

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

Mathematisk-fysiske Meddelelser. **VII**, 1.

UNENDLICH VIELE LINEARE
KONGRUENZEN MIT UNENDLICH
VIELEN UNBEKANNTEN

VON

HARALD BOHR



KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1925

Pris: Kr. 1,40.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskabs videnskabelige Meddelelser udkommer fra 1917 indtil videre i følgende Rækker:

Historisk-filologiske Meddelelser,
Filosofiske Meddelelser,
Mathematisk-fysiske Meddelelser,
Biologiske Meddelelser.

Prisen for de enkelte Hefter er 50 Øre pr. Ark med et Tillæg af 50 Øre for hver Tavle eller 75 Øre for hver Dobbelttavle.

Hele Bind sælges dog 25 pCt. billigere.

Selskabets Hovedkommissionær er *Andr. Fred. Høst & Søn*, Kgl. Hof-Boghandel, København.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

Mathematisk-fysiske Meddelelser. **VII**, 1.

UNENDLICH VIELE LINEARE
KONGRUENZEN MIT UNENDLICH
VIELEN UNBEKANNTEN

VON

HARALD BOHR



KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1925

Einleitung.

Bei der Untersuchung der Klasseneinteilung fastperiodischer Funktionen¹ bin ich auf das folgende Problem gestossen:

Es sei ein System von unendlich² vielen Linearformen in unendlich vielen Variablen

$$(1) \quad r_{n,1}x_1 + r_{n,2}x_2 + \cdots + r_{n,q_n}x_{q_n} \quad (n = 1, 2, \cdots)$$

vorgelegt, wo jede einzelne Linearform nur endlich viele der Variablen x_1, x_2, \cdots enthält, und wo die Koeffizienten r alle rationale Zahlen sind ($r_{n,q_n} \neq 0$).³ Es bezeichne Π_1 die Menge aller Punkte $(\theta_1, \theta_2, \cdots)$ des unendlich-dimensionalen Raumes, für welche die unendlich vielen linearen Kongruenzen in den unendlich vielen Unbekannten x_1, x_2, \cdots

$$(2) \quad r_{n,1}x_1 + r_{n,2}x_2 + \cdots + r_{n,q_n}x_{q_n} \equiv \theta_n \pmod{1} \quad (n = 1, 2, \cdots)$$

eine simultane Lösung $(x_1, x_2, \cdots) = (x_1^*, x_2^*, \cdots)$ besitzen, und es bezeichne Π_2 die Menge aller Punkte $(\theta_1, \theta_2, \cdots)$ des unendlich-dimensionalen Raumes, für welche bei jedem festen positiven ganzen N die N ersten der Kon-

¹ H. BOHR: Zur Theorie der fastperiodischen Funktionen II (Anhang 1, § 3), Acta Mathematica 1925.

² Wir gebrauchen das Wort »unendlich« überall im Sinne »abzählbar unendlich«.

³ Es enthält also jede der unendlich vielen Linearformen mindestens eine der Variablen x_1, x_2, \cdots . Dagegen brauchen nicht alle unendlich vielen Variablen tatsächlich vorzukommen.

gruenzen (2) eine Lösung¹ $(x_1, x_2, \dots) = (x_1^{(N)}, x_2^{(N)}, \dots)$ haben.²

Es ist klar, dass sowohl Π_1 wie Π_2 den Anfangspunkt $(0, 0, \dots)$ des unendlich-dimensionalen Raumes enthalten, und ferner *dass*

$$\Pi_1 < \Pi_2$$

*ist*³; denn eine simultane Lösung (x_1^*, x_2^*, \dots) der sämtlichen unendlich vielen Kongruenzen (2) wird ja zugleich jede endliche Anzahl der Kongruenzen befriedigen.

Unser Problem lautet nun: *Wann sind die beiden Mengen Π_1 und Π_2 mit einander identisch*, d. h. wie soll das System (1) von Linearformen beschaffen sein, damit es, bei beliebig gegebenen Werten $\theta_1, \theta_2, \dots$, für die Existenz einer simultanen Lösung der unendlich vielen Kongruenzen (2) nicht nur notwendig, sondern auch hinreichend sei, dass die N ersten dieser Kongruenzen bei jedem N eine Lösung besitzen?

Es gibt einen einfachen Fall, wo man sofort sieht, dass $\Pi_1 = \Pi_2$ ist. In der Tat gilt

Satz 1. *Falls die rationalen Koeffizienten r der unendlich vielen Linearformen (1) sämtlich ganze Zahlen sind, fallen die beiden Mengen Π_1 und Π_2 zusammen.*

Beweis. Es sei $(\theta_1, \theta_2, \dots)$ ein beliebiger Punkt der

¹ Es ist für unsere Zwecke bequem unter einer »Lösung« der N ersten Kongruenzen (2) einen Punkt (x_1, x_2, \dots) des unendlich-dimensionalen Raumes zu verstehen, obwohl in diesen N Kongruenzen nur endlich viele der Variablen x vorkommen, und es somit ganz belanglos ist, welche Werte die Koordinaten x_m von einer gewissen Stelle an haben.

² In der Definition der Menge Π_2 hätten wir natürlich statt »bei jedem N die N ersten der Kongruenzen« ebensogut »jede beliebige endliche Anzahl der Kongruenzen« schreiben können.

³ Unter $A < B$ (oder $B > A$), wo A und B zwei Punkt mengen desselben Raumes sind, verstehen wir, dass die Punktmenge A in der Punktmenge B enthalten ist.

Menge Π_2 , d. h. es haben bei jedem festen N die N ersten der Kongruenzen (2) eine Lösung $(x_1^{(N)}, x_2^{(N)}, \dots)$. Hierbei können wir uns diese Lösung so gewählt denken, dass jede Koordinate x_m zwischen 0 (incl.) und 1 (excl.) gelegen ist; denn da die Koeffizienten der N Kongruenzen alle ganz sind, darf ja in einer Lösung jede Koordinate x_m um eine beliebige ganze Zahl geändert werden. Die aus diesen Lösungen

$$(x_1^{(N)}, x_2^{(N)}, \dots) \quad (N = 1, 2, \dots)$$

gebildete Punktmenge des unendlich-dimensionalen Raumes hat daher gewiss mindestens einen Häufungspunkt (x_1^*, x_2^*, \dots) , in dem Sinne, dass es eine Folge von wachsenden positiven ganzen Zahlen $N_1, N_2, \dots, N_p, \dots$ gibt, so dass bei jedem festen $m = 1, 2, \dots$ die Limesgleichung

$$\lim_{p \rightarrow \infty} x_m^{(N_p)} = x_m^*$$

besteht. Dieser Häufungspunkt (x_1^*, x_2^*, \dots) wird alsdann eine simultane Lösung der sämtlichen unendlich vielen Kongruenzen (2) sein. In der Tat, falls n_0 eine beliebige positive ganze Zahl ist, wird (x_1^*, x_2^*, \dots) aus Stetigkeitsgründen die n_0 te Kongruenz befriedigen, weil in dieser Kongruenz nur endlich viele der Variablen x vorkommen, und der Punkt $(x_1^{(N_p)}, x_2^{(N_p)}, \dots)$ bei jedem $N_p \geq n_0$ eine Lösung der n_0 ten Kongruenz darstellt. Es gehört somit der Punkt $(\theta_1, \theta_2, \dots)$ auch zur Menge Π_1 , d. h. es fallen die beiden Mengen Π_1 und Π_2 zusammen.

Das Ziel der vorliegenden Abhandlung ist zu zeigen, dass der im Satze 1 betrachtete Fall »wesentlich« der einzige ist, wo $\Pi_1 = \Pi_2$ ist. Wir werden nämlich beweisen, dass es für das Zusammenfallen der beiden Mengen Π_1 und Π_2 nicht nur hinreichend, sondern auch notwendig ist,

dass das gegebene System (1) durch eine »lineare Substitution« in ein neues System von Linearformen mit lauter ganzen Koeffizienten übergeführt werden kann.

Wir teilen die Untersuchung in fünf Paragraphen ein.

§ 1 enthält einige Bemerkungen über Systeme von linearen Gleichungen mit unendlich vielen Unbekannten, wo (wie bei den obigen Kongruenzen) in jeder einzelnen Gleichung nur endlich viele Unbekannte auftreten. Für ein derartiges Gleichungssystem wurde bekanntlich von TOEPLITZ in einer interessanten Abhandlung¹ eine erschöpfende Theorie gegeben, in welcher gezeigt wurde, dass die Verhältnisse bei einem solchen System fast ebenso einfach liegen, wie bei einem System von nur endlich vielen Gleichungen. Wir brauchen aus dieser Theorie nur ein einzelnes Resultat, für welches wir einen direkten äusserst einfachen Beweis geben.

In § 2 wird, mit Hülfe des Satzes von § 1, der Begriff einer linearen Substitution in unendlich vielen Variablen erörtert.

§ 3 bringt eine einfache Reduktion der gestellten Aufgabe, indem gezeigt wird, dass man sich ohne Beschränkung der Allgemeinheit auf die Betrachtung solcher Systeme (1) beschränken kann, wo jede einzelne der Variablen x_1, x_2, \dots durch lineare Kombination endlich vieler der Linearformen isoliert werden kann.²

¹ O. TOEPLITZ: Über die Auflösung unendlichvieler linearer Gleichungen mit unendlichvielen Unbekannten, Palermo Rendiconti Bd. 28 (1909), S. 88—96.

² Durch diese Reduktion sichern wir uns einerseits, dass jede der Variablen x_m tatsächlich vorkommt, und andererseits, dass nicht gewisse Variable, z. B. x_2 und x_5 , überall in einer festen Kombination, etwa

In § 4 leiten wir einige einfache, auch an sich ganz interessante Kriterien dafür her, dass ein (reduziertes) System (1) durch eine lineare Substitution in ein neues System mit lauter ganzen Koeffizienten übergeführt werden kann.

Schliesslich wird im § 5 der oben genannte Hauptsatz über die notwendige und hinreichende Bedingung für das Zusammenfallen der beiden Mengen Π_1 und Π_2 bewiesen.

§ 1.

Unendlich viele lineare Gleichungen mit unendlich vielen Unbekannten.

Für unsere späteren Überlegungen brauchen wir den

Satz 2. *Damit ein System von unendlich vielen linearen Gleichungen der Form*

$$(3) \quad \varrho_{n,1} x_1 + \varrho_{n,2} x_2 + \cdots + \varrho_{n,q_n} x_{q_n} = \mathcal{J}_n \quad (n = 1, 2, \cdots),$$

wo die Koeffizienten ϱ und die Konstanten \mathcal{J}_n beliebige reelle Zahlen sind, eine simultane Lösung (x_1^*, x_2^*, \cdots) besitze, ist nicht nur notwendig, sondern auch hinreichend, dass die Gleichungen keinen »offenkundigen Widerspruch« aufweisen, d. h. dass es kein solches System von endlich vielen reellen Zahlen $\sigma_1, \sigma_2, \cdots, \sigma_N$ gibt, dass durch lineare Kombination der N ersten Gleichungen mit den respektiven Multiplikatoren $\sigma_1, \sigma_2, \cdots, \sigma_N$ eine Gleichung der Form

$$0x_1 + 0x_2 + \cdots + 0x_L = k$$

mit $k \neq 0$ erhalten wird.

Beweis. Es handelt sich darum, aus der Annahme, dass

$\frac{1}{3}x_2 + \frac{2}{7}x_5$ auftreten (in welchem Falle es ja natürlicher ist, diese zwei Variablen x_2 und x_5 durch eine einzige neue Variable $z = \frac{1}{3}x_2 + \frac{2}{7}x_5$ zu ersetzen).

kein offenkundiger Widerspruch zwischen den Gleichungen vorliegt, die Existenz mindestens einer (simultanen) Lösung zu beweisen. Hierzu betrachten wir zunächst die Variable x_1 und unterscheiden zwischen den beiden folgenden Möglichkeiten:

1⁰ Entweder ist x_1 »isolierbar«; d. h. es lässt sich durch lineare Kombination endlich vieler der Gleichungen (3) eine Gleichung der Form $x_1 = c_1$ (c_1 konstant) ableiten. Vielleicht lässt sich x_1 in mehreren verschiedenen Weisen isolieren; das Resultat (d. h. der Wert der Konstanten c_1) muss aber immer dasselbe sein, weil sonst die Gleichungen (3) im offenkundigen Widerspruch mit einander wären.

2⁰ Oder x_1 ist nicht isolierbar.

Im Falle 1⁰ setzen wir $x_1 = x_1^*$, wo x_1^* die bei der Isolation von x_1 auftretende Konstante c_1 bedeutet, und im Falle 2⁰ geben wir x_1 einen ganz beliebig gewählten, von nun an festzuhaltenden Wert x_1^* .

Wir setzen nun für die Variable x_1 ihren somit bestimmten Wert x_1^* in das Gleichungssystem (3) ein (und ziehen die entsprechenden Glieder auf die rechten Seiten der Gleichungen über). Das hierdurch entstandene neue Gleichungssystem in den Variablen x_2, x_3, \dots weist offenbar, wie das ursprüngliche Gleichungssystem in den Variablen x_1, x_2, \dots , keinen offenkundigen Widerspruch auf, d. h. falls $\sigma_1, \dots, \sigma_N$ solche reelle Zahlen sind, dass durch lineare Kombination der N ersten der neuen Gleichungen mit den Multiplikatoren $\sigma_1, \dots, \sigma_N$ eine Gleichung der Form

$$0x_2 + 0x_3 + \dots + 0x_L = K$$

entsteht, die Zahl K auf der rechten Seite notwendigerweise gleich 0 sein muss. In der Tat entsteht durch Kom-

bination der N ersten Gleichungen des ursprünglichen Systems mit denselben Multiplikatoren $\sigma_1, \dots, \sigma_N$ eine Gleichung der Form

$$(4) \quad \alpha x_1 + 0x_2 + 0x_3 + \dots + 0x_L = \beta,$$

wo die Zahlen K , α , β durch die Relation $K = \beta - \alpha x_1^*$ verbunden sind (weil das neue System aus dem alten System durch Einsetzung von $x_1 = x_1^*$ hervorgegangen ist), und aus der Gleichung $K = \beta - \alpha x_1^*$ erhellt sofort, dass $K = 0$ ist; denn im Falle $\alpha = 0$ muss auch $\beta = 0$ sein (da das ursprüngliche Gleichungssystem (3) sonst einen offenkundigen Widerspruch aufweisen würde), und im Falle $\alpha \neq 0$ bedeutet die Gleichung (4) ja eine »Isolation« von x_1 aus dem ursprünglichen Gleichungssystem, und es ist alsdann der Wert x_1^* gerade gleich der Konstanten $\frac{\beta}{\alpha}$ gewählt.

Wir können daher das Verfahren fortsetzen und bestimmen nunmehr x_2 aus dem neuen Gleichungssystem in genau derselben Weise wie wir x_1 aus dem ursprünglichen System bestimmt haben, d. h. falls x_2 isoliert werden kann, etwa $x_2 = c_2$, setzen wir $x_2 = x_2^* = c_2$, und falls x_2 nicht isoliert werden kann, geben wir x_2 einen beliebig gewählten Wert x_2^* .

Danach setzen wir $x_2 = x_2^*$ in das Gleichungssystem ein, bestimmen $x_3 = x_3^*$, u. s. w.

Durch abzählbar viele Schritte erhalten wir in dieser Weise ein Wertsystem (x_1^*, x_2^*, \dots) , welches offenbar eine simultane Lösung der unendlich vielen Gleichungen (3) darstellt; in der Tat kommen in jeder dieser Gleichungen, etwa der N^{ten} , nur endlich viele Unbekannte vor, etwa x_1, \dots, x_M , und aus der Bestimmungsweise der Zahlen x^* folgt, dass diese Gleichung nach Einsetzung von $x_1 = x_1^*, \dots, x_M = x_M^*$ keinen offenkundigen Widerspruch aufweisen darf, also sich auf $0 = 0$ reduzieren muss.

Aus dem Satze 2 folgt, dass die Verhältnisse in bezug auf die in der Einleitungen angegebene Fragestellung ganz anders bei den Gleichungen als bei den Kongruenzen liegen. In der Tat ergibt sich für die Gleichungen der Satz:

Es sei ein System von unendlich vielen Linearformen der Form

$$\varrho_{n,1}x_1 + \varrho_{n,2}x_2 + \cdots + \varrho_{n,q_n}x_{q_n} \quad (n = 1, 2, \cdots)$$

gegeben, und es bezeichne M_1 die Menge der Punkte $(\mathfrak{J}_1, \mathfrak{J}_2, \cdots)$ des unendlich-dimensionalen Raumes, für welche die Gleichungen

$$\varrho_{n,1}x_1 + \varrho_{n,2}x_2 + \cdots + \varrho_{n,q_n}x_{q_n} = \mathfrak{J}_n \quad (n = 1, 2, \cdots)$$

eine simultane Lösung (x_1^, x_2^*, \cdots) haben, und M_2 die Menge der Punkte $(\mathfrak{J}_1, \mathfrak{J}_2, \cdots)$, für welche bei jedem festen N die N ersten dieser Gleichungen eine Lösung $(x_1^{(N)}, x_2^{(N)}, \cdots)$ besitzen. Dann ist immer $M_1 = M_2$. Für die simultane Lösbarkeit sämtlicher Gleichungen ist also nicht nur notwendig, sondern auch hinreichend, dass jede endliche Anzahl der Gleichungen eine Lösung besitzen.*

In der Tat, falls bei jedem N die N ersten Gleichungen eine Lösung haben, kann das Gleichungssystem gewiss keinen offenkundigen Widerspruch aufweisen, und nach dem Satze 2 genügt dies um schliessen zu können, dass eine simultane Lösung der sämtlichen Gleichungen vorhanden ist.¹

¹ Der Grund, weshalb die Verhältnisse bei den Gleichungen so ganz anders — und zwar viel einfacher — als bei den Kongruenzen liegen, kann darin gesucht werden, dass es bei einem System von Gleichungen ohneweiteres erlaubt ist (wie wir es oben bei der successiven Isolierungen der Variablen getan haben) durch beliebige lineare Kombinationen der gegebenen Gleichungen neue Gleichungen zu bilden, während die Bildung solcher linearer Kombinationen bei den Kongruenzen nur dann erlaubt ist, falls die verwendeten Multiplikatoren sämtlich ganze Zahlen sind.

§ 2.

Lineare Substitutionen in unendlich vielen Variablen.

Es sei ein System von unendlich vielen Gleichungen der Form

$$(5) \quad y_n = \alpha_{n,1} x_1 + \alpha_{n,2} x_2 + \cdots + \alpha_{n,u_n} x_{u_n} \quad (n = 1, 2, \cdots)$$

gegeben, wo die Koeffizienten α beliebige reelle Zahlen bedeuten. Durch dieses Gleichungssystem wird jedem gegebenen Punkte (x_1, x_2, \cdots) des unendlich-dimensionalen x -Raumes ein eindeutig bestimmter Punkt (y_1, y_2, \cdots) des unendlich-dimensionalen y -Raumes zugeordnet. Wir nennen das System (5) eine *lineare Substitution*, falls es eine ein-eindeutige Abbildung des x -Raumes auf den y -Raum bewerkstelligt, falls also die Gleichungen (5) bei jedem gegebenen Wertesystem von y_1, y_2, \cdots eine und nur eine Lösung in den Variablen x_1, x_2, \cdots besitzen.

Satz 3. *Damit das System (5) eine lineare Substitution bilde, ist notwendig und hinreichend:*

1. *dass keine Abhängigkeiten zwischen den Linearformen L_1, L_2, \cdots auf den rechten Seiten der Gleichungen (5) bestehen* (d. h. es darf keine lineare Kombination endlich vieler dieser Linearformen mit nicht sämtlich verschwindenden Multiplikatoren geben, welche identisch in den x verschwindet), *und*

2. *dass jede der Variablen x_m durch lineare Kombination endlich vieler der Linearformen L_1, L_2, \cdots isoliert werden kann.*¹

¹ Diese zwei Bedingungen können offenbar auch als nur eine Bedingung formuliert werden, nämlich: *es soll jede der Variablen x_m in einer und nur einer Weise aus den Linearformen L_1, L_2, \cdots isoliert werden können*, d. h. zu jeder Variablen x_m soll es ein und nur ein System von endlich vielen, $N = N(m)$, reellen Zahlen $\sigma_1, \sigma_2, \cdots, \sigma_N$ mit $\sigma_N \neq 0$ so geben, dass in $\sigma_1 L_1 + \sigma_2 L_2 + \cdots + \sigma_N L_N$ die Variable x_m den Koeffizienten 1 und alle übrigen Variablen x die Koeffizienten 0 besitzen.

Beweis. 1. Wir zeigen zunächst, dass die angegebenen Bedingungen notwendig sind, dass sie also gewiss erfüllt sind, falls (5) eine Substitution bildet. Zunächst ist klar, dass keine Dependenz, etwa $\mu_1 L_1 + \dots + \mu_N L_N = 0$, vorhanden sein kann; denn hieraus würde folgen, dass das Gleichungssystem (5) für einen Punkt (y_1, y_2, \dots) , welcher nicht die entsprechende Bedingung $\mu_1 y_1 + \dots + \mu_N y_N = 0$ erfüllte, gewiss keine Lösung in den x haben könnte. Und aus dem Beweise des Satzes 2 in § 1 geht ferner hervor, dass jede der Variablen x_m isoliert werden kann. In der Tat, da die Gleichungen (5) bei gegebenen Werten von den y nach Voraussetzung eine Lösung besitzen (und also keinen offenkundigen Widerspruch aufweisen), können wir durch das dort angegebene Verfahren eine Lösung bestimmen; wäre nun eine der Variablen nicht isolierbar, könnten wir ohne Beschränkung der Allgemeinheit annehmen, dass gerade die »erste« Unbekannte x_1 nicht isolierbar wäre (indem wir sonst die Unbekannten einfach unnummerierten), und wir könnten alsdann bei unserem Lösungsverfahren dieser Unbekannten x_1 einen ganz beliebigen Wert x_1^* geben, im Widerspruch zu der Voraussetzung, dass nur eine Lösung existiert.

