

Bildung einer elastischen leitenden Verbindung in dem Gase zwischen den Electroden<sup>1)</sup>, so könnte in beiden Fällen das Vorstehende als Beitrag zur theoretischen Untersuchung der Wirkung magnetischer Kräfte auf diese Entladungen gelten.

Zittau, November 1884.

### V. *Notiz über die Spectrallinien des Wasserstoffs;* *von J. J. Balmer.*

(Aus den Verhandl. d. Naturforsch. Ges. zu Basel, Bd. 7, p. 548, mitgetheilt vom Hrn. Verfasser.)

Ausgehend von den Messungen von H. W. Vogel und Huggins über die ultraviolettten Linien des Wasserstoff spectrums habe ich versucht, eine Gleichung aufzusuchen, welche die Wellenlängen der verschiedenen Linien in befriedigender Weise ausdrückt, ich wurde dazu durch die Aufmunterung von Hrn. Prof. E. Hagenbach ermuthigt. Die sehr genauen Messungen Angström's der vier Wasserstofflinien ermöglichten es, für deren Wellenlängen einen gemeinschaftlichen Factor aufzusuchen, der zu den Wellenlängen in möglichst einfachen Zahlenverhältnissen stand. So gelangte ich denn allmählich zu einer Formel, welche wenigstens für diese vier Linien als Ausdruck eines Gesetzes gelten kann, durch welches deren Wellenlängen mit einer überraschenden Genauigkeit dargestellt werden. Der gemeinschaftliche Factor für diese Formel ist, wie er sich aus den Angström'schen Bestimmungen ableitet:

$$\left( h = 3645,6 \frac{\text{mm}}{10^7} \right).$$

Man könnte diese Zahl die Grundzahl des Wasserstoffs nennen; und wenn es gelingen sollte, auch für andere

1) Hittorf, Pogg. Ann. 136. p. 215. 1869. Die von Hittorf beobachteten Spiralen des negativen Glimmlichtes unter Einwirkung eines Magnetpoles scheinen mit unseren kürzesten Linien auf Rotationskegeln gut übereinzustimmen.

Elemente die entsprechenden Grundzahlen ihrer Spectral-  
linien zu finden, so wäre die Vermuthung gestattet, dass  
zwischen diesen Grundzahlen und den entsprechenden Atom-  
gewichten bestimmte, wieder durch irgend eine Function aus-  
drückbare Beziehungen stattfinden.

Die Wellenlängen der vier ersten Wasserstofflinien er-  
geben sich nun dadurch, dass die Grundzahl  $h = 3645,6$  der  
Reihe nach mit den Coëfficienten  $\frac{9}{5}$ ;  $\frac{4}{3}$ ;  $\frac{25}{21}$  und  $\frac{9}{8}$  mul-  
tiplicirt wird. Scheinbar bilden diese vier Coëfficienten  
keine gesetzmässige Reihe; sobald man aber den zweiten und  
den vierten durch vier erweitert, stellt sich die Gesetzmässig-  
keit her, und die Coëfficienten erhalten zum Zähler die  
Zahlen  $3^2$ ,  $4^2$ ,  $5^2$ ,  $6^2$  und zum Nenner eine je um vier klei-  
nere Zahl.

Es ist mir aus verschiedenen Gründen wahrscheinlich,  
dass die vier eben genannten Coëfficienten zwei Reihen an-  
gehören, sodass die zweite Reihe die Glieder der ersten  
Reihe noch einmal aufnimmt; und so komme ich dazu, die  
Formel für die Coëfficienten allgemeiner so darzustellen:  
( $m^2/m^2 - n^2$ ), wobei  $m$  und  $n$  stets ganze Zahlen sind.

