzpunkte der Elemente näher anzusehen. In der nachstehenden Liste sind die Elemente nach der Höhe der Schmelztemperatur geordnet, und in der dritten Spalte ist angegeben, wie viel Procent aller Linien durch die Serien dargestellt werden.

Ba	1600° ?	0 Proc.
Au	1200°	4 „
Cu	1050°	6 „
Ag	960°	26 „
Sr	700°	20 „
Ca	700°	34 „
Mg	600°	64 „
Zn	410°	80 „
Cd	320°	50 „
Li	180°	100 „
Na	90°	100 „
K	58°	100 „
Rb	38°	100 „
Cs	26°	100 „
Hg	-40	27 „

Die Tabelle zeigt, dass ein Zusammenhang zwischen dem Auftreten der Serien und der Schmelztemperatur in der vermutheten Richtung vorhanden ist. Für Au und Ba reicht also wahrscheinlich die Temperatur unserer Bogenlampe nicht aus, und wir werden erwarten können, dass bei gesteigerter Temperatur auch bei diesen Elementen die Serien deutlicher auftreten und charakteristisch für die Spectren werden. Da im Spectrum des Inductionsfunken bei Au und Ba auch keine Serien beobachtet sind, so ist vielleicht dessen unbekannte Temperatur schon zu hoch; indessen ist gerade für Au und Ba das Funkenspectrum nur mangelhaft bekannt.