2. Danach zeigen wir, dass die beiden Bedingungen hinreichend sind. Hierzu schliessen wir zunächst aus der Annahme, dass keine Dependenzen vorhanden sind, dass die Gleichungen (5), wie auch die Werte der y gewählt werden, niemals einen offenkundigen Widerspruch aufweisen können, und daher (nach dem Satze 2) bei beliebig gegebenen y_1, y_2, \dots mindestens eine Lösung haben. Und dass die Gleichungen nicht mehr als eine Lösung haben können, folgt natürlich sofort daraus, dass jede Variable x isoliert werden kann.

Indem wir an die letzte Bemerkung des obigen Beweises anknüpfen, fügen wir hinzu, dass — falls (5) eine Substitution bildet — die Werte der Variablen x , bei gegebenen Werten der y , durch Isolierung der x bestimmt werden können. Diese Isolation (die, wie wir wissen, in einer und nur einer Weise möglich ist) verläuft aber unabhängig davon, welche Werte den Variablen y auf den linken Seiten von (5) zugeteilt sind, und wir erhalten daher die Lösung in der Form

$$(6) \quad x_n = \beta_{n,1} y_1 + \beta_{n,2} y_2 + \cdots + \beta_{n,v_n} y_{v_n} \quad (n = 1, 2, \dots),$$

wo die β Konstanten sind, die nur von den Konstanten α in (5) abhängen. Dieses neue System (6) bestimmt offenbar dieselbe ein-eindeutige Abbildung des x -Raumes auf den y -Raum wie (5), und bildet daher ebenfalls eine Substitution, die wir als die zu (5) inverse Substitution bezeichnen. Natürlich ist umgekehrt (5) die inverse Substitution zu (6).

Beispiel. Als einfachstes Beispiel einer linearen Substitution nennen wir ein System von Gleichungen der Form

$$(7) \quad \left\{ \begin{array}{l} y_1 = \alpha_{1,1} x_1 \\ y_2 = \alpha_{2,1} x_1 + \alpha_{2,2} x_2 \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots \\ y_n = \alpha_{n,1} x_1 + \alpha_{n,2} x_2 + \cdots + \alpha_{n,n} x_n \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots \end{array} \right. \quad (\alpha_{n,n} \neq 0 \text{ für alle } n).$$

Dass dieses System (7) eine Substitution bildet, sieht man sofort sowohl daraus, dass die in der Definition geforderte Ein-eindeutigkeit der Abbildung vorhanden ist, als auch daraus, dass die im Satze 3 angegebenen Bedingungen des Nicht-Vorhandenseins von Abhängigkeiten und der Isolierbarkeit der x erfüllt sind. Wir

finden hier sofort durch successive Bestimmung von x_1, x_2, \dots die inverse Substitution, welche dieselbe Form

$$(8) \quad \left\{ \begin{array}{l} x_1 = \beta_{1,1} y_1 \\ x_2 = \beta_{2,1} y_1 + \beta_{2,2} y_2 \\ \dots\dots\dots \\ x_n = \beta_{n,1} y_1 + \beta_{n,2} y_2 + \dots + \beta_{n,n} y_n \\ \dots\dots\dots \end{array} \right. \quad \left(\beta_{n,n} = \frac{1}{\alpha_{n,n}} \right)$$

erhält.

Wir schliessen diesen Paragraphen mit einigen für das Folgende nützlichen Bemerkungen:

Bemerkung I. (»Verlängerung« eines Systems). Es sei L_1, L_2, \dots eine Folge von unendlich (oder vielleicht nur endlich) vielen Linearformen in den unendlich vielen Variablen x_1, x_2, \dots , wo jede der Linearformen wie immer nur endlich viele der Variablen x enthält, und es sei vorausgesetzt, dass *keine* *Dependenzen* *zwischen den Linearformen bestehen*. Daraus folgt natürlich nicht, dass das Gleichungssystem

$$(9) \quad y_1 = L_1, y_2 = L_2, \dots,$$

welches jeden Punkt des x -Raumes auf einen Punkt des y -Raumes abbildet, eine Substitution bildet; wir können wohl aus dem Satze 2 des § 1 folgern, dass die Gleichungen (9) bei beliebig gegebenen y mindestens eine Lösung in den x besitzen, aber im Allgemeinen wird es mehrere (unendlich viele) solche Lösungen geben, weil wir nicht vorausgesetzt haben, dass jede der Variablen x aus den Linearformen L isoliert werden kann.

Wir werden aber zeigen, dass das System (9) (falls es nicht zufällig schon eine Substitution bildet) immer in einfachster Weise zu *einer Substitution »verlängert«* werden kann, indem der Raum y_1, y_2, \dots durch Hinzufügung neuer Va-

riabeln η_1, η_2, \dots erweitert wird, und dass diese »Verlängerung« einfach so vorgenommen werden kann, dass dem System (9) eine (endliche oder unendliche) Folge von Gleichungen der Form

$$\eta_\nu = x_{n_\nu} \quad (\nu = 1, 2, \dots)$$

hinzugefügt wird.¹ Hierzu gehen wir folgendermassen vor: Es sei x_{n_1} die erste Variable x (d. h. die mit dem kleinsten Index), welche aus den gegebenen Linearformen L nicht isoliert werden kann. Wir fügen dann dem Gleichungssystem (9) die neue Gleichung $\eta_1 = x_{n_1}$ zu, und behaupten, dass in dem so erweiterten System von Linearformen (welches also aus den L und der neuen Form $L'_1 = x_{n_1}$ besteht) ebenfalls keine Abhängigkeiten vorkommen. Denn, falls die lineare Kombination

$$\mu_1 L_1 + \mu_2 L_2 + \dots + \mu_N L_N + \mu' x_{n_1}$$

identisch in den x verschwindet, muss erstens $\mu' = 0$ sein (weil x_{n_1} sonst aus den L isolierbar wäre), und danach folgt weiter, dass auch $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_N$ gleich 0 sein müssen (weil das L -System nach Voraussetzung keine Abhängigkeiten enthält). Wir haben nun einfach in dieser Weise fortzusetzen, d. h. wir fügen nun unserem neuen Gleichungssystem

$$y_1 = L_1, y_2 = L_2, \dots; \quad \eta_1 = x_{n_1}$$

die Gleichung $\eta_2 = x_{n_2}$ hinzu, wobei x_{n_2} ($n_2 > n_1$) die erste der Variablen x bezeichnet, welche aus den rechten Seiten der Gleichungen nicht isoliert werden kann; bei dieser Hinzufügung können, nach dem obigen, gewiss keine Abhängigkeiten auftauchen. Durch unendlich (oder vielleicht nur endlich)

¹ Hierbei denken wir uns natürlich, dass die neuen Gleichungen $\eta_\nu = x_{n_\nu}$ dem ursprünglichen Gleichungssystem (9) so eingefügt werden, dass das Gesamtsystem in der Form einer (durch die Zahlen 1, 2, 3, ... nummerierten) Folge von Gleichungen erscheint.

viele Schritte gelangen wir dann zu einem Gleichungssystem, das offenbar eine Substitution zwischen dem x -Raum und dem y - η -Raum bildet; denn einerseits besteht keine Dependenz zwischen den Linearformen $L_1, L_2, \dots, x_{n_1}, x_{n_2}, \dots$, und andererseits kann jede der Variablen x aus diesen Linearformen isoliert werden.

Bemerkung II. (»Verkürzung« eines Systems). Es sei

$$(5) \quad y_n = \alpha_{n,1} x_1 + \alpha_{n,2} x_2 + \dots + \alpha_{n,u_n} x_{u_n} \quad (n = 1, 2, \dots)$$

eine Substitution, welche den unendlich-dimensionalen x -Raum auf den unendlich-dimensionalen y -Raum abbildet, und es sei n_1, n_2, \dots eine beliebig gegebene Folge von (endlich oder unendlich vielen) positiven ganzen Zahlen, welche nur nicht gerade die gesamte Zahlenreihe $1, 2, \dots$ ausmachen. Wir wollen in (5) die Variablen y_{n_1}, y_{n_2}, \dots fortlassen und doch immer eine Substitution zurück behalten, und zwar werden wir versuchen, dies einfach dadurch zu erreichen, dass eine gewisse Folge x_{m_1}, x_{m_2}, \dots von den Variablen x ebenfalls aus (5) gestrichen wird.

Hierzu streichen wir zunächst aus dem Gleichungssystem (5) die Gleichungen mit den Nummern n_1, n_2, \dots , so dass die erwähnten Variablen y_{n_1}, y_{n_2}, \dots nicht mehr vorkommen. In den zurück gebliebenen Gleichungen sind die Linearformen L_1, L_2, \dots auf den rechten Seiten gewiss dependenzfrei (weil ja sogar das Gesamtsystem L_1, L_2, \dots dependenzfrei ist). Dagegen wird nicht mehr jede der Variablen x isolierbar sein.¹ Es sei nun x_{m_1} die erste der Variablen x ,

¹ In der Tat muss für mindestens eine der Variablen x , welche in der Linearform L_{n_1} vorkommt, gelten, dass bei ihrer (nur in einer Weise möglichen) Isolierung aus den Linearformen L_1, L_2, \dots , diese Linearform L_{n_1} tatsächlich verwendet wird, weil sonst L_{n_1} durch eine lineare Kombination von anderen der Linearformen L ausgedrückt werden könnte (und das L -System also nicht dependenzfrei wäre).

welche nicht aus den zurückgebliebenen Linearformen l_1, l_2, \dots isoliert werden kann. Wir streichen dann einfach x_{m_1} aus allen diesen Linearformen l_1, l_2, \dots und bezeichnen die hierdurch entstandenen Linearformen in den übrigen Variablen x mit l'_1, l'_2, \dots . Es ist klar, einerseits, dass jedes x , welches aus den Linearformen l_1, l_2 isoliert werden kann, ebenfalls aus den neuen Linearformen l'_1, l'_2, \dots isoliert werden kann, und zwar durch dieselbe Kombination, d. h. unter Benutzung der entsprechenden Linearformen und derselben Multiplikatoren (weil die Formen l' aus den Formen l einfach durch Weglassung der Glieder mit x_{m_1} entstanden sind), und andererseits, dass das neue System l'_1, l'_2, \dots ebenfalls keine Abhängigkeiten enthält; in der That führt die Annahme der Existenz einer solchen Abhängigkeit, etwa $\mu_1 l'_1 + \dots + \mu_N l'_N = 0$, sofort zu einem Widerspruch, weil alsdann $\mu_1 l_1 + \dots + \mu_N l_N = c x_{m_1}$ sein müsste, und dies offenbar unmöglich ist (denn $c = 0$ würde bedeuten, dass eine Abhängigkeit zwischen den l stattfände, und $c \neq 0$, dass x_{m_1} aus den l isolierbar wäre). Wir setzen nun in dieser Weise fort, d. h. streichen aus den Linearformen l' die erste Variable x_{m_2} ($m_2 > m_1$), welche nicht aus den l' isolierbar ist, u. s. w. Durch unendlich (oder vielleicht nur endlich) viele Schritte gelangen wir offenbar zu einer Substitution zwischen den zurückgebliebenen x und den zurückgebliebenen y ; denn zwischen den endgültig erhaltenen Linearformen auf den rechten Seiten bestehen keine Abhängigkeiten, und jede der zurückgebliebenen x ist aus diesen Linearformen isolierbar.

Wir fügen noch hinzu, dass falls die gegebene Folge n_1, n_2, \dots aus sämtlichen positiven ganzen Zahlen bis auf endlich viele besteht, also nur endlich viele y zurückgelassen werden, auch nur endlich viele x (und zwar

genau ebensoviele) zurückbleiben können; wir erhalten also eine »gewöhnliche« Substitution zwischen zwei Systemen von endlich vielen Variablen.

Bemerkung III. Falls in einer Substitution (5) die Koeffizienten α alle rationale Zahlen sind, werden die Koeffizienten β der inversen Substitution ebenfalls sämtlich rational sein. In der Tat folgt aus einem Satz der elementaren Algebra¹, dass eine Variable x_m , welche aus einem System von Linearformen mit rationalen Koeffizienten isoliert werden kann, gewiss auch mit Hülfe lauter rationaler Multiplikatoren isoliert werden kann, und bei den Linearformen einer Substitution, wo die Isolierung der Variablen nur in einer Weise möglich ist, müssen also gewiss die zu verwendenden Multiplikatoren, d. h. gerade die Koeffizienten β der inversen Substitution, alle rational ausfallen.

Ferner bemerken wir, dass bei der in Bemerkung I bzw. II betrachteten »Verlängerung« bzw. »Verkürzung« eines Systems von Linearformen, die Koeffizienten des neuen Systems alle rational werden, falls die Koeffizienten des ursprünglichen Systems rational waren.

Im Folgenden werden wir überall, wo von einer linearen Substitution oder einem System von Linearformen die Rede ist, stillschweigend voraussetzen, dass die Koeffizienten sämtlich rationale Zahlen sind.

¹ Nämlich aus dem Satze, dass, wenn ein System von endlich vielen linearen Gleichungen mit endlich vielen Unbekannten, in welchem alle auftretenden Konstanten rationale Werte haben, überhaupt lösbar ist, es gewiss auch eine Lösung in lauter rationalen Zahlen hat.

§ 3.

Eine einfache Reduktion des gegebenen Systems von Linearformen.

Wir nennen zwei Systeme von Linearformen

$$(1) \quad r_{n,1}x_1 + r_{n,2}x_2 + \cdots + r_{n,q_n}x_{q_n} \quad (n = 1, 2, \cdots)$$

und

$$(10) \quad s_{n,1}y_1 + s_{n,2}y_2 + \cdots + s_{n,p_n}y_{p_n} \quad (n = 1, 2, \cdots)$$

unter einander *aequivalent*, wenn das erste System aus dem zweiten durch eine lineare Substitution (5) (und damit das zweite aus dem ersten durch die inverse Substitution (6)) hervorgeht. Es ist klar, dass die Anwendung einer linearen Substitution die beiden in der Einleitung definierten Punktmengen Π_1 und Π_2 unberührt lässt, d. h. *dass zu zwei aequivalenten Systemen sowohl dieselbe Menge Π_1 als auch dieselbe Menge Π_2 gehören*. In der Tat, falls (x_1, x_2, \cdots) eine Lösung der sämtlichen (bzw. der N ersten) der Kongruenzen

$$r_{n,1}x_1 + r_{n,2}x_2 + \cdots + r_{n,q_n}x_{q_n} \equiv \theta_n \pmod{1} \quad (n = 1, 2, \cdots)$$

ist, wird der (durch die Substitution bestimmte) Bildpunkt (y_1, y_2, \cdots) eine Lösung der sämtlichen (bzw. der N ersten) Kongruenzen

$$s_{n,1}y_1 + s_{n,2}y_2 + \cdots + s_{n,p_n}y_{p_n} \equiv \theta_n \pmod{1} \quad (n = 1, 2, \cdots)$$

sein.

Wir werden ein System (1) »ganzartig« nennen, falls es mit einem System (10) mit lauter ganzen Koeffizienten *s aequivalent* ist. Da die Zusammensetzung zweier Substitutionen wieder eine Substitution ergibt, wird, falls von zwei aequivalenten Systemen das eine ganzartig ist, das andere ebenfalls ganzartig sein. Wie in der Einleitung angegeben, ist

das Ziel der vorliegenden Abhandlung zu beweisen, dass es für das Zusammenfallen der beiden zu einem System (1) gehörigen Mengen II_1 und II_2 notwendig und hinreichend ist, dass das System ganzartig ist. Aus dem Obigen folgt unmittelbar, dass es beim Beweise dieses Satz ohne weiteres erlaubt ist, statt des gegebenen Systems (1), ein beliebiges anderes mit (1) äquivalentes System zu betrachten; denn der Übergang zu einem äquivalenten System ändert ja weder die Mengen II_1 und II_2 noch die Ganzartigkeit oder Nicht-Ganzartigkeit des Systems. Mit Hilfe dieser Bemerkung werden wir in diesem Paragraphen zeigen, dass wir uns im folgenden *auf die Betrachtung solcher Systeme beschränken können, in welchen jede der Variablen (in mindestens einer Weise) isoliert werden kann*. Wir gehen hierbei schrittweise vor, indem wir zunächst von dem gegebenen System (1) zu einem mit (1) äquivalenten System übergehen, in welchem jede der Variablen welche tatsächlich vorkommt (d. h. nicht überall den Koeffizienten 0 hat) isoliert werden kann, und dann nachher das so gewonnene System in ein System der gewünschten Art überführen, in welchem überhaupt jede der Variablen isoliert werden kann.

1^o. Wir bezeichnen zur Abkürzung die m^{te} Linearform in (1) mit L_m , und setzen $L_{m_1} = y_1$, wo $m_1 = 1$ ist. Danach ersetzen wir jede der Linearformen $L_{m_1+1}, L_{m_1+2}, \dots$, welche in der Form $R_1 L_{m_1}$ mit einem konstanten (rationalen) Faktor R_1 geschrieben werden kann, durch $R_1 y_1$. Wir setzen alsdann $L_{m_2} = y_2$, wo L_{m_2} die erste der Linearformen $L_{m_1+1}, L_{m_1+2}, \dots$ bezeichnet, welche nicht diese Form $R_1 L_{m_1}$ hat, und ersetzen jede dieser Linearformen, welche in der Form $R_1 L_{m_1} + R_2 L_{m_2}$ mit konstanten (rationalen) R_1, R_2 ($R_2 \neq 0$) geschrieben werden kann, durch $R_1 y_1 + R_2 y_2$. Danach setzen wir $L_{m_3} = y_3$, wo L_{m_3} die erste der Linearformen

$L_{m_2+1}, L_{m_2+2}, \dots$ bedeutet, welche nicht diese Form $R_1 L_{m_1} + R_2 L_{m_2}$ hat, und ersetzen jede dieser Linearformen, welche in der Form $R_1 L_{m_1} + R_2 L_{m_2} + R_3 L_{m_3}$ (mit $R_3 \neq 0$) geschrieben werden kann, durch $R_1 y_1 + R_2 y_2 + R_3 y_3$, u. s. w. Nach unendlich (oder vielleicht nur endlich) vielen Schritten,

$$(11) \quad L_{m_1} = y_1, \quad L_{m_2} = y_2, \quad L_{m_3} = y_3, \dots,$$

erhalten wir somit aus dem System (1) ein neues System von Linearformen in den Variablen y_1, y_2, \dots , welches wir mit

$$(12) \quad t_{n,1} y_1 + t_{n,2} y_2 + \dots + t_{n,p_n} y_{p_n} \quad (n = 1, 2, \dots)$$

bezeichnen. In diesem System (12) kann offenbar jede der Variablen y isoliert werden; es kommen sogar unter den Linearformen (12) die einzelnen Variablen y_1, y_2, \dots isoliert vor.

Wir können aber nicht unmittelbar behaupten, dass dieses System (12) mit dem Ausgangssystem (1) äquivalent ist; denn es brauchen ja die Gleichungen (11) keine Substitution zu bilden; in der Tat folgt aus der Wahl der Linearformen L_{m_1}, L_{m_2}, \dots nur, dass sie keine Abhängigkeiten aufweisen, aber nicht, dass jede der Variablen x aus ihnen isoliert werden kann. Über diese anscheinende Schwierigkeit können wir aber sofort mit Hilfe der Bemerkung I in § 2 hinwegkommen; in der Tat können wir nach dieser Bemerkung das Gleichungssystem (11) durch Hinzufügung neuer Gleichungen der Form

$$x_{n_1} = \eta_1, \quad x_{n_2} = \eta_2, \dots$$

zu einer Substitution »verlängern«, welche den Raum der Variablen x auf den durch die Variablen y_1, y_2, \dots und η_1, η_2, \dots gebildeten Raum abbildet, und durch Anwendung dieser Substitution auf das System (1) ergibt sich

ja gerade das obige System (12), indem die neuen Variablen η_1, η_2, \dots gar nicht zum Vorschein kommen.