Für  $n = 1$  erhält man die Reihe  $\frac{4}{3}$ ,  $\frac{9}{8}$ ,  $\frac{16}{15}$ ,  $\frac{25}{24}$  etc.,  
für  $n = 2$  die Reihe  $\frac{9}{8}$ ;  $\frac{16}{12}$ ;  $\frac{25}{21}$ ;  $\frac{36}{32}$ ;  $\frac{49}{45}$ ;  $\frac{64}{60}$ ;  $\frac{81}{77}$ ;  
 $\frac{100}{96}$  etc. In dieser zweiten Reihe ist je das zweite Glied  
schon in der ersten Reihe, aber hier in gekürzter Form  
vorhanden.

Führt man mit diesen Coëfficienten und der Grundzahl  
3645,6 die Berechnung der Wellenlängen aus, so erhält man  
folgende Zahlen in  $10^{-7}$  mm für dieselben.

Es wird nach der Formel

	Ångström hat	Differenz
$H\alpha$ (C-Linie) = $\frac{9}{5} h = 6562,08$	6562,10	+0,02
$H\beta$ (F-Linie) = $\frac{4}{3} h = 4860,8$	4860,74	-0,06
$H\gamma$ (vor G) = $\frac{25}{21} h = 4340$	4340,1	+0,1
$H\delta$ (h-Linie) = $\frac{9}{8} h = 4101,3$	4101,2	-0,1

Die Abweichung der Formel von der Ångström'schen  
Beobachtung beträgt also im ungünstigsten Falle noch nicht  
 $\frac{1}{40000}$  der Wellenlänge, eine Abweichung, welche ganz wohl  
noch innerhalb der Grenzen der möglichen Beobachtungs-

fehler liegen dürfte und eher ein glänzendes Zeugniß für die grosse Gewissenhaftigkeit und Sorgfalt ist, mit welcher Angström bei seinen Operationen zu Werke gegangen sein muss.

Nach der Formel erhalte man für eine fünfte Wasserstofflinie  $\frac{49}{45} \cdot 3645,6 = 3969,65 \cdot 10^{-7}$  mm. Von einer solchen fünften Linie, die noch innerhalb des sichtbaren Theiles des Spectrums, ganz nahe vor  $H_1$  (welches nach Angström die Wellenlänge 3968,1 hat) liegen müsste, war mir nichts bekannt; und ich musste entweder annehmen, dass die Temperaturverhältnisse zur Entwicklung dieser Linie nicht günstig genug seien, oder dass dennoch die Formel keine allgemeine Geltung besitze.

Auf meine Erkundigung theilte mir Hr. Prof. Hagenbach mit, es existire noch eine grössere Anzahl, namentlich von den Herren Vogel und Huggins gemessener Wasserstofflinien im violetten und ultravioletten Theile des Wasserstoffspectrums und des Spectrums weisser Sterne; er war so freundlich, selbst eine Vergleichung der betreffenden Wellenlängenbestimmungen mit meiner Formel durchzuführen und mir das Ergebniss mitzutheilen.

Trotzdem die Formel im allgemeinen etwas grössere Zahlen ergibt, als die Veröffentlichungen Vogel's und Huggin's sie enthalten, so ist der Unterschied zwischen den berechneten und den beobachteten Wellenlängen so klein, dass die Uebereinstimmung im höchsten Grade überraschen muss. Vergleichungen der Wellenlängebestimmungen verschiedener Forscher zeigen im allgemeinen keine vollkommen genaue Uebereinstimmung; doch lassen sich die Beobachtungen des einen auf die des anderen durch eine kleine Reduction in ganz befriedigender Weise zurückführen.

Auf umstehender Tabelle sind diese Messungen zusammengestellt und die Ergebnisse der Wellenlängen nach der Formel damit verglichen worden. Die Angaben von Vogel und Huggins fallen dabei immer noch etwas kleiner aus, als wenn man die Grundzahl für Wasserstoff auf  $3645 \cdot 10^{-7}$  mm reducirt.

Tabelle der Wellenlänge für die Wasserstofflinien in  $10^{-7}$  mm.