2°. Man könnte versucht sein zu glauben, dass wir jetzt am Ziele waren. In der Tat, falls das neue System (12) mit dem gegebenen System (1) aequivalent ist, können wir ja ebensogut das System (12) wie das System (1) bei der Behandlung unserer Aufgabe zu Grunde legen. Man muss aber bedenken, dass das System (12) nur dann mit dem System (1) aequivalent ist, wenn (12) als ein System in den Variablen y_1, y_2, \dots und η_1, η_2, \dots betrachtet wird, und dass es ja nur die y sind, welche aus dem System isoliert werden können, und nicht auch die η (welche überhaupt nicht in den Linearformen auftreten). Es muss daher noch bewiesen werden, dass es für unsere Aufgabe gleichgültig ist, ob wir das System (12) als ein System in den Variablen y und η , oder als ein System in den Variablen y allein betrachten. Es ist unmittelbar klar, dass die beiden Mengen H_1 und H_2 davon unabhängig sind, welchen von diesen beiden Gesichtspunkten wir anlegen, und es handelt sich daher nur darum zu zeigen, dass auch die eventuelle Ganzartigkeit des Systems (12) nicht davon abhängt, ob wir die y allein, oder die y und η als die Variablen betrachten. Hierzu bemerken wir zunächst, dass, falls das System als Funktion der y allein betrachtet ganzartig ist — also durch eine Substitution $(y_1, y_2, \dots) \rightarrow (z_1, z_2, \dots)$ in ein System in z_1, z_2, \dots mit ganzen Koeffizienten übergeführt werden kann — es eo ipso auch als Funktion von y und η betrachtet ganzartig ist; wir haben ja nur der benutzten Substitution $(y_1, y_2, \dots) \rightarrow (z_1, z_2, \dots)$ die Gleichungen $\eta_1 = \xi_1, \eta_2 = \xi_2, \dots$, wo die ξ neue Variablen bedeuten, hinzuzufügen, um eine Substitution $(y_1, y_2, \dots; \eta_1, \eta_2, \dots) \rightarrow$

$(z_1, z_2, \dots; \xi_1, \xi_2, \dots)$ zu erhalten, welche unser System (12) in ein System mit lauter ganzen Koeffizienten in den Variablen $z_1, z_2, \dots; \xi_1, \xi_2, \dots$ überführt. Wir haben danach zu beweisen, dass, falls das System (12) als Funktion der y und η betrachtet ganzartig ist — also durch eine Substitution, welche den y - η -Raum auf einen z -Raum abbildet, in ein System in z_1, z_2, \dots mit ganzen Koeffizienten übergeführt werden kann —, das System (12) auch als Funktion von den y allein betrachtet ganzartig ist. Dies folgt aber sofort aus der Bemerkung II in § 2 über die »Verkürzung« einer Substitution. In der Tat können wir nach dieser Bemerkung aus der benutzten Substitution $(y_1, y_2, \dots; \eta_1, \eta_2, \dots) \rightarrow (z_1, z_2, \dots)$ durch einfache Streichung der Variablen η_1, η_2, \dots und gewisser Variablen z_{n_1}, z_{n_2}, \dots eine neue Substitution erhalten, welche den y -Raum auf einen »Unterraum« des z -Raumes abbildet, und durch diese Substitution geht gewiss das System (12) in ein System mit lauter ganzen Koeffizienten über, nämlich in dasjenige System, welches aus dem obigen System in den Variablen z_1, z_2, \dots dadurch hervorgeht, dass die Variablen z_{n_1}, z_{n_2}, \dots überall gestrichen werden.

3^o. Wir können somit statt des gegebenen Systems (1) ebensogut das neue System

$$(12) \quad t_{n,1} y_1 + t_{n,2} y_2 + \dots + t_{n,p_n} y_{p_n} \quad (n = 1, 2, \dots)$$

(als Funktion der Variablen y_1, y_2, \dots allein betrachtet) zu Grunde legen, aus welchem jede der Variablen y_1, y_2, \dots isoliert werden kann. Hierbei ist aber noch zu bedenken, dass wir jetzt nach dieser Reduktion zwei verschiedene Fälle unterscheiden müssen, nämlich denjenigen, wo die Variablen y_1, y_2, \dots eine unendliche Folge bilden, und denjenigen, wo es nur endlich viele Variablen, etwa

y_1, \dots, y_M gibt. Um Wiederholungen zu vermeiden, ziehen wir aber vor, statt den letzteren (wesentlich einfacheren) Fall für sich zu behandeln, lieber gleich zu zeigen, dass dieser Fall auf den von unendlich vielen Variablen direkt zurückgeführt werden kann. In der Tat brauchen wir nur dem System (12) in den Variablen y_1, \dots, y_M die (unendlich vielen) neuen Linearformen

$$L' = y_{M+1}, \quad L'' = y_{M+2}, \quad L''' = y_{M+3}, \dots$$

hinzuzufügen, um ein System in den unendlich vielen Variablen y_1, y_2, \dots zu erhalten, welches für unsere Aufgabe mit (12) ganz gleichwertig ist. Denn falls die Gleichung $\Pi_1 = \Pi_2$ für das System (12) besteht, wird sie offenbar auch für das erweiterte System gelten (und umgekehrt). Und ferner werden die beiden Systeme auch gleichzeitig ganzartig sein; in der Tat, falls das System (12) in den Variablen y_1, \dots, y_M ganzartig ist, wird das erweiterte System eo ipso auch ganzartig sein (wie durch Erweiterung der benutzten Substitution $(y_1, \dots, y_M) \rightarrow (z_1, \dots, z_M)$ mit den Gleichungen $y_{M+1} = z_{M+1}, y_{M+2} = z_{M+2}, \dots$ unmittelbar hervorgeht), und umgekehrt, falls das erweiterte System ganzartig ist, wird auch das System (12) ganzartig sein (wie durch »Verkürzung« der benutzten Substitution $(y_1, y_2, \dots) \rightarrow (z_1, z_2, \dots)$ durch Streichung der Variablen y_{M+1}, y_{M+2}, \dots und entsprechender der Variablen z sofort zu sehen ist).

Wir können also im folgenden ohne Beschränkung der Allgemeinheit annehmen, dass das gegebene System (1) tatsächlich alle die unendlich vielen Variablen x_1, x_2, \dots enthält, und dass jede dieser Variablen aus dem System isoliert werden kann. Ein solches System werden wir als ein »reduziertes« System in den unendlich vielen Variablen x_1, x_2, \dots bezeichnen.

§ 4.

Notwendige und hinreichende Bedingungen für die „Ganzartigkeit“ eines (reduzierten) Systems von Linearformen.

Die gesuchten Kriterien der Ganzartigkeit eines reduzierten Systems in unendlich vielen Variablen

$$(1) \quad r_{n,1} x_1 + r_{n,2} x_2 + \cdots + r_{n,q_n} x_{q_n} \quad (n = 1, 2, \cdots)$$

beruhen auf die Betrachtung der unendlich vielen »Nullkongruenzen«

$$(13) \quad r_{n,1} x_1 + r_{n,2} x_2 + \cdots + r_{n,q_n} x_{q_n} \equiv 0 \pmod{1} \quad (n = 1, 2, \cdots),$$

welche aus den unendlich vielen Linearformen (1) entstehen, wenn jede dieser Formen $\equiv 0 \pmod{1}$ gesetzt wird. Es bezeichne Γ die Punktmenge des unendlich-dimensionalen Raumes, welche aus den sämtlichen simultanen Lösungen (x_1, x_2, \cdots) dieser unendlich vielen Nullkongruenzen besteht; diese Punktmenge Γ ist gewiss nicht leer, da sie jedenfalls den Anfangspunkt des Raumes $(0, 0, 0, \cdots)$ enthält. Ferner bezeichne Γ_m bei jedem festen $m = 1, 2, \cdots$ die Projektion der Punktmenge Γ auf den m -dimensionalen Unterraum x_1, \cdots, x_m , d. h. es gehöre zu Γ_m jeder Punkt (x_1, \cdots, x_m) , welcher durch Hinzufügung passend gewählter unendlich vieler Koordinaten x_{m+1}, x_{m+2}, \cdots zu einem Punkte der Menge Γ »ergänzt« werden kann. Es ist klar, dass Γ_m auch die Projektion jeder der Punkt mengen $\Gamma_{m+1}, \Gamma_{m+2}, \cdots$ auf den m -dimensionalen Unterraum darstellt.

Wir beweisen zunächst den

Satz 4. *Es ist die Menge Γ eindeutig bestimmt, wenn man*

ihre sämtlichen Projektionen $\Gamma_1, \Gamma_2, \dots$ kennt¹, und zwar ist Γ die »grösste« Menge, welche die Mengen Γ_m ($m = 1, 2, \dots$) als Projektionen besitzt; d. h. damit ein Punkt (x_1, x_2, \dots) zu Γ gehöre, ist nicht nur notwendig, sondern auch hinreichend, dass bei jedem m der »abgeschnittene« Punkt (x_1, \dots, x_m) in Γ_m liegt.

Beweis. In der Tat, es sei (x_1, x_2, \dots) ein beliebiger solcher Punkt, dass bei jedem m der abgeschnittene Punkt (x_1, \dots, x_m) in Γ_m liegt. Wir haben zu beweisen, dass dieser Punkt (x_1, x_2, \dots) zu Γ gehört, also dass er eine (simultane) Lösung der Kongruenzen (13) darstellt, d. h. bei beliebig gewähltem N die N^{te} Kongruenz befriedigt. Es bezeichne hierzu M den grössten Index eines x , welches in dieser N^{ten} Kongruenz vorkommt. Nach Voraussetzung gehört der abgeschnittene Punkt (x_1, \dots, x_M) zu Γ_M , d. h. er kann zu einem Punkte $(x_1, \dots, x_M, x_{M+1}^*, x_{M+2}^*, \dots)$ ergänzt werden, welcher zu Γ gehört und somit die sämtlichen Kongruenzen (13), also auch die N^{te} Kongruenz erfüllt. Hieraus folgt aber, dass auch der ursprüngliche Punkt $(x_1, x_2, \dots, x_M, x_{M+1}, \dots)$ die N^{te} Kongruenz erfüllt, weil ja bei einer Lösung dieser Kongruenz ganz gleichgültig ist, welche Werte die Koordinaten nach der M^{ten} Stelle besitzen.

Wir werden nunmehr die Struktur der Punkt Mengen Γ_m näher untersuchen. Hierzu beweisen wir zunächst den

Satz 5. *Es bildet bei jedem $m = 1, 2, \dots$ die Punktmenge*

¹ Im Allgemeinen ist eine Punktmenge Ω des unendlich-dimensionalen Raumes nicht eindeutig bestimmt, wenn man bei jedem $m = 1, 2, \dots$ ihre Projektion Ω_m auf den m -dimensionalen Unterraum x_1, \dots, x_m kennt. So haben z. B. die beiden Punkt Mengen Ω' und Ω'' , wo Ω' aus den sämtlichen Punkten des unendlich-dimensionalen Raumes besteht, und Ω'' aus allen solchen Punkten, unter deren Koordinaten unendlich viele Nullen vorkommen, bei jedem m dieselbe Projektion $\Omega'_m = \Omega''_m$, nämlich beide Mal den ganzen m -dimensionalen Raum.

Γ_m ein »Gitter«, d. h. es gibt eine ganze Zahl p ($0 \leq p \leq m$) und p linear unabhängige Punkte

$$(x'_1, \dots, x'_m), (x''_1, \dots, x''_m), \dots, (x_1^{(p)}, \dots, x_m^{(p)})$$

derart, dass die Punktmenge Γ_m gerade aus den ganzzahligen Kombinationen dieser Punkte besteht, d. h. aus allen Punkten der Form

$$(x_1, \dots, x_m) = n_1(x'_1, \dots, x'_m) + n_2(x''_1, \dots, x''_m) + \dots + n_p(x_1^{(p)}, \dots, x_m^{(p)}),$$

wo n_1, n_2, \dots, n_p unabhängig von einander alle ganzen Zahlen durchlaufen¹. Hierbei heisst p die Dimension des Gitters.

Beweis. Damit eine gegebene Punktmenge des m -dimensionalen Raumes ein Gitter bilde, ist bekanntlich nicht nur notwendig, sondern auch hinreichend, 1) dass, falls (x'_1, \dots, x'_m) und (x''_1, \dots, x''_m) zwei beliebige (verschiedene oder gleiche) Punkte der Menge bedeuten, der »Differenzpunkt« $(x'_1 - x''_1, \dots, x'_m - x''_m)$ ebenfalls zur Menge gehört, und 2) dass der Anfangspunkt $(0, 0, \dots, 0)$ kein Häufungspunkt der Menge ist. Diese beiden Forderungen sind aber gewiss für unsere Menge Γ_m erfüllt. In der Tat:

1. Falls (x'_1, \dots, x'_m) und (x''_1, \dots, x''_m) zwei Punkte der Menge Γ_m sind, können sie durch Hinzufügung passend gewählter Werte der Koordinaten x_{m+1}, \dots , zu zwei Punkten

$$(x'_1, \dots, x'_m, x'_{m+1}, \dots) \quad \text{und} \quad (x''_1, \dots, x''_m, x''_{m+1}, \dots)$$

der Menge Γ ergänzt werden. Aus der Definition der Menge Γ (als der Menge der Lösungen der Nullkongruenzen (13)) folgt aber, dass der Differenzpunkt

$$(x'_1 - x''_1, \dots, x'_m - x''_m, x'_{m+1} - x''_{m+1}, \dots)$$

¹ Für $p = 0$ besteht die Punktmenge nur aus dem einzigen Punkte $(x_1, \dots, x_m) = (0, \dots, 0)$.

dann ebenfalls zu Γ gehört; die Projektion dieses Punktes auf den m -dimensionalen Unterraum, d. h. der Punkt $(x'_1 - x''_1, \dots, x'_m - x''_m)$, ist also ein Punkt von Γ_m .

2. Dass der Anfangspunkt $(0, 0, \dots, 0)$ kein Häufungspunkt von Γ_m ist, ergibt sich sofort daraus, dass das System (1) reduziert ist, und also jede der Variablen x_l aus den gegebenen Linearformen (1) isoliert werden kann. In der Tat, falls G_l den Hauptnenner der (endlich vielen) rationalen Multiplikatoren bezeichnet, welche bei einer Isolierung von x_l verwendet werden, können wir durch lineare Kombination endlich vieler der Nullkongruenzen (13) mit ganzzahligen Multiplikatoren die neue Nullkongruenz

$$G_l x_l \equiv 0 \pmod{1}$$

ableiten, so dass in jeder Lösung (x_1, x_2, \dots) des Kongruenzsystems (13), d. h. in jedem Punkte (x_1, x_2, \dots) der Menge Γ , auf der l^{ten} Stelle eine rationale Zahl der Form $x_l = \frac{n}{G_l}$ (n ganz) stehen muss, womit natürlich gezeigt ist, dass der Anfangspunkt des m -dimensionalen Raumes kein Häufungspunkt von Γ_m ist.

Wir sagen von einem Gitter des m -dimensionalen Raumes, dass es ein echtes Gitter bildet, falls die Dimension p des Gitters mit der Dimension m des Raumes übereinstimmt. Damit ein Gitter (wie unser Γ_m), welches aus lauter Punkten mit rationalen Koordinaten besteht, ein echtes Gitter sei, ist bekanntlich nicht nur hinreichend, sondern auch notwendig, dass jede der m Koordinatenachsen mindestens einen vom Anfangspunkte verschiedenen Punkt des Gitters enthalte, also dass es m von 0 verschiedene Zahlen $\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_m$ derart gibt, dass die m Punkte

$$(\gamma_1, 0, 0, \dots, 0), (0, \gamma_2, 0, \dots, 0), \dots, (0, 0, \dots, 0, \gamma_m)$$

alle zum Gitter gehören.

Wir gelangen nunmehr zu dem wichtigen

Satz 6. *Damit das System (1) ganzartig sei, ist notwendig und hinreichend, dass bei jedem $m = 1, 2, \dots$ die Projektion Γ_m der (aus den simultanen Lösungen der Nullkongruenzen (13) bestehenden) Menge Γ ein echtes Gitter des m -dimensionalen Raumes bildet.*

Beweis. 1. Wir zeigen zunächst, dass, falls das System

$$(1) \quad r_{n,1}x_1 + r_{n,2}x_2 + \dots + r_{n,q_n}x_{q_n} \quad (n = 1, 2, \dots)$$

ganzartig ist, d. h. durch eine lineare Substitution

$$(6) \quad x_n = \beta_{n,1}y_1 + \beta_{n,2}y_2 + \dots + \beta_{n,v_n}y_{v_n} \quad (n = 1, 2, \dots)$$

in ein neues System

$$(14) \quad g_{n,1}y_1 + g_{n,2}y_2 + \dots + g_{n,p_n}y_{p_n} \quad (n = 1, 2, \dots)$$

mit lauter ganzen Koeffizienten g übergeführt werden kann, die Menge Γ_m bei jedem m ein echtes Gitter bildet, dass also auf jeder der Koordinatenachsen des m -dimensionalen Raumes ein vom Anfangspunkte verschiedener Punkt existiert, welcher zu Γ_m gehört. Hierzu betrachten wir gleichzeitig mit den Nullkongruenzen

$$(13) \quad r_{n,1}x_1 + r_{n,2}x_2 + \dots + r_{n,q_n}x_{q_n} \equiv 0 \pmod{1} \quad (n = 1, 2, \dots),$$

deren simultane Lösungen (x_1, x_2, \dots) die Punktmenge Γ bilden, das äquivalente System von Nullkongruenzen

$$(15) \quad g_{n,1}y_1 + g_{n,2}y_2 + \dots + g_{n,p_n}y_{p_n} \equiv 0 \pmod{1} \quad (n = 1, 2, \dots).$$

Da die Linearformen auf den linken Seiten von (15) aus den Linearformen auf den linken Seiten von (13) durch die lineare Substitution (6) hervorgegangen sind, ist

unmittelbar klar, dass die aus den simultanen Lösungen (y_1, y_2, \dots) dieses neuen Kongruenzensystems (15) bestehende Menge T^* gerade die mit Hülfe der Substitution (6) gebildete Bildmenge der Menge T ist. Zu dieser Menge T^* des unendlich-dimensionalen y -Raumes gehört aber gewiss — weil die Koeffizienten g der Kongruenzen (15) alle ganz sind — jeder Punkt (y_1, y_2, \dots) , dessen Koordinaten sämtlich ganze Zahlen sind. Somit gehört gewiss zur Menge T jeder Punkt des unendlich-dimensionalen x -Raumes, welcher (durch unsere Substitution) Bildpunkt eines Punktes des y -Raumes mit lauter ganzzahligen Koordinaten ist. Es bezeichne nun l den grössten Index eines y , welches in den m ersten Gleichungen der Substitution (6) vorkommt, und G den Hauptnenner aller Koeffizienten α , welche in den l ersten Gleichungen der inversen Substitution

$$(5) \quad y_n = \alpha_{n,1}x_1 + \alpha_{n,2}x_2 + \dots + \alpha_{n,u_n}x_{u_n} \quad (n = 1, 2, \dots)$$

auftreten. Wir werden zeigen, dass bei jedem $\nu = 1, \dots, m$ der Punkt des m -dimensionalen Raumes $(x_1^{(\nu)}, x_2^{(\nu)}, \dots, x_m^{(\nu)})$ mit den Koordinaten

$$x_\nu^{(\nu)} = G, \quad x_\mu^{(\nu)} = 0 \quad \text{für } \mu \neq \nu \quad (1 \leq \mu \leq m)$$

zur Menge T_m gehört. Hierzu setzen wir in den oben genannten l ersten Gleichungen der Substitution (5) $x_\nu = G$, $x_n = 0$ für alle $n \neq \nu$, und bezeichnen die dabei herauskommenden, nach der Bestimmung von G gewiss ganzzahligen Werte von y_1, \dots, y_l mit Y_1, \dots, Y_l . Der Punkt $(Y_1, Y_2, \dots, Y_l, 0, 0, \dots)$ des unendlich-dimensionalen y -Raumes gehört wegen der Ganzzahligkeit aller seiner Koordinaten zur Menge T^* , und sein Bildpunkt (X_1, X_2, \dots) des x -Raumes muss daher ein Punkt von T sein. In diesem letzten Punkte (X_1, X_2, \dots) müssen aber auf den m ersten

Stellen gerade die Zahlen $x_1^{(\nu)}, x_2^{(\nu)}, \dots, x_m^{(\nu)}$ stehen — womit also gezeigt ist, dass der Punkt $(x_1^{(\nu)}, x_2^{(\nu)}, \dots, x_m^{(\nu)})$ tatsächlich zur Projektion Γ_m gehört —; denn es sind (nach der Bestimmungsweise von l) die m ersten Koordinaten x_1, \dots, x_m eines x -Punktes eindeutig bestimmt, wenn man die l ersten Koordinaten y_1, \dots, y_l des entsprechenden y -Punktes kennt, und wir wissen ja (nach der Bestimmung von Y_1, \dots, Y_l) dass es einen Punkt des x -Raumes mit den m ersten Koordinaten $x_1^{(\nu)}, \dots, x_m^{(\nu)}$ gibt (nämlich den Punkt $(x_1^{(\nu)}, \dots, x_m^{(\nu)}, 0, 0, \dots)$), für welchen der entsprechende y -Punkt gerade mit den l Koordinaten Y_1, \dots, Y_l anfängt.

2. Wir zeigen danach, dass, falls bei jedem m die Menge Γ_m ein echtes Gitter bildet, das System (1) ganzartig ist. Hierzu bestimmen wir das aus rationalen Zahlen bestehende Zahlenschema

$$\begin{array}{l} \beta_{1,1}, 0, \quad 0, \quad 0, \quad \dots 0, \quad 0, \quad 0, \dots \\ \beta_{2,1}, \beta_{2,2}, 0, \quad 0, \quad \dots 0, \quad 0, \quad 0, \dots \\ \beta_{3,1}, \beta_{3,2}, \beta_{3,3}, 0, \quad \dots 0, \quad 0, \quad 0, \dots (\beta_{n,n} \neq 0 \text{ für alle } n) \\ \vdots \\ \beta_{n,1}, \beta_{n,2}, \beta_{n,3}, \beta_{n,4} \dots \beta_{n,n}, 0, \quad 0, \dots \\ \dots \dots \dots \end{array}$$

durch das folgende Verfahren: Die Zahl $\beta_{1,1}$ ist ein (beliebig gewählter) Punkt $\neq 0$ in dem echten Gitter Γ_1 . Da Γ_1 die Projektion von Γ_2 ist und sowohl $x_1 = \beta_{1,1}$ wie $x_1 = 0$ Punkte in Γ_1 sind, können wir $\beta_{2,1}$ und $\beta_{2,2}$ so wählen, dass $(\beta_{1,1}, \beta_{2,1})$ und $(0, \beta_{2,2})$ Punkte in Γ_2 darstellen, und da Γ_2 ein echtes Gitter ist, können wir hierbei $\beta_{2,2} \neq 0$ wählen. Danach bestimmen wir die drei Zahlen $\beta_{3,1}, \beta_{3,2}, \beta_{3,3}$ folgendermassen: da

$$(\beta_{1,1}, \beta_{2,1}), \quad (0, \beta_{2,2}), \quad (0, 0)$$

Punkte in Γ_2 sind und Γ_2 die Projektion von Γ_3 ist, können wir sie durch Hinzufügung passend gewählter Zahlen $\beta_{3,1}$, $\beta_{3,2}$, $\beta_{3,3}$ zu drei Punkten

$$(\beta_{1,1}, \beta_{2,1}, \beta_{3,1}), \quad (0, \beta_{2,2}, \beta_{3,2}), \quad (0, 0, \beta_{3,3})$$

ergänzen, welche zu Γ_3 gehören, und hierbei können wir $\beta_{3,3} \neq 0$ wählen, da Γ_3 ein echtes Gitter bildet (und also Punkte mit $x_3 \neq 0$ auf der x_3 -Achse enthält). In dieser Weise setzen wir fort, bis das ganze Zahlenschema nach unendlich vielen Schritten bestimmt ist. Es ist hierbei klar, dass jeder Punkt des unendlich-dimensionalen Raumes, dessen Koordinaten durch die in einer senkrechten Spalte des gewonnenen Schemas stehenden Zahlen bestimmt sind, zur Menge Γ gehört; denn nach der Bestimmungsweise des Schemas, gehört ja, für jedes m , der bei der m^{ten} Koordinate »abgeschnittene« Punkt zur Menge Γ_m , und nach dem Satze 4 genügt dies um schliessen zu können, dass der Punkt selbst zu Γ gehört.

Wir bilden nun, mit Hülfe des obigen Schemas, die lineare Substitution

$$(16) \left\{ \begin{array}{l} x_1 = \beta_{1,1} y_1 \\ x_2 = \beta_{2,1} y_1 + \beta_{2,2} y_2 \\ \dots\dots\dots \\ x_n = \beta_{n,1} y_1 + \beta_{n,2} y_2 + \dots + \beta_{n,n} y_n \\ \dots\dots\dots \end{array} \right. \quad (\beta_{n,n} \neq 0 \text{ für alle } n)$$

und bezeichnen mit Γ^* die Punktmenge des unendlich-dimensionalen y -Raumes, welche die Bildmenge von Γ bei dieser Substitution bildet. Zu dieser Menge Γ^* gehören gewiss die sämtlichen Punkte der Form $(0, \dots, 0, 1, 0, 0, \dots)$ (d. h. sämtliche Punkte deren Koordinaten alle 0 sind, abgesehen von einer Koordinate, die gleich 1 ist); denn diese

Punkte entsprechen, nach (16), gerade den Punkten des x -Raumes, deren Koordinaten durch die Spalten des obigen Zahlenschemas gegeben sind. Wir werden zeigen, dass unser System (1) durch diese Substitution (16) in ein neues System

$$g_{n,1}y_1 + g_{n,2}y_2 + \cdots + g_{n,p_n}y_{p_n} \quad (n = 1, 2, \cdots)$$

mit lauter ganzen Koeffizienten übergeht. Hierzu haben wir nur zu benutzen, dass Γ^* (als Bildmenge von Γ) die Menge der simultanen Lösungen der neuen Nullkongruenzen

$$g_{n,1}y_1 + g_{n,2}y_2 + \cdots + g_{n,p_n}y_{p_n} \equiv 0 \pmod{1} \quad (n = 1, 2, \cdots)$$

darstellt, so dass diese letzten Kongruenzen gewiss die obigen Punkte $(0, 0, \cdots, 1, 0, 0, \cdots)$ als Lösungen besitzen. In der Tat folgt hieraus sofort, dass alle g ganze Zahlen sein müssen; denn daraus, dass $y_m = 1, y_n = 0$ (für $n \neq m$) ein Lösung der Kongruenzen ist, folgt ja, dass die sämtlichen Koeffizienten der Variablen y_m ganze Zahlen sein müssen.

In dem vorhergehenden Satze war nur von den simultanen Lösungen der unendlich vielen Nullkongruenzen (13) die Rede. Für den Beweis des Hauptsatzes in § 5 wird es aber nötig sein, das in diesem Satze 6 gefundene Kriterium der »Ganzartigkeit« eines Systems (1) etwas umzuformen, und zwar so, dass die Lösungen einer beliebig grossen endlichen Anzahl dieser Nullkongruenzen in den Mittelpunkt der Betrachtungen hineingezogen werden. Wir bezeichnen hierzu mit $\mathcal{A}^{(N)}$ die Menge sämtlicher Lösungen (x_1, x_2, \cdots) der N ersten der Nullkongruenzen¹, und mit $\mathcal{A}_m^{(N)}$ die Projektion dieser Menge auf den m -dimensionalen Unter-

¹ Obwohl in diesen N Kongruenzen nur endlich viele x vorkommen, werden wir jedoch (vgl. Note 1, S. 4) unter einer Lösung der N Kongruenzen einen Punkt des unendlich-dimensionalen Raumes verstehen, so dass $\mathcal{A}^{(N)}$ also eine Punktmenge dieses letzten Raumes bedeutet.

raum x_1, \dots, x_m . Hierbei ist klar, dass bei jedem N die Relation $\mathcal{A}^{(N)} > \mathcal{A}^{(N+1)} > \Gamma$, und also auch die Relation $\mathcal{A}_m^{(N)} > \mathcal{A}_m^{(N+1)} > \Gamma_m$ besteht, und ferner, dass $\mathcal{A}_m^{(N)}$ die Projektion von $\mathcal{A}_{m+1}^{(N)}$ ist. Nach Voraussetzung kann jede der Variablen x aus den Linearformen des Systems (1) isoliert werden; wir bezeichnen mit $m^* = m^*(m)$ die kleinste Zahl, für welche jede der m ersten Variablen x_1, \dots, x_m aus den m^* ersten Linearformen isoliert werden kann.

Man sieht sofort, dass bei jedem festen $m = 1, 2, \dots$ und $N > m^*$ die Punktmenge $\mathcal{A}_m^{(N)}$ ein echtes Gitter des m -dimensionalen Raumes bildet. In der Tat:

1. Falls (x'_1, \dots, x'_m) und (x''_1, \dots, x''_m) zwei beliebige Punkte der Menge $\mathcal{A}_m^{(N)}$ sind, wird auch der Differenzpunkt $(x'_1 - x''_1, \dots, x'_m - x''_m)$ zu $\mathcal{A}_m^{(N)}$ gehören. Denn es können ja die beiden Punkte durch Hinzufügung weiterer Koordinaten zu zwei Punkten $(x'_1, \dots, x'_m, x'_{m+1}, \dots)$ und $(x''_1, \dots, x''_m, x''_{m+1}, \dots)$ der Menge $\mathcal{A}^{(N)}$ ergänzt werden, und aus der Definition von $\mathcal{A}^{(N)}$ folgt sofort, dass der Differenzpunkt $(x'_1 - x''_1, \dots, x'_m - x''_m, x'_{m+1} - x''_{m+1}, \dots)$ ebenfalls zu $\mathcal{A}^{(N)}$, also der »abgeschnittene« Punkt $(x'_1 - x''_1, \dots, x'_m - x''_m)$ zu $\mathcal{A}_m^{(N)}$ gehören wird.

2. Ferner ist klar, dass der Anfangspunkt $(0, 0, \dots, 0)$ des m -dimensionalen Raumes kein Häufungspunkt der Menge $\mathcal{A}_m^{(N)}$ sein kann, weil ja N so gross gewählt ist, dass jede der m Variablen x_1, \dots, x_m aus den N ersten Linearformen isoliert werden kann.

3. Und schliesslich ist klar, dass $\mathcal{A}_m^{(N)}$ ein echtes Gitter bildet. In der Tat, falls H den Hauptnenner der (endlich vielen) rationalen Koeffizienten r der N ersten Kongruenzen bezeichnet, wird offenbar jeder Punkt (x_1, x_2, \dots) mit einer Koordinate gleich H und allen übrigen Koordinaten gleich 0 zur Menge $\mathcal{A}^{(N)}$ gehören, so dass die Projektionsmenge $\mathcal{A}_m^{(N)}$

gewiss auf jeder der m Koordinatenachsen einen vom Anfangspunkte verschiedenen Punkt enthalten wird (nämlich einen Punkt im Abstände H vom Anfangspunkte).

Es sei nunmehr m eine beliebig gewählte feste positive ganze Zahl; wir werden untersuchen, wie das Gitter $\mathcal{A}_m^{(N)}$ ($N > m^*$) sich ändert, wenn N ins Unendliche wächst. Aus der Relation $\mathcal{A}_m^{(N)} > \mathcal{A}_m^{(N+1)}$ ersieht man sofort, dass nur die beiden folgenden Möglichkeiten bestehen:

I. Entweder ändert sich das Gitter $\mathcal{A}_m^{(N)}$ von einer gewissen Stelle an überhaupt nicht, d. h. es bleibt $\mathcal{A}_m^{(N)}$ konstant für alle $N > N_0 = N_0(m)$. Wir bezeichnen in diesem Falle das konstante Endgitter $\mathcal{A}_m^{(N)}$ ($N > N_0$) mit \mathcal{A}_m und nennen \mathcal{A}_m das m^{te} »Grenzgitter«¹.

II. Oder es wächst das Volumen eines Grundparallelopieds des Gitters $\mathcal{A}_m^{(N)}$ mit $N \rightarrow \infty$ über alle Grenzen. Wir sagen in diesem Falle, dass (für das betrachtete m) kein Grenzgitter \mathcal{A}_m existiert.

Satz 7. Für die Ganzartigkeit des (reduzierten) Systems (1) ist notwendig und hinreichend, dass bei jedem festen $m = 1, 2, \dots$ das Grenzgitter \mathcal{A}_m existiert.

Beweis. Nach dem Satze 6 handelt es sich darum zu zeigen, dass die beiden Bedingungen »es soll bei jedem m die Menge Γ_m ein echtes m -dimensionales Gitter sein« und »es soll bei jedem m ein Grenzgitter \mathcal{A}_m existieren« inhaltlich gleichbedeutend sind.

1. Es ist unmittelbar ersichtlich, dass, falls die Mengen Γ_m alle echte Gitter sind, alle Grenzgitter \mathcal{A}_m existieren müssen. In der Tat ist ja bei festem m und jedem N das

¹ Wir bemerken, dass falls die Grenzgitter \mathcal{A}_m und \mathcal{A}_{m+1} beide existieren, \mathcal{A}_m die Projektion von \mathcal{A}_{m+1} sein wird. In der Tat kann ein N so gross gewählt werden, dass $\mathcal{A}_m = \mathcal{A}_m^{(N)}$ und $\mathcal{A}_{m+1} = \mathcal{A}_{m+1}^{(N)}$ sind, und bei einem festen N wissen wir ja schon, dass $\mathcal{A}_m^{(N)}$ die Projektion von $\mathcal{A}_{m+1}^{(N)}$ ist.

Gitter Γ_m in dem Gitter $\mathcal{A}_m^{(N)}$ enthalten, und es kann somit für $N \rightarrow \infty$ das Volumen des Grundparallelepipedes von $\mathcal{A}_m^{(N)}$ nicht über alle Grenzen wachsen.

2. Etwas tiefer liegt der Nachweis, dass umgekehrt aus der Existenz sämtlicher Grenzgitter \mathcal{A}_m geschlossen werden kann, dass jedes Γ_m ein echtes Gitter ist. Wir führen diesen Nachweis dadurch, dass wir zeigen, dass \mathcal{A}_m in Γ_m enthalten ist. Es sei also (x_1, \dots, x_m) ein beliebiger Punkt von \mathcal{A}_m ; wir haben zu beweisen, dass dieser Punkt ebenfalls zu Γ_m gehört, also dass er zu einem Punkte $(x_1, \dots, x_m, x_{m+1}, \dots)$ ergänzt werden kann, welcher zu Γ gehört, d. h. welcher eine simultane Lösung der sämtlichen Nullkongruenzen (13) darstellt. Hierzu müssen wir benutzen, dass nicht nur das Grenzgitter \mathcal{A}_m , sondern auch die »höheren« Grenzgitter $\mathcal{A}_{m+1}, \mathcal{A}_{m+2}, \dots$ alle existieren. Wir bilden (durch successive Wahl) die Folge der neuen Koordinaten x_{m+1}, x_{m+2}, \dots so, dass jeder »Abschnitt« $(x_1, \dots, x_m, x_{m+1}, \dots, x_{m+p})$ zur Menge \mathcal{A}_{m+p} gehört (was möglich ist, weil, nach Note S. 35, \mathcal{A}_n die Projektion von \mathcal{A}_{n+1} ist), und behaupten, dass der durch diese Koordinaten ergänzte Punkt $(x_1, \dots, x_m, x_{m+1}, \dots)$ von der gewünschten Art ist, also eine simultane Lösung sämtlicher Nullkongruenzen darstellt, d. h. bei jedem festen N die N ersten der Kongruenzen befriedigt. In der Tat, es sei L der grösste Index eines x , welches in diesen N ersten Kongruenzen vorkommt; es genügt dann offenbar zu zeigen, dass der Punkt, welcher durch Projektion des Punktes $(x_1, x_2, \dots, x_m, x_{m+1}, \dots)$ auf den L -dimensionalen Unterraum entsteht, also der Punkt (x_1, \dots, x_L) , in $\mathcal{A}_L^{(N)}$ liegt; und dies ist gewiss der Fall, weil ja nach unserem Ergänzungsverfahren der Punkt (x_1, \dots, x_L) zu \mathcal{A}_L gehört, und \mathcal{A}_L in $\mathcal{A}_L^{(N)}$ enthalten ist.

§ 5.

Beweis des Hauptsatzes.

Hauptsatz. Für das Zusammenfallen der beiden zu einem System (1) gehörigen Punktmengen Π_1 und Π_2 ist notwendig und hinreichend, dass das System ganzartig ist (also durch eine lineare Substitution in ein neues System mit lauter ganzen Koeffizienten übergeführt werden kann).

Beweis. Dass die Bedingung hinreichend ist, liegt auf der Hand. In der Tat wissen wir ja einerseits, dass der Übergang von einem System zu einem anderen mit Hilfe einer linearen Substitution sowohl die Menge Π_1 wie auch die Menge Π_2 ungeändert lässt, und andererseits (nach Satz 1), dass für ein System mit lauter ganzen Koeffizienten die Gleichung $\Pi_1 = \Pi_2$ besteht.

Die ganze Schwierigkeit liegt darin zu beweisen, dass die Bedingung der Ganzartigkeit für das Zusammenfallen der Mengen Π_1 und Π_2 auch notwendig ist. Hierbei können wir uns (nach § 3) ohne Beschränkung der Allgemeinheit auf die Betrachtung eines reduzierten Systems (1) beschränken.

Wir nehmen an, dass das System nicht ganzartig ist, und haben zu beweisen, dass Π_1 eine echte Teilmenge von Π_2 ist, also dass ein Punkt $(\theta_1, \theta_2, \dots)$ derart existiert, dass bei jedem festen N die N ersten der Kongruenzen

$$(2) \quad r_{n,1}x_1 + r_{n,2}x_2 + \dots + r_{n,q_n}x_{q_n} \equiv \theta_n \pmod{1} \quad (n = 1, 2, \dots)$$

eine Lösung haben, aber keine simultane Lösung der sämtlichen Kongruenzen vorhanden ist. Das wesentlichste Hilfsmittel bei diesem Beweise ist der Satz 7, welcher ein Kriterium für die Ganzartigkeit (und also auch ein Kriterium für die Nicht-Ganzartigkeit) eines reduzierten Sy-

stems (1) gibt. Nach diesem Hilfsatz gibt es zu unserem (nicht ganzartigen) System (1) eine feste positive ganze Zahl m_0 , so dass kein Grenzgitter \mathcal{A}_{m_0} existiert, d. h. so dass das Volumen V_N eines Grundparalleloipeds des Gitters $\mathcal{A}_{m_0}^{(N)}$ ($N \geq m_0^*$) für $N \rightarrow \infty$ ins Unendliche wächst.

Wir bestimmen zunächst eine unendliche Folge von wachsenden positiven ganzen Zahlen $N_1, N_2, \dots, N_\nu, \dots$ und zugehörigen positiven Zahlen $\varrho_1, \varrho_2, \dots, \varrho_\nu, \dots$ durch das folgende Verfahren¹.

1°. Es sei $N_1 > m_0^*$ so gewählt, dass das Grundvolumen V_{N_1} des Gitters $\mathcal{A}_{m_0}^{(N_1)}$ grösser als das Kugelvolumen $K(1)$ ist, und somit in der Anfangskugel $\mathbf{K}(1)$ gewiss kein vollständiges Repräsentantensystem in bezug auf $\mathcal{A}_{m_0}^{(N_1)}$ enthalten ist. Zu diesem N_1 bestimmen wir die positive Zahl ϱ_1 so gross, dass jede Kugel mit dem Radius ϱ_1 (wo auch ihr Zentrum liegt) ein vollständiges Repräsentantensystem in bezug auf $\mathcal{A}_{m_0}^{(N_1)}$ enthält.

2°. Danach bestimmen wir $N_2 > N_1$ derart, dass das Grundvolumen V_{N_2} grösser als das Kugelvolumen $K(\varrho_1 + 2)$ ist, und daher die Anfangskugel $\mathbf{K}(\varrho_1 + 2)$ kein vollständiges Repräsentantensystem in bezug auf $\mathcal{A}_{m_0}^{(N_2)}$ enthält. Und zu diesem N_2 bestimmen wir die positive Zahl ϱ_2 derart,

¹ Hierbei werden wir, um uns bei den folgenden Überlegungen über die Verhältnisse im m_0 -dimensionalen Raume x_1, \dots, x_{m_0} übersichtlich ausdrücken zu können, für einige immer wieder vorkommenden Begriffe abgekürzte Bezeichnungen einführen: Statt »Volumen eines Grundparalleloipeds des Gitters $\mathcal{A}_{m_0}^{(N)}$ « wollen wir »Grundvolumen des Gitters $\mathcal{A}_{m_0}^{(N)}$ « sagen, statt » m_0 -dimensionale Kugel« einfach »Kugel«, statt »Volumen einer Kugel mit dem Radius ϱ « einfach »Kugelvolumen $K(\varrho)$ « und statt »Kugel mit dem Anfangspunkt als Zentrum und dem Radius ϱ « einfach »Anfangskugel $\mathbf{K}(\varrho)$ « oder nur » $\mathbf{K}(\varrho)$ «. Ferner werden wir mit »einem vollständigen Repräsentantensystem in bezug auf $\mathcal{A}_{m_0}^{(N)}$ « eine solche Punktmenge bezeichnen, welche aus jedem System von Punkten (x_1, \dots, x_{m_0}) , welche in bezug auf das Gitter $\mathcal{A}_{m_0}^{(N)}$ äquivalent liegen, genau einen Repräsentanten enthält.

dass jede Kugel mit dem Radius q_2 ein vollständiges Repräsentantensystem in bezug auf $\mathcal{A}_{m_0}^{(N_2)}$ enthält.

— — —

ν^0 . Nachdem $N_{\nu-1}$ und $q_{\nu-1}$ bestimmt sind, wählen wir $N_\nu > N_{\nu-1}$ derart, dass das Grundvolumen V_{N_ν} grösser als das Kugelvolumen $K(q_{\nu-1} + \nu)$ ist, also die Anfangskugel $\mathbf{K}(q_{\nu-1} + \nu)$ kein vollständiges Repräsentantensystem in bezug auf $\mathcal{A}_{m_0}^{(N_\nu)}$ enthält, und danach wählen wir die positive Zahl q_ν so, dass jede Kugel mit dem Radius q_ν ein vollständiges Repräsentantensystem in bezug auf $\mathcal{A}_{m_0}^{(N_\nu)}$ enthält.

— — —

Nach dieser Bestimmung von N_ν und q_ν ($\nu = 1, 2, \dots$) schreiten wir nunmehr zu direktem Aufsuchen eines Punktes $(\theta_1, \theta_2, \dots)$, welcher der Menge \mathcal{H}_2 aber nicht der Menge \mathcal{H}_1 angehört. Die Idee der (successiven) Bestimmung von $\theta_1, \theta_2, \dots$ ist die, dass wir versuchen dafür zu sorgen, dass im m_0 -dimensionalen Raume der Abstand des Anfangspunktes von der Projektion (x_1, \dots, x_{m_0}) derjenigen Lösung (x_1, x_2, \dots) der N ersten Kongruenzen (2), für welche dieser Abstand am kleinsten ist, mit N über alle Grenzen wächst.