Fraunhofer's Bezeichnung:	$H\alpha = \frac{m}{9}k$	$H\beta = \frac{m}{6}k$	$H\gamma = \frac{m}{12}k$ vor G	$H\delta = \frac{m}{8}k$	$H\epsilon = \frac{m}{10}k$ nahe vor $H_I$	Ultra violet				Mittelwerthe der Grundzahl $k$	
						$H\zeta = \frac{m}{12}k$	$H\eta = \frac{m}{17}k$	$H\theta = \frac{m}{18}k$	$H_i = \frac{m}{117}k$		
<b>Beobachter:</b>											
Van d. Willigen <sup>1)</sup>	6565,6	4863,94	4342,80	4103,8	( $H_I = 3971,9$ )	—	—	—	—	$k = 3647,921$	
Ångström . . .	6562,10	4860,74	4340,10	4101,2	( $H_I = 3968,1$ )	—	—	—	—	$k = 3645,569$	
Mendenhall . . .	6561,62	4860,16	—	—	—	—	—	—	—	$k = 3645,232$	
Mascart . . . .	6560,7	4859,8	—	—	( $H_I = 3967,2$ )	—	—	—	—	$k = 3644,842$	
Ditscheiner . . .	6559,5	4859,74	4338,60	4100,0	( $H_I = 3966,8$ )	—	—	—	—	$k = 3644,460$	
Huggins . . . .	—	für die ultravioletten H-Linien weisser Sterne	—	—	—	3887,5	3884	3795	3767,5	$k = 3643,846$	
Vogel . . . . .	—	—	—	—	3969	3887	3834	3795	6769	$k = 3644,379$	
<b>Formel:</b> $H = \frac{m^2}{m^2 - 2^2}k$	$m = 3$	$m = 4$	$m = 5$	$m = 6$	$m = 7$	$m = 8$	$m = 9$	$m = 10$	$m = 11$		
$k = 3645,6$	6562,08	4860,8	4340	4101,3	3969,65	3888,64	3834,98	3797,5	3770,2		
$k = 3645$	6561	4860	4339,283	4100,625	3969	3888	3834,35	3796,875	3769,615		

\*)

1) Wenn man diesen, durchschnittlich um  $\frac{1}{1500}$  höher stehenden Werthen nur  $\frac{1}{8}$  soviel Gewicht beilegt, wie den übrigen Beobachtungen, so erhält man als genauere Mittelwerth für  $k$ : 3645.

Aus diesen Vergleichen ergibt sich zunächst, dass die Formel auch für die fünfte, nahe vor der ersten Fraunhofer'schen *H*-Linie (welche dem Calcium zugehört) liegende Wasserstofflinie zutrifft. Ferner zeigt sich, dass die Vogel'schen Wasserstofflinien und die ihnen entsprechenden Huggins'schen Linien weisser Sterne durch die Formel sehr befriedigend dargestellt werden. Man dürfte fast als sicher voraussetzen, dass auch die nachfolgenden Linien weisser Sterne, welche Huggins noch weiter im ultravioletten Theile des Spectrums gefunden hat, mit durch die Formel ausgedrückt werden. Eine Kenntniss der betreffenden Wellenlängebestimmungen fehlt mir. Nach der Formel ergeben sich mittelst der Grundzahl 3645,6 folgende Bestimmungen für die neunte und die folgenden bis zur funfzehnten Wasserstofflinie:

$$\begin{array}{ll}
 121/_{127} \cdot h = 3770,24 & 225/_{221} \cdot h = 3711,58 \\
 36/_{36} \cdot h = 3749,76 & 64/_{63} \cdot h = 3703,46 \\
 169/_{165} \cdot h = 3733,98 & 299/_{285} \cdot h = 3696,76 \\
 49/_{48} \cdot h = 3721,55 &
 \end{array}$$

Ob die Wasserstofflinien der weissen Sterne auch noch so weit der Formel Recht geben, oder ob allmählich andere Zahlenverhältnisse an ihre Stelle treten, kann nur durch die Thatsachen selbst entschieden werden.