1^{ter} Schritt. Wir wählen zunächst einen beliebigen Punkt $P' : (x'_1, x'_2, \dots)$ des unendlich-dimensionalen Raumes, welcher nur der Bedingung unterworfen sein soll, dass sein m_0 ^{ter} »Abschnitt« $P'_{m_0} : (x'_1, \dots, x'_{m_0})$ ein derartiger Punkt des m_0 -dimensionalen Raumes ist, dass kein mit ihm in bezug auf das Gitter $\mathcal{A}_{m_0}^{(N_1)}$ äquivalenter Punkt in der Anfangskugel $\mathbf{K}(1)$ gelegen ist. (Ein solcher Punkt existiert nach 1^o). Wir setzen $(x_1, x_2, \dots) = (x'_1, x'_2, \dots)$ in die N_1 ersten Linearformen von (1) ein. Die dadurch entstehenden Zahlen sollen unsere Zahlen $\theta_1, \dots, \theta_{N_1}$ sein. Wir bemerken, dass

die sämtlichen Lösungen (x_1, x_2, \dots) der N_1 ersten (mit den eben gewählten θ gebildeten) Kongruenzen (2) durch die Menge $P' + \mathcal{A}^{(N_1)}$ gegeben sind¹, weil $\mathcal{A}^{(N_1)}$ ja die Gesamtmenge der Lösungen der N_1 ersten Nullkongruenzen angibt. Aus der Bestimmung von P' folgt, dass in der Projektion dieser Menge $P' + \mathcal{A}^{(N_1)}$ auf den m_0 -dimensionalen Unterraum — d. h. in der Menge $P'_{m_0} + \mathcal{A}_{m_0}^{(N_1)}$, welche aus allen mit P'_{m_0} in bezug auf $\mathcal{A}_{m_0}^{(N_1)}$ äquivalenten Punkten besteht — kein Punkt enthalten ist, welcher in der Anfangskugel $\mathbf{K}(1)$ liegt.

2^{ter} Schritt. Wir wählen danach einen Punkt $P'' : (x''_1, x''_2, \dots)$ des unendlich-dimensionalen x -Raumes, welcher der obigen Menge $P' + \mathcal{A}^{(N_1)}$ angehört, und ausserdem der Bedingung genügt, dass seine Projektion $P''_{m_0} : (x''_1, \dots, x''_{m_0})$ auf den m_0 -dimensionalen Unterraum in einer Kugel mit dem Radius ϱ_1 gelegen ist, deren Zentrum $C'' : (c''_1, \dots, c''_{m_0})$ so gewählt ist, dass es keinen mit C'' in bezug auf $\mathcal{A}_{m_0}^{(N_2)}$ äquivalenten Punkt in der Anfangskugel $\mathbf{K}(\varrho_1 + 2)$ gibt (was alles nach der Bestimmung von ϱ_1 und N_2 möglich ist). Wir setzen nun $(x_1, x_2, \dots) = (x''_1, x''_2, \dots)$ in die N_2 ersten Linearformen von (1) ein, und bezeichnen die herauskommenden Werte mit $\theta_1, \dots, \theta_{N_2}$, wobei die N_1 ersten Zahlen $\theta_1, \dots, \theta_{N_1}$ mit den obigen Zahlen $\theta_1, \dots, \theta_{N_1}$ übereinstimmen, weil P'' zur Menge $P' + \mathcal{A}^{(N_1)}$ gehört. Wir betrachten die Menge sämtlicher Lösungen (x_1, x_2, \dots) der N_2 ersten (mit den gewählten θ gebildeten) Kongruenzen (2), d. h. die Menge $P'' + \mathcal{A}^{(N_2)}$, und behaupten,

¹ Unter $P + \mathcal{A}$, wo P einen Punkt und \mathcal{A} eine Punktmenge desselben Raumes bedeuten, verstehen wir die (mit \mathcal{A} kongruente) Punktmenge, welche aus der Menge \mathcal{A} entsteht, wenn zu jedem ihrer Punkte der Punkt P »addiert« wird; hierbei bedeutet »Addition« zweier Punkte (x_1, x_2, \dots) und (y_1, y_2, \dots) einfach die Bildung des Punktes $(x_1 + y_1, x_2 + y_2, \dots)$.

dass in der Projektion dieser Menge auf den m_0^{ten} Unter-
raum, d. h. in der Menge $P''_{m_0} + \mathcal{A}_{m_0}^{(N_2)}$ aller mit P''_{m_0} in be-
zug auf $\mathcal{A}_{m_0}^{(N_2)}$ äquivalenten Punkte, kein Punkt gelegen ist,
welcher der Anfangskugel $\mathbf{K}(2)$ angehört. In der Tat gibt
es in dieser Menge $P''_{m_0} + \mathcal{A}_{m_0}^{(N_2)}$ einen Punkt, nämlich P''_{m_0}
selbst, welcher von dem obigen Zentrum C'' um weniger
als ϱ_1 abweicht, und weil $\mathbf{K}(\varrho_1 + 2)$ keinen mit C'' in be-
zug auf $\mathcal{A}_{m_0}^{(N_2)}$ äquivalenten Punkt enthält, kann daher in
 $\mathbf{K}(2)$ kein mit P''_{m_0} äquivalenter Punkt (d. h. kein zu
 $P''_{m_0} + \mathcal{A}_{m_0}^{(N_2)}$ gehöriger Punkt) gelegen sein.

— — —

ν^{ter} Schritt. Wir wählen einen Punkt $P^{(\nu)}: (x_1^{(\nu)}, x_2^{(\nu)}, \dots)$
des unendlich-dimensionalen x -Raumes, welcher der
Menge $P^{(\nu-1)} + \mathcal{A}^{(N_{\nu-1})}$ angehört, und ausserdem der Be-
dingung genügt, dass sein m_0^{ter} Abschnitt $P_{m_0}^{(\nu)}: (x_1^{(\nu)}, \dots, x_{m_0}^{(\nu)})$
in einer Kugel mit dem Radius $\varrho_{\nu-1}$ liegt, deren Zentrum
 $C^{(\nu)}: (c_1^{(\nu)}, \dots, c_{m_0}^{(\nu)})$ so gewählt ist, dass kein mit $C^{(\nu)}$ in be-
zug auf $\mathcal{A}_{m_0}^{(N_{\nu})}$ äquivalenter Punkt der Anfangskugel $\mathbf{K}(\varrho_{\nu-1} + \nu)$
angehört. Dies ist alles möglich; denn nach der Bestim-
mung von N_{ν} gibt es gewiss einen Punkt $C^{(\nu)}$ der ver-
langten Art, und in die Kugel um $C^{(\nu)}$ mit dem Radius
 $\varrho_{\nu-1}$ fällt gewiss (nach der Bestimmung von $\varrho_{\nu-1}$) die Pro-
jektion eines Punktes der Menge $P^{(\nu-1)} + \mathcal{A}^{(N_{\nu-1})}$, weil ja
die Projektion $P_{m_0}^{(\nu-1)} + \mathcal{A}_{m_0}^{(N_{\nu-1})}$ dieser letzten Menge ein
ganzes System von untereinander äquivalenten Punkten in
bezug auf $\mathcal{A}_{m_0}^{(N_{\nu-1})}$ ausmacht. Wir setzen nun (x_1, x_2, \dots)
 $= (x_1^{(\nu)}, x_2^{(\nu)}, \dots)$ in die N_{ν} ersten Linearformen von (1)
ein, und bezeichnen die herauskommenden Zahlen mit
 $\theta_1, \dots, \theta_{N_{\nu}}$, wobei die $N_{\nu-1}$ ersten dieser Zahlen mit den
bei dem $(\nu-1)^{\text{ten}}$ Schritte bestimmten Zahlen $\theta_1, \dots, \theta_{N_{\nu-1}}$
übereinstimmen (weil $P^{(\nu)}$ der Menge $P^{(\nu-1)} + \mathcal{A}^{(N_{\nu-1})}$ an-

gehört). Die sämtlichen Lösungen (x_1, x_2, \dots) der N_ν ersten (mit diesen θ gebildeten) Kongruenzen sind dann durch $P^{(\nu)} + \mathcal{A}^{(N_\nu)}$ gegeben, also ihre Projektionen auf den m_0^{ten} Unterraum durch $P_{m_0}^{(\nu)} + \mathcal{A}_{m_0}^{(N_\nu)}$. In dieser letzten Menge gibt es keinen Punkt, welcher der Anfangskugel $\mathbf{K}(\nu)$ angehört, weil $P_{m_0}^{(\nu)}$ in einem Abstand $< \varrho_{\nu-1}$ vom $C^{(\nu)}$ gelegen ist, und in $\mathbf{K}(\varrho_{\nu-1} + \nu)$ kein Punkt liegt, welcher mit $C^{(\nu)}$ in bezug auf $\mathcal{A}_{m_0}^{(N_\nu)}$ äquivalent ist.

— — —

Hiermit sind wir am Ende. In der Tat erfüllt der somit bestimmte Punkt $(\theta_1, \theta_2, \dots)$ die angegebenen Bedingungen. Denn einerseits haben bei jedem N die N ersten der Kongruenzen (2) eine Lösung — weil bei jedem ν die N_ν ersten Kongruenzen eine Lösung, nämlich $P^{(\nu)}: (x_1^{(\nu)}, x_2^{(\nu)}, \dots)$ besitzen, und N_ν mit ν über alle Grenzen wächst — und andererseits gibt es gewiss keine simultane Lösung der sämtlichen Kongruenzen (2), weil jede Lösung der N_ν ersten Kongruenzen eine Projektion auf den m_0 -dimensionalen Unterraum besitzt, deren Abstand vom Anfangspunkte $\geq \nu$ ist, also für $\nu \rightarrow \infty$ beliebig gross wird.

MATHEMATISK-FYSISKE MEDDELELSER

UDGIVNE AF

DET KGL. DANSKE VIDENSKABERNES SELSKAB

4. BIND (KR. 13,20):

	Kr. Ø.
1. NIELSEN, NIELS: Recherches sur l'Équation de Fermat. 1922	5.75
2. JACOBSEN, C. & OLSEN, JOHS.: On the Stopping Power of Lithium for α -Rays. 1922.....	0.60
3. NØRLUND, N. E.: Nogle Bemærkninger angaaende Interpolation med æquidistante Argumenter. 1922	1.10
4. BRØNSTED, J. N.: The Principle of the Specific Interaction of Ions. 1921	1.15
5. PEDERSEN, P. O.: En Metode til Bestemmelse af den effektive Modstand i højfrekvente Svingningskredse. 1922.....	0.70
6. PRYTZ, K.: Millimètre étallonné par des interférences. 1922 ..	0.75
7. PEDERSEN, P. O.: On the Lichtenberg Figures. Part II. 1. The distribution of the velocity in positive and negative figures. 2. The use of Lichtenberg figures for the measurement of very short intervals of time. With two plates. 1922	2.15
8. BØGGILD, O. B.: Re-Examination of some Zeolites (Okenite, Ptilolite, etc.). 1922	1.40
9. WIEDEMANN, E. und FRANK, J.: Über die Konstruktion der Schattenlinien auf horizontalen Sonnenuhren von Tâbit ben Qurra. 1922	0.75
10. PEDERSEN, P. O.: Om elektriske Gnister. I. Gnistforsinkelse. Med 2 Tavler. 1922	3.25

5. BIND (KR. 13,10):

	Kr. Ø.
1. NIELSEN, NIELS: Recherches sur les Équations de Lagrange. 1923	3.20
2. KAMPÉ DE FÉRIET, J.: Sur une formule d'addition des Polynomes d'Hermite. 1923	0.50
3. HANSEN, H. M., TAKAMINE, T., and WERNER, SVEN: On the Effect of Magnetic and Electric Fields on the Mercury Spectrum. With two plates and figures in the text. 1923	2.25
4. NIELSEN, NIELS: Recherches sur certaines Équations de Lagrange de formes spéciales. 1923.	3.00
5. NIELSEN, NIELS: Sur le genre de certaines Équations de Lagrange. 1923.	2.25

	Kr. Ø.
6. KLOOSTERMAN, H. D.: Ein Satz über Potenzreihen unendlich vieler Variabeln mit Anwendung auf Dirichletsche Reihen. 1923.	1.00
7. NIELSEN, NIELS: Notes supplémentaires sur les Équations de Lagrange. 1923.	0.75
8. HANSEN, H. M. and WERNER, S.: The Optical Spectrum of Hafnium. 1923.	0.60
9. GJALDBÆK, J. K.: Über das Potential zwischen der 0.1 n und 3.5 n Kalomelektrode. 1924.	0.60
10. HARTMANN, JUL.: Undersøgelser over Gnisten ved en Kvægsølvstraalekommutator. 1924.	1.25
11. BJERRUM, NIELS, UNMACK, AUGUSTA und ZECHMEISTER, LÁSZLÓ: Die Dissoziationskonstante von Methylalkohol. 1924.	1.10
12. NIELSEN, JAKOB: Die Gruppe der dreidimensionalen Gittertransformationen. 1924.	1.00

6. BIND:

	Kr. Ø.
1. NIELSEN, NIELS: Sur l'opération itérative des Équations de Lagrange. 1924.	3.10
2. UREY, H. C.: On the Effect of perturbing Electric Fields on the Zeeman Effect of the Hydrogen Spectrum. 1924.	0.65
3. BØGGILD, O. B.: On the Labradorization of the Feldspars. 1924	3.00
4. PEDERSEN, P. O.: Om elektriske Gnister. II. Eksperimentelle Undersøgelser over Gnistforsinkelse og Gnistdannelse. 1924	4.30
5. JUEL, C.: Über Flächen von Maximalindex. 1924.	1.25
6. NIELSEN, NIELS: Sur une Équation de Lagrange. 1924.	1.25
7. HEVESY, G. DE: Recherches sur les propriétés du Hafnium. Avec 2 planches. 1925.	6.25
8. BOHR, HARALD: Neuer Beweis eines allgemeinen Kronecker'schen Approximationsatzes. 1924.	0.50
9. BJERRUM, NIELS and EBERT, LUDWIG: On some recent Investigations concerning Mixtures of Strong Electrolytes (Transference Numbers and Amalgam Equilibria). 1925.	0.75
10. LANDAU, EDM.: Die Ungleichungen für zweimal differentiierbare Funktionen. (Under Pressen).	

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

Mathematisk-fysiske Meddelelser. **VII**, 2.

ON BEAT-PHENOMENA
IN CYLINDRICAL TUBES EXPOSED
TO SOUND-WAVES

BY

JUL. HARTMANN AND BIRGIT TROLLE

WITH THREE PLATES



KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1925

Pris: Kr. 2,85.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskabs videnskabelige Meddelelser udkommer fra 1917 indtil videre i følgende Rækker:

Historisk-filologiske Meddelelser,
Filosofiske Meddelelser,
Mathematisk-fysiske Meddelelser,
Biologiske Meddelelser.

Prisen for de enkelte Hefter er 50 Øre pr. Ark med et Tillæg af 50 Øre for hver Tavle eller 75 Øre for hver Dobbelttavle.

Hele Bind sælges dog 25 pCt. billigere.

Selskabets Hovedkommissionær er *Andr. Fred. Høst & Søn*, Kgl. Hof-Boghandel, København.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

Mathematisk-fysiske Meddelelser. **VII**, 2.

ON BEAT-PHENOMENA
IN CYLINDRICAL TUBES EXPOSED
TO SOUND-WAVES

BY

JUL. HARTMANN AND BIRGIT TROLLE

WITH THREE PLATES



KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1925

Introduction.

In measuring the length of short sound-waves by means of Kundt-tubes it appeared that if tubes of rather great width were used, i. e. tubes with diameters greater than abt. $\frac{2}{3}$ of the wave-length, dust-figures, entirely different from the ordinary Kundt-figures, were produced. Either these latter figures quite disappeared, being replaced by dust-heaps at greater distance from each other, or, in intermediate cases, the Kundt-figures appeared periodically more or less distinctly developed, the dust forming a band of periodically varying width, furrowed crosswise by the intervals between the Kundt heaps.

A preliminary examination of these new dust-figures, the K-figures, as we have chosen to call them, showed:

- 1.—The K-figures are preferably formed at the mouth of the tube, contrary to the Kundt-figures which appear, in the case of a closed tube, most distinctly at the farther end.
- 2.—With constant wave-length the distance between the K-figures increases as the square of the diameter of the tube.
- 3.—With constant diameter of the tube the distance varies inversely as the wave-length or nearly so.

These results combined with theoretical considerations led us to the conclusion that the phenomenon must be due

to interference between waves proceeding in the same direction and not as with the ordinary Kundt-waves between waves in opposite directions. Thus in our opinion the origin of the K-figures should be a beat-phenomenon. The following investigation was carried out in order to settle the question as to the nature of the new figures.

The theory of wave-formation in cylindrical tubes.

The hydrodynamical equations may, with cylindrical coordinates be written

$$1^{\circ} \quad \varrho \left(\frac{\partial \varphi_r}{\partial r} + \frac{\varphi_r}{r} + \frac{\partial \varphi_n}{r \partial \theta} + \frac{\partial w}{\partial z} \right) + \frac{d\varrho}{dt} = 0$$

$$2^{\circ} \quad \frac{\partial P}{\partial r} + \varrho \frac{d\varphi_r}{dt} = 0$$

$$3^{\circ} \quad \frac{\partial P}{r \partial \theta} + \varrho \frac{d\varphi_n}{dt} = 0$$

$$4^{\circ} \quad \frac{\partial P}{\partial z} + \varrho \frac{dw}{dt} = 0$$

$$5^{\circ} \quad \frac{P}{P_0} = \left(\frac{\varrho}{\varrho_0} \right)^k,$$

where r , θ and z designate the coordinates, ϱ the density and P the pressure of the air, while φ_r , φ_n and w indicate the components of the velocity in the direction of the radius, a line perpendicular to the latter and in the direction of the axis of the tube. It should be borne in mind that

$$6^{\circ} \quad \frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \varphi_r \frac{\partial}{\partial r} + \varphi_n \frac{\partial}{r \partial \theta} + w \frac{\partial}{\partial z}.$$

In considering vibratory movements of the air with amplitudes so small as to allow the neglect of terms of

second order in the variations, the equations may be solved in putting:

$$7^0 \quad \varrho = \varrho_0 (1 + n e^I), \quad 8^0 \quad P = P_0 (1 + p e^I), \quad 9^0 \quad \varphi_r = \bar{\varphi}_r e^I, \\ 10^0 \quad \varphi_n = \bar{\varphi}_n e^I, \quad 11^0 \quad w = \bar{w} e^I$$

where $12^0 \quad I = i(vt + \mu\theta + \gamma z)$

$n, p, \bar{\varphi}_r, \bar{\varphi}_n$ and \bar{w} being functions of r , while ϱ_0 and P_0 denote the normal values of ϱ and P , and v indicates the cyclic frequency of the vibrations.

Introducing these expressions and neglecting terms of higher order one gets:

$$13^0 \quad \dot{\bar{\varphi}}_r + \frac{\bar{\varphi}_r}{r} + \frac{i\mu}{r} \cdot \bar{\varphi}_n + i\gamma \bar{w} + ivn = 0$$

$$14^0 \quad \bar{\varphi}_r = i \frac{b}{v} \cdot \dot{p}$$

$$15^0 \quad \bar{\varphi}_n = -\frac{\mu b}{rv} \cdot p$$

$$16^0 \quad \bar{w} = -\frac{\gamma b}{v} \cdot p$$

$$17^0 \quad n = \frac{1}{k} \cdot p$$

where $b = \frac{P_0}{\varrho_0} = \frac{c^2}{k}$, c being the velocity of sound.

If a velocity-potential

$$18^0 \quad \Phi = \bar{\Phi} \cdot e^I = \bar{\Phi} e^{i(vt + \mu\theta + \gamma z)}$$

exists we have:

$$19^0 \quad \bar{\varphi}_r = -\frac{\partial \Phi}{\partial r}, \quad 20^0 \quad \bar{\varphi}_n = -\frac{\partial \Phi}{r \partial \theta}, \quad 21^0 \quad \bar{w} = -\frac{\partial \Phi}{\partial z}$$

Finally we get from 13⁰—17⁰

$$22^0 \quad p = -\frac{iv}{b} \cdot \Phi. \quad \text{and}$$

$$23^0 \quad \ddot{\Phi} + \frac{1}{r} \dot{\Phi} + \left(\frac{v^2}{kb} - \gamma^2 - \frac{\mu^2}{r^2} \right) \bar{\Phi} = 0.$$

From the latter equation follows that $\bar{\Phi}$ is the general Besselfunction;

$$24^0 \quad \bar{\Phi} = AJ_{\mu}(hr) + BY_{\mu}(hr)$$

where

$$25^0 \quad h^2 = \frac{v^2}{c^2} - \gamma^2 = \frac{4\pi^2}{\lambda^2} - \gamma^2.$$

λ being the wave-length of a plane wave of frequency v .

Now, in order to determine which harmonic waves of frequency v there may actually appear in a cylindrical tube the boundary conditions must be taken into account. These conditions are:

- 1.— P should be finite for $r = 0$, from which follows that $B = 0$.
- 2.— P should have the same value for θ and for $\theta + 2p\pi$.
thus μ must be an integer.
- 3.— $\bar{\varphi}_r = -\frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial r} = -Ah \dot{J}_{\mu}(hr)$ should be 0 at the wall of the tube, i. e. for $r = \frac{d}{2}$, from which follows that $h \cdot \frac{d}{2}$ must be one of the roots: $q_{\mu, 1} q_{\mu, 2} q_{\mu, 3} \dots q_{\mu, n}$ in $J_{\mu}(x) = 0$.

Thus h , and therewith γ is determined by:

$$26^0 \quad h_{\mu, n}^2 = \frac{4q_{\mu, n}^2}{d^2} = \frac{4\pi^2}{\lambda^2} - \gamma_{\mu, n}^2; \quad \gamma_{\mu, n}^2 = 4 \left(\frac{\pi^2}{\lambda^2} - \frac{q_{\mu, n}^2}{d^2} \right).$$

Any wave of the type

$$27^0 \quad J_{\mu} \left(q_{\mu, n} \cdot \frac{2r}{d} \right) \cdot e^{i(vt + \mu\theta \pm \gamma_{\mu, n} \cdot z)}$$

where $\gamma_{\mu,n}^2 = 4\left(\frac{\pi^2}{\lambda^2} - \frac{q_{\mu,n}^2}{d^2}\right)$ and μ an integer may thus appear in the tube.