Ich knüpfe an das Gesagte noch einige Fragen und Folgerungen.

Sollte die obige Formel bloß für das einzige chemische Element des Wasserstoffs Geltung haben und sich nicht auch in den Spectrallinien anderer einfacher Stoffe mit einer diesen Stoffen eigenthümlichen Grundzahl wieder finden? Wenn nicht, so dürfte man vielleicht annehmen, dass die dem Wasserstoff zukommende Formel ein besonderer Fall einer allgemeineren Formel sei, welche für gewisse Bedingungen eben in die Formel für die Wasserstofflinien übergehe.

Von Wasserstofflinien, welche der Formel für  $n = 3, 4$  etc. entsprächen, und welche man als Linien dritter, vierter Ordnung u. s. w. bezeichnen könnte, finden sich in den bis jetzt bekannt gewordenen Spectren keine vor; sie müssten

sich etwa unter ganz neuen Temperatur- und Druckverhältnissen entwickeln, um wahrnehmbar zu werden.

Ist die Formel für  $n = 2$  für sämtliche Hauptlinien des Wasserstoffspectrums richtig, so ginge aus derselben hervor, dass diese Spectrallinien sich nach der ultravioletten Seite hin der Wellenlänge 3645,6 immer mehr und in immer dichter Folge nähern, aber diese Grenze nicht überschreiten können, während die C-Linie auch zugleich die äusserste mögliche Linie nach der rothen Seite hin darstellt. Nur wenn noch Linien höherer Ordnungen vorkämen, würden sich auch noch weitere Linien nach der infrarother Seite hin ergeben.

Mit dem aus sehr zahlreichen Linien bestehenden „Zweiten Wasserstoffspectrum“, welches Hr. Hasselberg in den „Mémoires de l'Académie des sciences de St.-Petersbourg“, Jahrg. 1882, veröffentlichte, steht die Formel in keinem irgendwie nachweisbaren Zusammenhang. Es möchte also der Wasserstoff unter gewissen Verhältnissen des Druckes und der Temperatur sich so verändern, dass das Gesetz der Bildung der Spectrallinien ein vollständig anderes würde.

Das Auffinden einer Grundzahl für andere chemische Elemente, Sauerstoff oder Kohlenstoff etc., vermittelt welcher sich aus der Formel deren Hauptspectrallinien ergäben, ist mit grossen Schwierigkeiten verbunden. Nur die allergenau- sten und zuverlässigsten Wellenlängebestimmungen der hervorragendsten Linien eines Stoffes könnten zur Feststellung eines gemeinschaftlichen grössten Maasses dieser Wellenlängen führen und ohne ein solches Maass scheint alle Mühe des Probirens und Suchens umsonst. Vielleicht findet sich in einer anderen graphischen Construction der Spectral- tableaux das Mittel, auf dem Wege solcher Untersuchungen weiter zu kommen.

---

Nachtrag. Aus einer mir durch gütige Vermittelung des Hrn. Prof. Hagenbach zugekommenen Notiz des Hrn. Huggins vom 14. Sept. 1884 ergibt sich, dass allerdings auch noch weitere Wasserstofflinien sich im Spectrum

weisser Sterne finden, über welche Hr. Huggins<sup>1)</sup> berichtet, Auch diese entsprechen sämmtlich der Formel  $m^2/(m^2-4) \cdot h_1$ , wenn schon eine kleine, mit dem Coëfficienten  $m$  wachsende Differenz zwischen den beobachteten und den nach der Formel berechneten Wellenlängen sich kundgibt. Hr. Prof. Hagenbach machte mich zuerst auf diesen letzteren Umstand aufmerksam. Er findet bei einer Vergleichung der mit  $h = 3645$  berechneten und der von Hrn. Huggins beobachteten Wellenlängen folgende Differenzen.

		Nach der Formel berechnet	v. Huggins beobachtet	Differenz (B. — Huggins)
$H_r$	$m = 5$	4339,3	4340,1	-0,8
$h$	6	4100,6	4101,2	-0,6
$H_I$	7	3969,0	3968,1	+0,9
$\alpha$	8	3888,0	3887,5	+0,5
$\beta$	9	3834,3	3834,0	+0,4
$\gamma$	10	3796,9	3795,0	+1,9
$\delta$	11	3769,6	3767,5	+2,1
$\epsilon$	12	3749,1	3745,5	+3,6
$\xi$	13	3733,3	3730,0	+3,3
$\eta$	14	3720,9	3717,5	+3,4
$\vartheta$	15	3711,0	3707,5	+3,5
$\iota$	16	3702,9	8699,0	+3,9

Wenn man die Linien  $H_a$  und  $H_\beta$  noch dazu nimmt, so sind es im ganzen 14 Linien, welche durch die vorge-schlagene Formel sich darstellen lassen, wenn man dem  $m$  die Werthe aller ganzen Zahlen von 3 bis 16 gibt. Ob nun die obigen Differenzen zeigen, dass die Formel nur annähe-rungsweise das Gesetz gibt, oder ob dieselben aus Beobach-tungsfehlern sich erklären lassen, ist schwer zu beurtheilen. Die Messungen von Huggins sind mit äusserster Sorgfalt angestellt, doch mag die Schwierigkeit der Herstellung ab-solut gleicher Bedingungen bei der photographischen Auf-nahme der Vergleichsspectra und der Sternspectra, von der Hr. Huggins auf p. 675 spricht, vielleicht die Abweichung erklären. — Der Umstand, dass die von Huggins gemesse-nen Wellenlängen sich auf Luft beziehen, ist nicht von Be-

1) Huggins, Phil. Trans. 171. II. p. 669. 1880.

lang, denn wenn man mit den nach der Cauchy'schen Dispersionsformel aus den Lorenz'schen Beobachtungen abgeleiteten Brechungsverhältnissen die Wellenlängen auf das Vacuum reducirt, so ergibt sich eine ganz unbedeutende Vergrößerung, z. B. bei der Linie  $\epsilon$  von 3699,0 auf 3700,1.

Hr. Huggins citirt in einer Anmerkung seiner Abhandlung die ihm von einem seiner Freunde mitgetheilte Berechnung der sogenannten harmonischen Verhältnisse der Schwingungszahlen der Wasserstofflinien. Dabei ist es nothwendig, für dieselben (drei) getrennte Serien solcher harmonischen Reihen anzunehmen, zugleich wird der gemeinschaftliche Factor für jede Serie ziemlich klein, und die ganzzahligen Coëfficienten bilden keine gesetzmässigen Reihen. Beides macht es mir zweifelhaft, ob dieser Versuch, so interessant er an sich ist, wirklich einen inneren Zusammenhang der Erscheinungen anzugeben hat.

Basel, 30. Januar 1885.

## VI. *Aenderung der Lichtbrechung in Glas und Kalkspath mit der Temperatur;* *von Dr. Friedr. Vogel.*

Unter den bisher auf ihre Aenderung der Lichtbrechung untersuchten festen Körpern bieten Glas und Kalkspath ein erhöhtes Interesse, da ihr Brechungsindex mit steigender Temperatur zunimmt, während er bei anderen Körpern abnimmt. Die bisherigen Untersuchungen von Rudberg<sup>1)</sup>, Fizeau<sup>2)</sup> und Stefan<sup>3)</sup> beschränken sich auf geringere Temperaturintervalle. Die Berechnung setzt dann voraus, dass die Aenderungen proportional den Temperaturerhöhungen sind. Es war daher nicht ohne Interesse, diese Körper bei verschiedenen und höheren Temperaturen zu

1) Rudberg, Pogg. Ann. 26. p. 291. 1832.

2) Fizeau, Ann. de chim. et de phys. (3) 66. p. 429.

3) Stefan, Wien. Ber. 63. Febr. 1871.