It being furthermore known that any possible vibratory conditions at or rather in the mouth of the tube may be represented by a series of J -functions, like those above, it is obvious that a tube exposed to harmonic sound-waves of a frequency ν , will generally be passed by the waves represented by:

$$28^0 \quad \Phi = e^{i\nu t} \sum_{\mu} \sum_{n} A_{\mu,n} J_{\mu}\left(q_{\mu,n} \cdot \frac{2r}{d}\right) \cdot e^{i(\mu\theta \pm \gamma_{\mu,n}z)}.$$

The component waves.

We now proceed to consider the component terms of the series above. The general term is:

$$\Phi = A \cdot J_{\mu}\left(q_{\mu,n} \frac{2r}{d}\right) e^{i(\nu t + \mu\theta \pm \gamma_{\mu,n}z)}.$$

$q_{\mu,n}$ being a root in $J_{\mu}(x) = 0$, μ an integer and

$$\gamma_{\mu,n} = 2\sqrt{\frac{\pi^2}{\lambda^2} - \frac{q_{\mu,n}^2}{d^2}}.$$

Obviously, if $\gamma_{\mu,n}$ is real i. e. if $\frac{d}{\lambda} > \frac{q_{\mu,n}}{\pi}$, the term represents a wave proceeding along the axis of the tube. The wave-length in the direction of the axis is determined by:

$$\gamma_{\mu,n} \cdot \lambda_{\mu,n} = 2\pi, \quad \text{i. e.} \quad \lambda_{\mu,n} = \frac{\lambda}{\sqrt{1 - \frac{\lambda^2 q_{\mu,n}^2}{\pi^2 d^2}}}$$

and the velocity in the same direction by:

$$C_{\mu,n} = \frac{c}{\sqrt{1 - \frac{\lambda^2 \cdot q_{\mu,n}^2}{\pi^2 d^2}}} > c.$$

If $\gamma_{\mu,n}$ is imaginary, i. e. $\frac{d}{\lambda} < \frac{q_{\mu,n}}{\pi}$ a singular type of motion appears which, however, will not be discussed in this paper.

The J_0 -waves. The waves corresponding to $\mu = 0$ are represented by:

$$\Phi = A \cdot J_0 \left(q_{0,n} \cdot \frac{2r}{d} \right) e^{i(vt \pm \gamma_{0,n}z)}$$

Being independent of θ , all the waves of this order are symmetrical with regard to the axis. The roots of $J_0(x) = 0$ are 0, 3.8317, 7.0156 etc.

The wave corresponding to $q_{0,1}$ is:

$$\Phi = A e^{iv \left(t \pm \frac{z}{c} \right)}$$

representing an ordinary plane wave with an amplitude independent of r and θ and with a velocity c equal to that of a free plane wave.

To $q_{0,2} = 3.8317$ corresponds

$$\Phi = A J_0 \left(3.8317 \cdot \frac{2r}{d} \right) e^{i \left(vt \pm \frac{z}{c} \sqrt{1 - \left(\frac{\lambda \cdot 3.8317}{\pi d} \right)^2} \right)}.$$

If $\frac{d}{\lambda} > \frac{3.8317}{\pi} = 1.2197$ this wave, runs down the axis with a wavelength:

$$\lambda_{0,2} = \frac{\lambda}{\sqrt{1 - \left(\frac{\lambda \cdot 3.8317}{\pi d} \right)^2}}.$$

The first root in $J_0(x) = 0$, $x = 2.4042$, being less than $q_{0,2}$, p and w alter their signs for $r = d \cdot \frac{2.4042}{2 \cdot 3.8317}$ and the cross-section is divided by this radius into 2 concentric parts for which p and w are in opposite phases. The velocity φ_r which varies as $J_0 \left(3.8317 \cdot \frac{2r}{d} \right)$ has the same direc-

tion and phase all over the cross-section. Fig. 1, Pl. I, illustrates the distribution of radial and axial velocity together with the displacements, at a given moment, over part of the tube.

Considering finally the general term

$$\Phi = A \cdot J_0 \left(q_{0,n} \cdot \frac{2r}{d} \right) \cdot e^{i(vt \pm \gamma_{0,n} z)}$$

it is obvious that, J_0 having $n-1$ roots between $r=0$ and $r=\frac{d}{2}$, the cross-section is divided into n concentric parts of which any neighbouring sections are in opposite vibratory conditions with regard to p and w . Thereby it is always assumed that $\frac{d}{\lambda} > \frac{q_{0,n}}{\pi}$. However, the greater $q_{0,n}$, the less is the chance that the said condition will be fulfilled and for a certain number n the wave becomes one of the singular waves indicated above.

The J_1 -waves. The waves corresponding to $\mu=1$ are represented by:

$$\Phi = A \cdot J_1 \left(q_{1,n} \cdot \frac{2r}{d} \right) \sin(\theta - \theta_0) e^{i(vt \pm \gamma_{1,n} z)}.$$

The roots of $J_1(x) = 0$ are: 1.8412, 5.3314... etc. The tube is now by the plane $\theta = \theta_0$ divided into two parts for which p , w and φ_r are in opposite phases, the latter vibrations having a plane of symmetry: $\theta = \theta_0 + \frac{\pi}{2}$. $J_{1,n} \left(q_{1,n} \cdot \frac{2r}{d} \right) = 0$ having $n-1$ roots $< q_{1,n}$ the cross-section is furthermore by $n-1$ circles divided into n parts of which any consecutives are of opposite phase as to p and w . Figs. 2A & B, Pl. II & III, are drawn to convey an idea of the vibratory conditions at a certain moment for the $J_1 \left(q_{1,1} \cdot \frac{2r}{d} \right)$ -wave.

The J_μ -waves. It is now quite obvious that the cross-section with the wave:

$$\Phi = A \cdot J_{\mu} \left(q_{\mu, n} \cdot \frac{2r}{d} \right) e^{i\theta_{\mu}} \cdot e^{i(vt \pm \gamma_{\mu, n} z)}$$

is divided by μ diametrical planes into 2μ parts. Passing from one part to the following the p -, w - and q_r -vibrations alter their signs. Furthermore the cross-section is divided into n zones by the $n-1$ circles corresponding to the first $n-1$ roots of

$$J_{\mu} \left(q_{\mu, n} \frac{2r}{d} \right) = 0,$$

neighbouring zones having opposite phases with regard to p and w .

The waves to be expected in a given tube.

Generally all waves, for which $\frac{d}{\lambda} > \frac{q_{\mu, n}}{\pi}$, may be expected. However, if the source of sound is equal in all directions and situated in the axis of the tube, only the J_0 -waves can develop because of the symmetry. On the other hand, if the source of sound is outside the axis, all the waves may generally be anticipated. They will, in this case, have a plane of symmetry containing the source of sound and the axis.

In view of the determination of the possible waves the roots of $J_{\mu}(x)$ are arranged according size in the following table:

Tab. I.

	$q_{\mu, n}$	$\frac{q_{\mu, n}}{\pi}$
$q_{0, 1}$	0	0
$q_{1, 1}$	1.8412	0.5861
$q_{2, 1}$	3.0542	0.9722
$q_{0, 2}$	3.8317	1.2197
$q_{3, 1}$	4.2021	1.3376
$q_{4, 1}$	5.3176	1.6926
$q_{1, 2}$	5.3314	1.6970
$q_{5, 1}$	6.4155	2.0421
$q_{2, 2}$	6.7061	2.1346
$q_{0, 3}$	7.0156	2.2330

Thus if $\frac{d}{\lambda} < 0.5861$ only the plane wave may be expected giving the ordinary Kundt-figures. If $0.586 < \frac{d}{\lambda} < 0.972$ the wave $J_1\left(q_{1,1} \cdot \frac{2r}{d}\right)$ may appear in addition to the plane wave, and if the two waves are of approximately equal intensity in the plane of symmetry of the J_1 -wave vigorous beats must develop in the said plane and cause the dust to gather where the two waves compensate each other. In the case of $0.972 < \frac{d}{\lambda} < 1.219$ there is a possibility of getting the wave $J_2\left(q_{2,1} \cdot \frac{2r}{d}\right)$ in addition to the two waves already mentioned. Beat-phenomena of fairly great complexity must then be anticipated, the phenomena depending on the ratio of intensity of the waves and of their phase-differences. If finally $1.219 < \frac{d}{\lambda} < 1.337$ the wave $J_0\left(q_{0,2} \cdot \frac{2r}{d}\right)$ is furthermore added and the beat-phenomenon will generally be very complex. However if the source of sound is adjusted in the axis and is symmetrical relative to the latter, only the plane wave and $J_0\left(q_{0,2} \cdot \frac{2r}{d}\right)$ can develop and there is a chance of obtaining simpler beat-phenomena.

Beats between two waves.

When two of the waves considered above are running down the tube, the waves having the same frequency but different wave-lengths, beats must occur. The distance between two points of reinforcement is determined by holding one more wave-length of the one wave than of the other. Thus:

$$\begin{aligned}
 K_{\mu_2, n_2}^{\mu_1, n_1} &= m \cdot \lambda_{\mu_1, n_1} = (m-1) \lambda_{\mu_2, n_2} = \frac{1}{\frac{1}{\lambda_{\mu_1, n_1}} \frac{1}{\lambda_{\mu_2, n_2}}} \\
 &= \frac{\lambda}{\sqrt{1 - \left(\frac{\lambda q_{\mu_1, n_1}}{\pi d}\right)^2} - \sqrt{1 - \left(\frac{\lambda q_{\mu_2, n_2}}{\pi d}\right)^2}} \\
 &= \frac{d^2}{\lambda \left[\left(\frac{q_{\mu_2, n_2}}{\pi}\right)^2 - \left(\frac{q_{\mu_1, n_1}}{\pi}\right)^2 \right]} \cdot \left[\sqrt{1 - \left(\frac{\lambda q_{\mu_1, n_1}}{\pi d}\right)^2} + \sqrt{1 - \left(\frac{\lambda q_{\mu_2, n_2}}{\pi d}\right)^2} \right].
 \end{aligned}$$

If the two wave-lengths are nearly equal this may be written:

$$K_{\mu_2, n_2}^{\mu_1, n_1} = \frac{2}{\left(\frac{q_{\mu_2, n_2}}{\pi}\right)^2 - \left(\frac{q_{\mu_1, n_1}}{\pi}\right)^2} \cdot \frac{d^2}{\lambda} = C \cdot \frac{d^2}{\lambda}$$

thus representing just the dependency found in the preliminary experiments. Some values for C in the formula:

$$K = C \frac{d^2}{\lambda}$$

and calculated from:

$$C = \frac{2}{\left(\frac{q_{\mu_2, n_2}}{\pi}\right)^2 - \left(\frac{q_{\mu_1, n_1}}{\pi}\right)^2}$$

are quoted in the following table:

$C_{1,1}^{0,1} = 5.824$	$C_{0,2}^{0,1} = 1.344$
$C_{2,1}^{0,1} = 2.116$	$C_{0,2}^{1,1} = 1.748$
$C_{2,1}^{1,1} = 3.324$	$C_{3,1}^{0,1} = 1.118$

However, as shown by the correct formula, C is not a real constant, it varies somewhat with the ratio $\frac{d}{\lambda}$.

Values of $C_{1,1}^{0,1}$ corresponding to beats between the

plane wave and the $J_1\left(q_{1,1}\frac{2r}{d}\right)$ -wave are tabulated in the following:

$\frac{d}{\lambda}$	$C_{1,1}^{0,1}$	$\frac{d}{\lambda}$	$C_{1,1}^{0,1}$
∞	5.824	0.833	4.983
2.00	.696	.769	.796
1.67	.636	.714	.577
1.43	.568	.667	.301
1.25	.484	.625	3.960
1.11	.386	.588	.469
1.00	.272	.586	2.912
.909	.139		

The beats corresponding to the smaller values of C are generally of inconsiderable intensity.

Final experiments.

The beat-phenomenon was originally observed in working with the air-jet generator invented by one of the authors.¹ With the same generator, by which waves of great intensity can be produced, all the final observations were made. In order to secure constant frequency of the wave, the generator must be worked with air of constant pressure. In the experiments here considered, the air was furnished from a steel bottle of abt. 20 l containing air of up to a pressure of abt. 100 atm. The pressure was reduced in two stages by means of reduction-valves, each valve opening into an air-chamber. With this arrangement the frequency could be kept almost constant for several hours.

The generator G was vertically arranged as indicated in fig. 3. The tube T was adjusted horizontally. It was fastened to a slide by means of which it could be moved in a vertical plane containing the source of sound. By this arrangement

¹ Det kgl. Danske Videnskabernes Selskabs Meddelelser I, 13. 1919 and The Phys. Rev. Vol. XX. 719. 1922.

the dust-band came in the plane of symmetry i. e. in that part of the tube where the intensest and simplest beat phenomena were to be expected. The tubes were now rather long, abt. $\frac{2}{3}$ m., both ends were open. They were of such a length that even if the farther end were closed

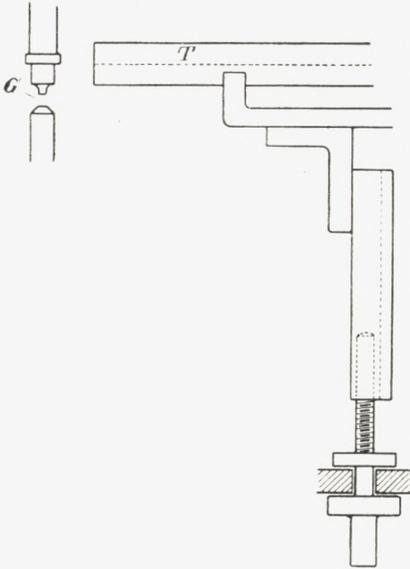


Fig. 3.

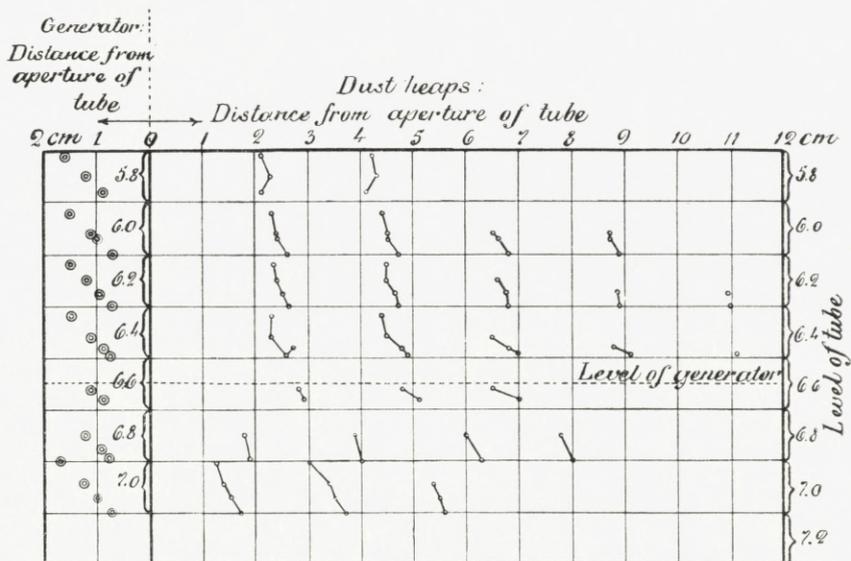
and the tubes exposed to waves of such a length that the ordinary Kundt-figures could be anticipated these latter figures did not appear. Nevertheless the number of K-figures was increased very considerably compared with the figures in the formerly used short and closed tubes. It appeared, however, that it was of small or no consequence whether or not the $\frac{2}{3}$ m. tubes were closed.

These observations made it probable that the K-figures originate in a beat-phenomenon and not in interference between waves running opposite.

The experiments were carried out with various tubes, the level of the tube being varied gradually relative to the generator as already indicated.

In order to illustrate the experiments, the observations made with a tube of diameter 0.5 cm. exposed to waves of length 0.59 cm. will now be described. With this tube $\frac{d}{\lambda} = 0.84$. From tab. 1 it is seen that in this case only the plane wave and the wave $J_1\left(q_{1,1} \frac{2r}{d}\right)$ may be expected. The K-figures were observed at various levels of the tube and

at every level with various distances of the mouth from generator. The latter distance proved, however, of small influence on the position of the K-figures relative to the tube. Also the level of the tube proved rather unimportant pro-



$\lambda_m = 0.59 \text{ cm} . \quad K_{mv} = 2.04 \text{ cm}$
 Length of tube 60 cm. Diameter of tube 0.5 cm

Fig. 4.

vided that the tube, when moved downwards, had not yet passed the level of the generator. With the tube at this level only few K-figures were observed and the figures only appeared with the tube at a short distance from the generator. When the level of the generator had been passed the figures reappeared and were now to be found nearly midway between the former positions exactly as was to be expected from the theory above. Fig. 4 shows the position of the K-figures relative to the aperture of the tube — situated in the vertical line 0—. The generator was at a level of 6.6. At every level of the tube

observations were taken for three or four distances from the generator the position of the latter being indicated in fig. 4 by circles, and the positions of the dust-heaps by dots. It should be noticed that the distribution of the wave-energy round the generator was not quite symmetrical, the energy in the upward direction being somewhat in excess.

The conditions with a tube of diameter 0.625 cm., exposed to a wave of length 0.575 cm. making $\frac{d}{\lambda}$ equal to 1.08, were quite similar to those of the former tube, although there was in this case a slight possibility of getting the wave $J_2\left(q_{2,1} \cdot \frac{2r}{d}\right)$ too.

With a tube of 0.72 cm. exposed to waves of 0.59 cm., $\frac{d}{\lambda}$ thus being 1.22, the main aspect of the figures was the same as before. Only with the tube in extreme positions relative to the level of the generator, some dust-heaps were added, undoubtedly originating from the wave $J_2\left(q_{2,1} \cdot \frac{2r}{d}\right)$.

With a tube of diameter 0.85 cm. and a wave-length 0.57 cm., thus $\frac{d}{\lambda} = 1.49$, the waves $J_0\left(q_{0,2} \cdot \frac{2r}{d}\right)$ and $J_3\left(q_{3,1} \cdot \frac{2r}{d}\right)$ might be anticipated in addition to the three waves already mentioned. In accordance herewith rather intricate dust-figures were observed. However, with the tube on a level with the generator a simple set of dust-heaps were observed corresponding to beats between the plane wave and the wave $J_0\left(q_{0,2} \cdot \frac{2r}{d}\right)$. The latter alone can develop in the case of the boundary-conditions being symmetrical relative to the axis. Beneath and above the level of the generator the plane wave and the wave $J_1\left(q_{1,1} \cdot \frac{2r}{d}\right)$ were of the highest intensity and the corresponding K-figures could always be distinguished, but in addition to the said figures several others appeared.

With a tube of 1.15 cm. exposed to waves of 0.57 cm. wave-length, making $\frac{d}{\lambda} = 2.0$, the two waves $J_4\left(q_{4,1} \cdot \frac{2r}{d}\right)$ and $J_1\left(q_{1,2} \cdot \frac{2r}{d}\right)$ were added to those already mentioned. Accordingly the picture was in general perplexingly complicated. However, here, as in the foregoing case with the tube on a level with the generator, the figure became simple, consisting of 19 dust-heaps equidistantly arranged and corresponding to beats between the plane wave and the wave $J_0\left(q_{0,2} \cdot \frac{2r}{d}\right)$ which is still the only wave beside the plane wave symmetrical relative to the axis.

In addition to the experiments here mentioned several others were carried out with the same or other tubes and with varied wave-lengths, most of them with the aim of determining C in the formula:

$$K = C \cdot \frac{d^2}{\lambda}.$$

From beats between the plane wave and $J_1\left(q_{1,1} \cdot \frac{2r}{d}\right)$ the following results were obtained:

$\frac{d}{\lambda}$	C_{obs}	C_{cal}
0.82	4.82	4.94
0.84	4.94	5.00
0.85	4.81	5.01
1.12	5.12	5.40
1.14	4.92	5.41
1.22	5.06	5.46
1.50	5.13	5.59
2.01	5.73	5.70

From beats between the plane wave and $J_0\left(q_{0,2} \cdot \frac{2r}{d}\right)$ the following results were derived:

$\frac{d}{\lambda}$	C_{obs}	C_{cal}
2.01	1.20	1.17
1.50	1.00	1.06

In spite of the waves emitted from the generator not being quite harmonic, the wave with double frequency being rather pronounced, no effect of the over-tones was observed.

The Royal Technical Highschool
Physical Laboratory II
Copenhagen.

We owe thanks to the board of the Carlsbergfund who made the above investigation possible by a subvention.



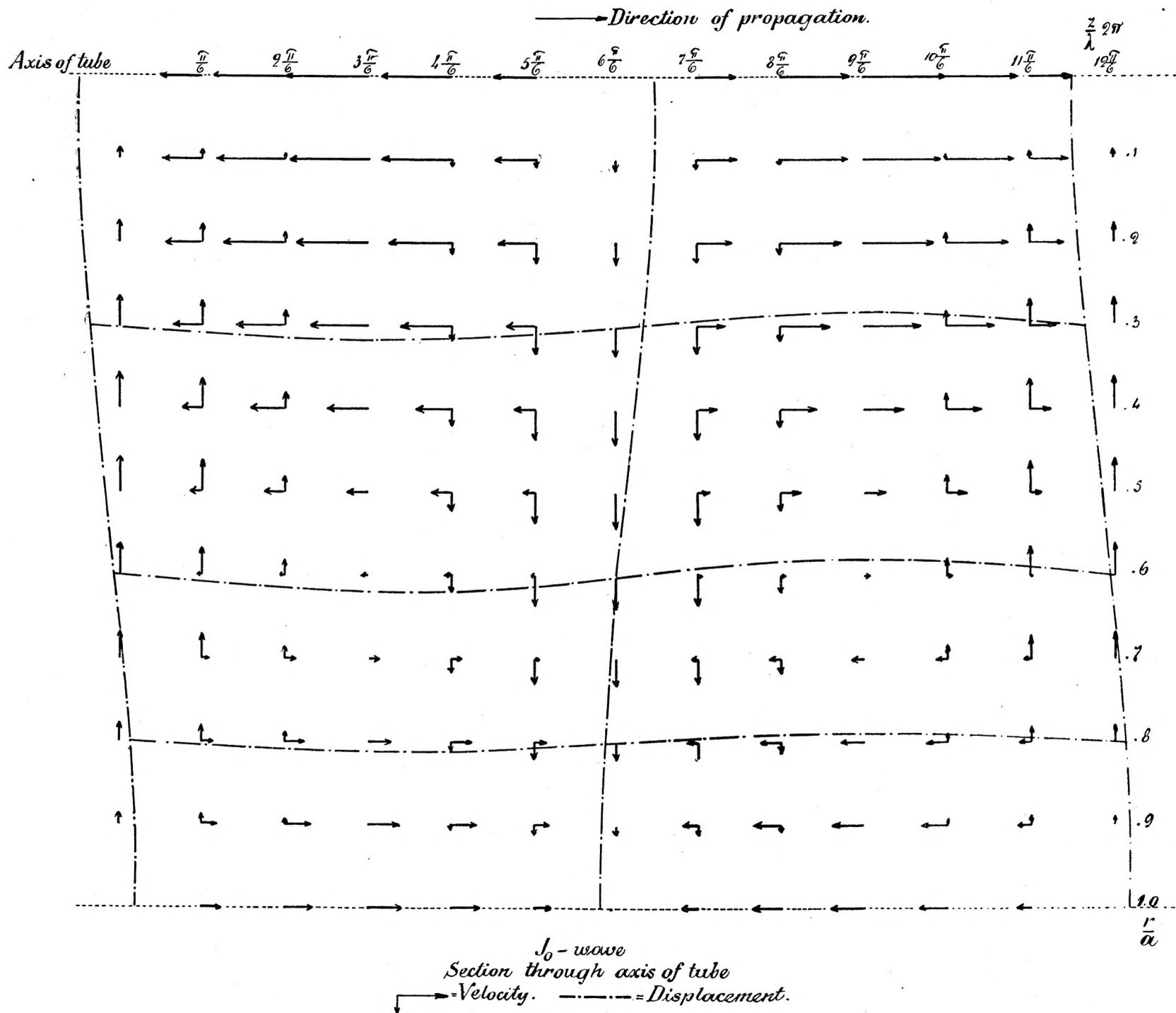


Fig. 1, $n = 2$.

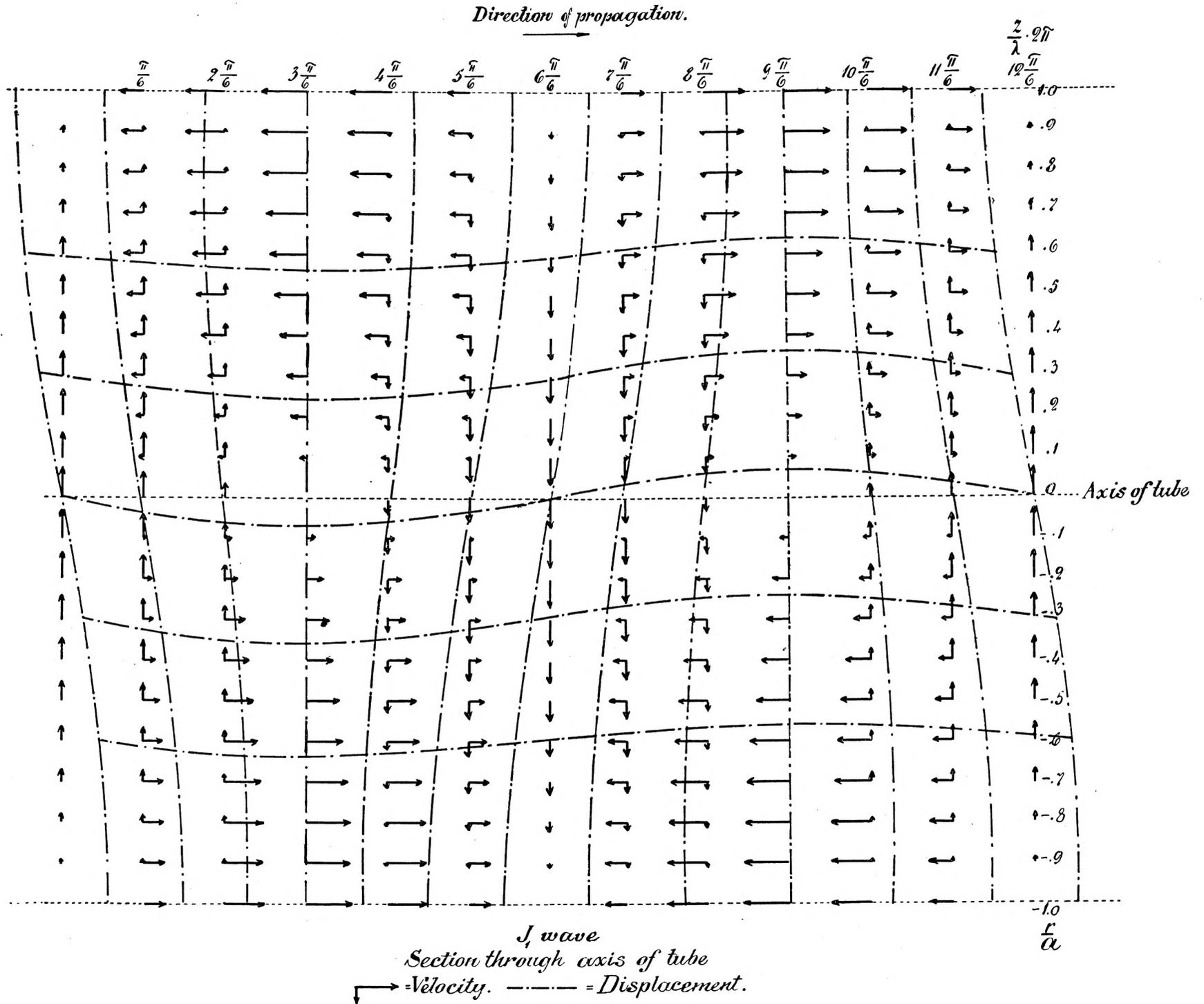
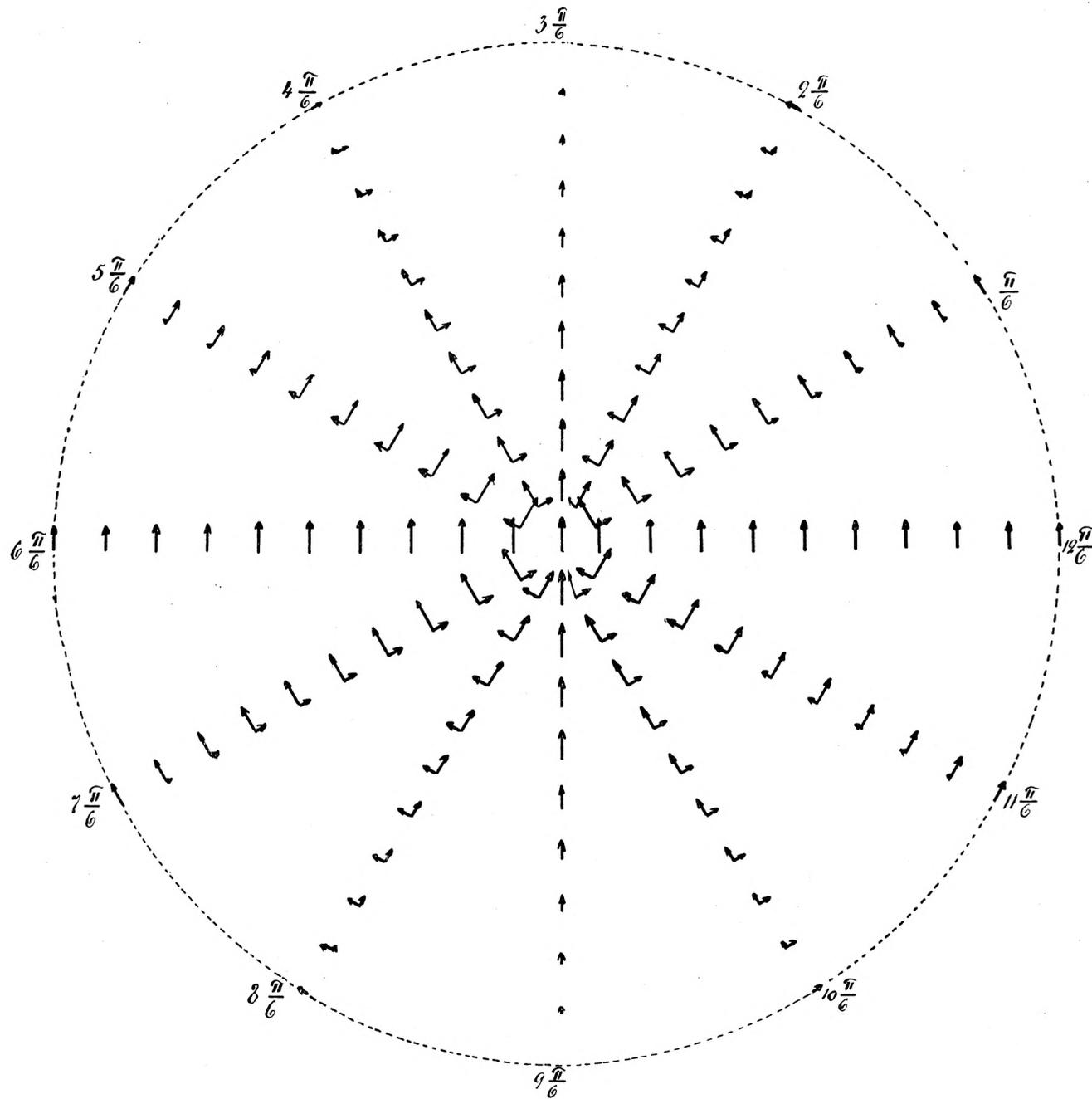


Fig. 2 A, $n = 1$.



J_1 -wave
Section perpendicular to axis.

Fig. 2B, $n = 1$.

MATHEMATISK-FYSISKE MEDDELELSER

UDGIVNE AF

DET KGL. DANSKE VIDENSKABERNES SELSKAB

4. BIND (KR. 13,20):

Kr. Ø.

- | | |
|---|------|
| 1. NIELSEN, NIELS: Recherches sur l'Équation de Fermat. 1922 | 5.75 |
| 2. JACOBSEN, C. & OLSEN, JOHS.: On the Stopping Power of Lithium for α -Rays. 1922..... | 0.60 |
| 3. NØRLUND, N. E.: Nogle Bemærkninger angaaende Interpolation med æquidistante Argumenter. 1922 | 1.10 |
| 4. BRØNSTED, J. N.: The Principle of the Specific Interaction of Ions. 1921 | 1.15 |
| 5. PEDERSEN, P. O.: En Metode til Bestemmelse af den effektive Modstand i højfrekvente Svingningskredse. 1922..... | 0.70 |
| 6. PRYTZ, K.: Millimètre étallonné par des interférences. 1922 .. | 0.75 |
| 7. PEDERSEN, P. O.: On the Lichtenberg Figures. Part II. 1. The distribution of the velocity in positive and negative figures. 2. The use of Lichtenberg figures for the measurement of very short intervals of time. With two plates. 1922 | 2.15 |
| 8. BØGGILD, O. B.: Re-Examination of some Zeolites (Okenite, Ptilolite, etc.). 1922 | 1.40 |
| 9. WIEDEMANN, E. und FRANK, J.: Über die Konstruktion der Schattenlinien auf horizontalen Sonnenuhren von Tâbit ben Qurra. 1922 | 0.75 |
| 10. PEDERSEN, P. O.: Om elektriske Gnister. I. Gnistforsinkelse. Med 2 Tavler. 1922 | 3.25 |

5. BIND (KR. 13,10):

Kr. Ø.

- | | |
|--|------|
| 1. NIELSEN, NIELS: Recherches sur les Équations de Lagrange. 1923 | 3.20 |
| 2. KAMPÉ DE FÉRIET, J.: Sur une formule d'addition des Polynomes d'Hermite. 1923 | 0.50 |
| 3. HANSEN, H. M., TAKAMINE, T., and WERNER, SVEN: On the Effect of Magnetic and Electric Fields on the Mercury Spectrum. With two plates and figures in the text. 1923 | 2.25 |
| 4. NIELSEN, NIELS: Recherches sur certaines Équations de Lagrange de formes spéciales. 1923. | 3.00 |
| 5. NIELSEN, NIELS: Sur le genre de certaines Équations de Lagrange. 1923..... | 2.25 |

	Kr. Ø.
6. KLOOSTERMAN, H. D.: Ein Satz über Potenzreihen unendlich vieler Variablen mit Anwendung auf Dirichletsche Reihen. 1923.	1.00
7. NIELSEN, NIELS: Notes supplémentaires sur les Équations de Lagrange. 1923.	0.75
8. HANSEN, H. M. and WERNER, S.: The Optical Spectrum of Hafnium. 1923.	0.60
9. GJALDBÆK, J. K.: Über das Potential zwischen der 0.1 n und 3.5 n Kalomelektrode. 1924.	0.60
10. HARTMANN, JUL.: Undersøgelser over Gnisten ved en Kvægsølvstraalekommulator. 1924.	1.25
11. BJERRUM, NIELS, UNMACK, AUGUSTA und ZECHMEISTER, LÁSZLÓ: Die Dissoziationskonstante von Methylalkohol. 1924.	1.10
12. NIELSEN, JAKOB: Die Gruppe der dreidimensionalen Gittertransformationen. 1924.	1.00

6. BIND (KR. 17,00):

	Kr. Ø.
1. NIELSEN, NIELS: Sur l'opération itérative des Équations de Lagrange. 1924.	3.10
2. UREY, H. C.: On the Effect of perturbing Electric Fields on the Zeeman Effect of the Hydrogen Spectrum. 1924.	0.65
3. BØGGILD, O. B.: On the Labradorization of the Feldspars. With one plate. 1924.	3.00
4. PEDERSEN, P. O.: Om elektriske Gnister. II. Eksperimentelle Undersøgelser over Gnistforsinkelse og Gnistdannelse. Med 7 Tavler. 1924.	4.30
5. JUEL, C.: Über Flächen von Maximalindex. 1924.	1.25
6. NIELSEN, NIELS: Sur une Équation de Lagrange. 1924.	1.25
7. HEVESY, G. DE: Recherches sur les propriétés du Hafnium. Avec 2 planches. 1925.	6.25
8. BOHR, HARALD: Neuer Beweis eines allgemeinen Kronecker'schen Approximationsatzes. 1924.	0.50
9. BJERRUM, NIELS and EBERT, LUDWIG: On some recent Investigations concerning Mixtures of Strong Electrolytes (Transference Numbers and Amalgam Equilibria). 1925.	0.75
10. LANDAU, EDM.: Die Ungleichungen für zweimal differentierbare Funktionen. 1925.	1.60

7. BIND:

1. BOHR, HARALD: Unendlich viele lineare Kongruenzen mit unendlich vielen Unbekannten. 1925.	1.40
2. HARTMANN, JUL., and TROLLE, BIRGIT: On Beat-Phenomena in cylindrical tubes exposed to sound-waves. With three plates. 1925.	2.85

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

Mathematisk-fysiske Meddelelser. **VII**, 3.

UEBER DIE INTENSITÄTEN DER
IM ELEKTRISCHEN FELD ERSCHEI-
NENDEN KOMBINATIONSLINIEN

VON

W. PAULI JR.



KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1925

Pris: Kr. 0,65.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskabs videnskabelige Meddelelser udkommer fra 1917 indtil videre i følgende Rækker:

Historisk-filologiske Meddelelser,
Filosofiske Meddelelser,
Mathematisk-fysiske Meddelelser,
Biologiske Meddelelser.

Prisen for de enkelte Hefter er 50 Øre pr. Ark med et Tillæg af 50 Øre for hver Tavle eller 75 Øre for hver Dobbelttavle.

Hele Bind sælges dog 25 pCt. billigere.

Selskabets Hovedkommissionær er *Andr. Fred. Høst & Søn*,
Kgl. Hof-Boghandel, København.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematisk-fysiske Meddelelser. **VII**, 3.

UEBER DIE INTENSITÄTEN DER
IM ELEKTRISCHEN FELD ERSCHEI-
NENDEN KOMBINATIONSLINIEN

VON

W. PAULI JR.



KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1925

§ 1. Bekanntlich kann die Auswahlregel, dass die Quantenzahl k , welche die Serienstruktur der optischen Spektren charakterisiert, (abgesehen von Übergängen, wo mehrere Elektronen gleichzeitig ihre Quantenzahlen k ändern) nur um ± 1 springen kann, durch äußere, auf das emittierende Atom wirkende Kraftfelder durchbrochen werden, wobei die sogenannten Kombinationslinien erscheinen. Dies trifft insbesondere auch zu, wenn das Atom unter dem Einfluß eines homogenen elektrischen Feldes steht, welcher Fall im Folgenden allein betrachtet werden soll. Wir werden dabei vor allem unser Augenmerk auf die relativen Intensitäten der verschiedenen, durch die Quantenzahl j charakterisierten Komplexstrukturkomponenten solcher Kombinationslinien richten sowie auf ihre Polarisierung.¹ Die letztere ist bedingt durch die bei Vorhandensein des äußeren Feldes eintretende Aufspaltung jedes ursprünglichen Spektralterms in mehrere Terme, denen verschiedene Werte der die Orientierung des ganzen

¹ Eine allgemeine Diskussion der Gesichtspunkte, die der quantentheoretischen, auf dem Korrespondenzprinzip fussenden Erklärung des Auftretens von neuen Spektrallinien in äusseren Kraftfeldern zu Grunde liegen, ist in der Abhandlung von N. BOHR (D. Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Skrifter, naturv. og mathem. Afd. 8. Række, IV. 1, vgl. besonders p. 108—110) durchgeführt. Den Anstoß zu den vorliegenden, auf weitere Einzelheiten eingehenden theoretischen Überlegungen haben die in Band V, 3, 1923 dieser Mitteilungen veröffentlichten, im Folgenden mehrfach zitierten Beobachtungen von HANSEN, TAKAMINE und WERNER gegeben.

Atoms im Felde bestimmenden Quantenzahl m entsprechen. Wegen der axialen Symmetrie des Feldes kann diese Quantenzahl sich nur um 0 oder ± 1 ändern, wobei die ersteren Sprünge zu π -, die letzteren zu σ -Komponenten Anlaß geben. Aus Gründen der thermodynamischen Stabilität müssen ferner die Werte von m , die zu einem bestimmten Zustand des ungestörten Atoms gehören, im elektrischen und im magnetischen Feld dieselben sein und sind demnach bei der Sommerfeldschen Normierung von j durch die Ungleichung $m \leq j$ bestimmt. Im Gegensatz zu den Verhältnissen in einem äußeren Magnetfeld kann jedoch im elektrischen Feld aus Symmetriegründen die Energie bei blosser Änderung des Umlaufsinnes der Elektronen im Atom, das heißt bei Vorzeichenänderung von m sich nicht ändern. Zu jedem Übergang mit einem Sprung der Quantenzahl m von einem bestimmten Wert m nach $m+1$ gibt es also auch einen Übergang mit dem Sprung dieser Quantenzahl von $-m$ nach $-(m+1)$, bei welchem Licht derselben Frequenz, aber mit umgekehrtem Sinn der zirkularen Polarisation emittiert wird. Dies hat zur Folge, daß für das zur Beobachtung gelangende, von der Gesamtheit der Atome emittierte Licht die rechts- und links zirkular polarisierten σ -Komponenten nicht getrennt werden können und daher in einem elektrischen Feld die σ -Komponenten im allgemeinen elliptisch polarisiert erscheinen. Es muss jedoch bemerkt werden, daß die volle Auflösung einer Linie in ihre den verschiedenen Werten von m im Anfangs- und Endzustand entsprechenden Stark-effekt-Komponenten bei einem nicht-wasserstoffähnlichen Spektrum bisher nur in Ausnahmefällen gelungen zu sein scheint.

Um nun unter Zugrundelegung dieser allgemeinen Klassi-

fikation der spektroskopischen Terme beim Starkeffekt über die in Rede stehenden Intensitäten der im elektrischen Feld neu erscheinenden Kombinationslinien Aussagen machen zu können, werden wir zunächst im folgenden § 2 allgemeine Folgerungen ziehen mittels Anwendung der Theorie der Periodizitätssysteme auf das bekannte, gemäß dem Korrespondenzprinzip den empirischen Auswahlregeln angepaßte Modell des Atoms. Im § 3 werden wir durch Benutzung von Resultaten über die unter der Wirkung eines periodisch veränderlichen elektrischen Feldes von einem Atom zerstreute Strahlung, die von KRAMERS und HEISENBERG¹ gewonnen wurden, zu wesentlich weitergehenden Aussagen gelangen, deren Gültigkeit nicht an eine direkte Anwendbarkeit der Theorie der Periodizitätssysteme gebunden zu sein scheint. Wenn man annimmt, daß die Formeln dieser Verfasser auch im Grenzfall einer verschwindenden Frequenz des äusseren Feldes gültig bleiben, so gelangt man nämlich zu allgemeinen Ausdrücken für die Intensität der im konstanten elektrischen Feld erscheinenden Kombinationslinien, in die nur die Frequenzen und Intensitäten der ungestörten Linien eingehen. Die hierbei auftretende Schwierigkeit, daß diese Formeln zunächst nur im Fall der Einwirkung eines elektrischen Feldes auf ein nicht entartetes Ausgangssystem Geltung haben, läßt sich durch gedankliches Hinzufügen eines Magnetfeldes parallel zum elektrischen Feld und geeignete Stabilitätsbetrachtungen umgehen.

¹ Zs. für Phys. **31**, 681, 1925. Es sei hervorgehoben, daß die hier benützten Formeln dieser Verfasser von den von ihnen zu Grunde gelegten speziellen theoretischen Vorstellungen über die ins Einzelne gehende Beschreibung der Strahlungsvorgänge in der Quantentheorie unabhängig sind, da sich diese Formeln nur auf Mittelwerte über eine große Zahl von Elementarvorgängen beziehen. Auf die mit den erwähnten Vorstellungen zusammenhängenden prinzipiellen Fragen soll an anderer Stelle näher eingegangen werden.

Als spezielles Anwendungsbeispiel werden wir die Theorie im Folgenden mit den Beobachtungen von HANSEN, TAKAMINE und WERNER über die im elektrischen Feld erscheinenden Kombinationen zweier Triplett p -Terme im Hg-Spektrum vergleichen. Dabei werden für die relativen Intensitäten der Linien eines Multiplets und ihrer Zeeman-komponenten die von KRONIG¹ sowie von SOMMERFELD und HÖNL² angegebenen Ausdrücke benutzt.

§ 2. Die Auswahlregeln für die Quantenzahlen k und j führen bekanntlich auf Grund des Korrespondenzprinzips zu dem Bild, daß das äußere Elektron eine ebene periodische Bewegung vollführt, der erstens eine gleichförmige Rotation in der Bahnebene mit einer den Sprüngen von k korrespondierenden Frequenz ω_k und zweitens eine gleichförmige Rotation dieser Bahnebene um eine invariable Symmetrieachse des Atoms mit der den Sprüngen von j korrespondierenden Frequenz ω_j überlagert ist. Sicherlich ist der Wert eines solchen Bildes für die theoretische Deutung der Spektren nur ein begrenzter; gerade bei der Abschätzung der Intensitäten der Multipletlinien und ihrer Zeemankomponenten hat sich dieses jedoch bewährt³ und kann deshalb auch in unserem Fall des Starkeffektes herangezogen werden. In diesem Paragraphen sollen aus der Anwendung der Störungstheorie nur ganz allgemeine Folgerungen gezogen werden, während die genauere Theorie im folgenden Paragraphen dargestellt wird.

Legen wir die Z -Achse in die Richtung des Feldes, die X - und Y -Achse in die Ebene senkrecht hierzu und be-

¹ Zs. für Phys. **31**, 885, 1925.

² H. HÖNL, Zs. f. Phys. **31**, 340, 1925; A. SOMMERFELD u. H. HÖNL, Berl. Ber. 1925, S. 141.

³ A. SOMMERFELD und W. HEISENBERG, Zs. für Phys. **11**, 131, 1922.

zeichnet F die Stärke des äußeren elektrischen Feldes, so ist die Störungsfunktion (potentielle Energie des äusseren Feldes) einfach gleich

$$\Omega = eFZ. \quad (1)$$

Denken wir uns hierin im Sinne der Störungstheorie für Z seinen Wert für die ungestörte Bewegung eingesetzt, so sieht man, daß in Ω im allgemeinen Partialschwingungen mit allen Frequenzen der ungestörten Bewegung auftreten werden. Wir können diese schreiben ω_k und $\omega_k \pm \omega_j$, wenn wir hier und im Folgenden die mit den uns nicht interessierenden Sprüngen der Hauptquantenzahl verknüpfte Umlauffrequenz des Elektrons und ihre Multipla fortlassen. Da jedoch keine von ω_k freien Terme in der Störungsfunktion auftreten, verschwindet der zeitliche Mittelwert von Ω , erstreckt über die ungestörte Bewegung und über Zeiten der Größenordnung $\frac{1}{\omega_k}$. Daraus kann man gemäß der Störungstheorie unmittelbar schließen: Solange die (in Schwingungszahlen gemessene) Starkeffektaufspaltung des entsprechenden Terms des Wasserstoffspektrums im betrachteten Feld (die dem Fall $\omega_k = \omega_j = 0$ entspricht), klein ist gegenüber ω_k (Fall des schwachen Feldes), kann das elektrische Feld nur eine kleine in der Feldstärke F quadratische Aufspaltung des betreffenden Termes des Serienspektrums bewirken, nicht aber eine in F lineare, da die säkulare Störung des Feldes in diesem Fall nur in einer überlagerten Präzession des ganzen Atoms um die Z -Richtung mit einer zu F^2 proportionalen Frequenz ω_m besteht. Es sei noch bemerkt, daß gemäß dem Korrespondenzprinzip an Stelle der Drehungszahl ω_k auch die Abweichung des Spektralterms vom Wasserstoffterm derselben Hauptquantenzahl als ein Maß für die Art der Wirksamkeit des Feldes herangezogen werden kann. Im Folgenden wollen wir uns durchweg

auf den Fall eines schwachen Feldes beschränken und die Intensitäten der Kombinationslinien nur mit solcher Genauigkeit berechnen, daß in den zugehörigen Schwingungsamplituden Größen von höherer als erster Ordnung in der Feldstärke vernachlässigt werden können. Offenbar bedingt dies bei bestimmter Feldstärke einen um so größeren Fehler, je grösser die Hauptquantenzahl ist, da im Grenzfall sehr grosser Hauptquantenzahl schliesslich ω_k asymptotisch verschwindet und die Aufspaltungen wasserstoffähnlich werden.

Wir wollen überdies annehmen, daß die in F quadratische Änderung der Lage des betrachteten Termes bzw. dessen Aufspaltung klein ist gegenüber dem Abstand der Terme eines bestimmten Multiplets, eine Voraussetzung, die in den Fällen, wo wir die Theorie mit den Beobachtungen vergleichen werden, stets erfüllt sein wird. Dann können die formalen Störungsmethoden für den Fall eines (abgesehen von seiner willkürlichen Orientierung im Raum) nicht entarteten Ausgangssystems angewandt werden.¹ Auch können wir uns auf die erste Approximation beschränken. Wir werden jedoch unsere Aufmerksamkeit nicht auf die zu F^2 proportionalen Aufspaltungen und Verschiebungen der Terme richten, sondern vielmehr auf die im Feld neu auftretenden Spektralserien, die solchen Kombinationen entsprechen, bei denen die früher angegebenen Kombinationsregeln für die Änderung der Quantenzahlen k und j durchbrochen sind, und insbesondere auf die charakteristischen Intensitäten und Polarisierungen ihrer Komplexstrukturkomponenten.

Gemäss dem Korrespondenzprinzip ist das Auftreten von neuen Spektralserien im Feld auf das Auftreten von neuen harmonischen Komponenten in der Bewegung des

¹ Vgl. z. B. M. BORN und W. PAULI jr., Zs. für Phys. **10**, 137, 1922.

äußeren Elektrons unter dem Einfluss des Feldes zurückzuführen. Dieses ist bekanntlich in der Tat nach der Störungstheorie zu erwarten. Nach einem allgemeinen Satz dieser Theorie treten in erster Näherung, d. h. mit Amplituden proportional zur Intensität des störenden Feldes, in der Auflösung einer bestimmten Koordinate in harmonische Komponenten Partialschwingungen mit allen Frequenzen auf, die gleich sind der Summe oder Differenz aus Frequenzen der betreffenden Koordinate bei der ungestörten Bewegung und Frequenzen, die in der Darstellung der Störungsenergie als Funktion der Zeit auftreten, wenn man in dieselbe die ungestörte Bewegung einsetzt; es ist dies analog dem Auftreten von Summen- und Differenztönen in der Akustik. Bezeichnen wir die ungestörten Koordinaten mit dem Index 0, so haben wir also infolge des einfachen linearen Ausdruckes (1) für die Störungsenergie

$$\left. \begin{array}{l} \text{Frequenzen von } Z = \text{Frequenzen von } Z_0 \\ \pm \text{Frequenzen von } Z_0 \quad (\pi\text{-Komponenten}) \end{array} \right\} (2 \text{ a})$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{Frequenzen von } X + iY = \text{Frequenzen von } X_0 + iY_0 \\ \pm \text{Frequenzen von } Z_0 \quad (\sigma\text{-Komponenten}) \end{array} \right\} (2 \text{ b})$$

(Vgl. das über die Polarisation im § 1 gesagte).

Die neuen Perioden sind daher im allgemeinen gegeben durch

$$\left. \begin{array}{l} \pm 2\omega_k \pm 0 \omega_j, \quad \pm 2\omega_k \pm \omega_j, \quad \pm 2\omega_k \pm 2\omega^j, \\ \pm 0 \omega_k \pm 0 \omega_j, \quad \pm 0 \omega_k \pm \omega_j, \quad \pm 0 \omega_k \pm 2\omega_j, \end{array} \right\} (3)$$

den Sprüngen $\Delta k = 0, \pm 2$, $\Delta j = 0, \pm 1, \pm 2$ der Quantenzahlen korrespondierend. Nicht nur kommen in erster Näherung keine harmonischen Komponenten vor, die Änderungen der Quantenzahlen um mehr als 2 Einheiten entsprechen, sondern auch keine Komponenten mit Frequenzen $\pm \omega_k \pm 2\omega_j$, die einer Änderung von k um ± 1 und

zugleich der Änderung von j um ± 2 entsprechen. Dies bedeutet, daß nach der Theorie in erster Näherung in den schon bei Abwesenheit des Feldes vorhandenen Spektralserien im elektrischen Feld keine neuen Komplexstrukturkomponenten auftreten sollen (im Gegensatz zur Wirkung von magnetischen Feldern). Diese Forderung der Theorie wird durch die Beobachtungen von HANSEN, TAKAMINE und WERNER¹ bestätigt, indem z. B. im elektrischen Feld in der Nebenserie $2p-md$ keine neuen Komplexstrukturkomponenten auftreten.

Betrachten wir nun die Polarisation der Komponenten, so können wir bereits aus der Regel, daß Sprüngen mit $\Delta m = 0$ π -Komponenten, solchen mit $\Delta m = \pm 1$ aber σ -Komponenten entsprechen, den Schluß ziehen, daß Linien, die durch Kombination zweier Terme mit $j = 0$ entstehen, (so daß die Quantenzahl m sowohl im Anfangs wie im Endzustand nur des Wertes 0 fähig ist), vollständig parallel zum Feld polarisiert sein müssen. In der Tat haben nun die Beobachtungen ergeben, daß die Kombinationen zweier p_0 -Terme² stets zu vollständig parallel polarisierten Linien Anlaß geben.³

Über das Auftreten derjenigen Starkeffektkomponenten, bei denen sowohl im Anfangs- wie im Endzustand $m = 0$ ist, können noch weitere einschränkende Regeln aufgestellt werden, ähnlich wie dies bei den betreffenden Zeemankomponenten möglich war. Unter der Annahme, daß für $m = 0$ die invariable j -Achse des Atoms senkrecht zur Feldrichtung steht, führte bekanntlich das Korrespondenzprinzip zum Resultat, daß diese Zeemankomponenten im Falle

¹ I. c. S. 27, Anm. 1.

² Wir bezeichnen nach dem neueren Gebrauch die Terme in solcher Weise, daß der Index den (nach Sommerfeld normierten) j -Wert angibt.

³ I. c. S. 32—35,

$\Delta j = 0$ fortfallen müssen. Dasselbe muß auch für die betreffenden Starkeffektcomponenten bei denjenigen Serien gelten, die schon bei Abwesenheit des Feldes auftreten. Wie wir nun zeigen wollen, führt jedoch bei den im Felde neu erscheinenden Serien ($\Delta k = 0$ und $\Delta k = \pm 2$) die analoge Anwendung des Korrespondenzprinzips auf das zu Grunde gelegte Modell zu einem etwas anderen Ergebnis.

Die Componenten mit $m = 0$ im Anfangs- und im Endzustand müssen hier (in schwachen Feldern) nicht im Falle $\Delta j = 0$ fortfallen, sondern im Falle $\Delta j = \pm 1$; falls $\Delta j = 0$ oder $\Delta j = \pm 2$ ist, können sie dagegen auftreten. Nach Voraussetzung fällt hier nämlich die Feldachse in die Ebene senkrecht zur Impulsachse des Atoms, also enthält hier in der ungestörten Bewegung Z nur die Frequenzen $\pm \omega_k \pm \omega_j$ und nicht die Frequenzen $\pm \omega_k$. Die für π -Componenten (zu denen ja auch die fraglichen Übergänge mit $m = 0$ im Anfangs- und Endzustand Anlaß geben müßten) allein maßgebende Bewegung in der Z -Richtung enthält daher nach (2 a) in unserem Spezialfall nur Schwingungen mit den Frequenzen

$$0 \omega_k \pm 0 \omega_j, \quad 0 \omega_k \pm 2 \omega_j, \quad \pm 2 \omega_k \pm 0 \omega_j, \quad \pm 2 \omega_k \pm 2 \omega_j,$$

woraus die aufgestellte Behauptung sofort folgt.

Dieses Ergebnis kann zwar nicht allgemein geprüft werden, da die volle Auflösung der den verschiedenen Werten vom m entsprechenden Liniencomponenten noch nicht gelungen ist. Im speciellen Fall von im elektrischen Feld neu erscheinenden Linien, die Kombinationen eines Termes mit $j = 0$ und eines Termes mit $j = 1$ entsprechen, ist jedoch eine Prüfung durch die Erfahrung möglich. Da die Quantenzahl m beim Term mit $j = 0$ nur den Wert 0, beim Term mit $j = 1$ nur die Werte 0 und ± 1 annehmen

kann, bestände hier nämlich offenbar die einzige Möglichkeit für eine π -Komponente ($\Delta m = 0$) darin, daß m im Anfangs- und im Endzustand den Wert 0 hat. Da hier aber $\Delta j = \pm 1$ ist, so folgt, daß bei den betrachteten Linien die π -Komponenten in schwachen Feldern verschwindende Intensität haben müssen. In der Tat sind von HANSEN, TAKAMINE und WERNER die Kombinationslinien eines p_0 und eines p_1 Termes als ausschließlich senkrecht zum Feld polarisiert gefunden worden.¹

§ 3. Wir haben bisher aus dem zugrunde gelegten Modell und der gewöhnlichen Störungstheorie nur ganz allgemeine Schlüsse gezogen. Um weitere, durch die Erfahrung prüfbare Aussagen über die Intensität der in Rede stehenden Kombinationslinien machen zu können, ist es notwendig, ihre Berechnung gegenüber den aus der ursprünglichen Fassung des Korrespondenzprinzips ableitbaren Ergebnissen wesentlich zu verschärfen, da diese einen verhältnismäßig weiten Spielraum für die Werte der Intensitäten von Spektrallinien läßt. Eine solche Verschärfung der Berechnung der Intensitäten der Kombinationslinien wird nun in der Tat ermöglicht, wenn man sich auf die neuerdings aufgestellten genaueren Formeln für die relativen Intensitäten der Multipletlinien und ihrer Zeemankomponenten² sowie vor allem auf die Resultate von KRAMERS und HEISENBERG³ über die Streuung der Strahlung durch Atome stützt. Indem diese Verfasser mittelst Ersetzen von Differentialquotienten durch Differenzenquotienten die klassischen Formeln in geeigneter Weise modifizieren,

¹ l. c. S. 32—35.

² Vgl. die Zitate in Anm.¹ und ² auf S. 6.

³ Zs. für Phys., l. c. Anm.¹ auf S. 5.

gelangen sie zu bestimmten Ausdrücken für das von Atomen unter der Einwirkung einer monochromatischen Strahlung der Frequenz ν zerstreute Licht, das im allgemeinen auch von ν verschiedene Frequenzen besitzen kann. In diese Ausdrücke gehen von den Eigenschaften des Atoms nur die Frequenzen der Spektrallinien des ungestörten Atoms und die zugehörigen spontanen Übergangswahrscheinlichkeiten ein. Gehen wir nun zum Grenzfall über, wo die Frequenz der einfallenden Strahlung verschwindet, so erhalten wir aus den Kramers-Heisenbergschen Formeln¹ die Intensität der im konstanten elektrischen Felde erscheinenden Kombinationslinien als Funktion der Intensität und Lage der ungestörten Linien. Es bedeute \mathfrak{A} einen jedem Übergang mit der Frequenz ν und der spontanen Sprungwahrscheinlichkeit A gemäss der Formel

$$A h \nu = \frac{(2 \pi \nu)^4}{3 c^3} (\mathfrak{A} \bar{\mathfrak{A}}) \quad (4)$$

zugeordneten Amplitudenvektor des elektrischen Momentes, dessen im allgemeinen komplexe Komponenten die Polarisation des hierbei ermittelten Lichtes charakterisieren und dessen konjugierten Vektor mit $\bar{\mathfrak{A}}$ bezeichnet werde; dann lässt sich das elektrische Moment, welches der Emission einer im konstanten elektrischen Feld der Feldstärke \mathfrak{E} erscheinenden, zu einem Übergang von einem Zustand P nach einem Zustand Q gehörigen neue Linie entspricht, folgendermaßen schreiben:

$$M(P, Q) = \frac{1}{2h} \sum_R \left\{ \frac{\mathfrak{A}_{RQ}(\mathfrak{E} \bar{\mathfrak{A}}_{RP})}{\nu_{RP}} + \frac{\bar{\mathfrak{A}}_{RP}(\mathfrak{E} \mathfrak{A}_{RQ})}{\nu_{RQ}} \right\} e^{2\pi i \nu_{PQ} t}. \quad (5)$$

Die Summe ist hierin zu erstrecken über alle Zustände R

¹ l. c., S. 697 u. 699, Gl. (37), (38), (39).

und es ist vom ganzen Ausdruck der reelle Teil zu nehmen; die Frequenzen ν_{RP} , ν_{RQ} und ν_{PQ} sind definiert durch

$$h\nu_{RP} = E_R - E_P, \quad h\nu_{RQ} = E_R - E_Q, \quad h\nu_{PQ} = E_P - E_Q$$

worin mit E_P , E_Q , E_R , die Energiewerte der Zustände P , Q , R bezeichnet sind. Die beiden erstgenannten Frequenzen können auch negativ werden, in welchem Fall die betreffenden Amplituden durch die konjugierten Werte zu ersetzen sind. Die verschiedenen Posten der Summe über die Zustände R sind untereinander kohärent, das heißt unterscheiden sich nicht durch willkürliche Phasenkonstanten. Terme von höherer Ordnung in \mathfrak{E} sind vernachlässigt («schwaches Feld») und es ist zunächst angenommen, daß das Ausgangssystem nicht entartet ist. Das charakteristische an diesen Formeln ist, daß das Auftreten eines Übergangs PQ im elektrischen Feld gebunden ist an die Möglichkeit vom Niveau P nach dem Niveau Q auf dem Umweg über einen drittes Niveau R zu gelangen, derart daß PR bzw. RP und QR bzw. RQ bereits bei Abwesenheit des Feldes erlaubte Übergänge sind. Jeder Weg PRQ giebt einen bestimmten Beitrag zur Linie PQ im Feld und zwar geben wegen der Nenner ν_{RP} und ν_{RQ} diejenigen Wege PRQ die größten Beiträge, bei denen der Term R besonders nahe an P oder an Q liegt. Wie wir sehen werden, hat dieser Umstand zur Folge, daß in gewissen Fällen praktisch nur die einem der Terme P und Q am meisten benachbarten Terme R berücksichtigt zu werden brauchen.

Zunächst scheinen die Formeln (5) auf unseren Fall nicht anwendbar zu sein, da hier bei Abwesenheit des äußeren Feldes wegen der willkürlichen Orientierung des Atoms im Raum das Ausgangssystem stets entartet ist. Wir können jedoch als Ausgangssystem ein Atom wählen,

das unter dem Einfluß eines schwachen Magnetfeldes steht, das zu dem sodann noch hinzukommenden elektrischen Feld parallel ist. Wenn wir P, Q, R die durch die verschiedenen Werte von m gekennzeichneten stationären Zustände durchlaufen lassen, erhalten wir so zugleich die Intensitäten der verschiedenen polarisierten Komponenten, in die jede bei Abwesenheit äußerer Felder vorhandene Spektrallinie aufgespalten wird. Wir können jedoch überdies in Analogie zum klassischen Modell in Anlehnung an HEISENBERG'S¹ Berechnung der Polarisation der Streustrahlung annehmen, daß das Magnetfeld, sobald es zum elektrischen Feld parallel ist, in erster Näherung keine Änderungen der Intensitäten der Starkeffektcomponenten bewirkt², da es den Bewegungstypus der säkularen Störung, die überlagerte gleichförmige Drehung, nicht verändert. Diese Annahme hat erstens zur Folge, daß die Regeln für die relativen Intensitäten der Zeemankomponenten einer Multipletlinie, falls diese schon bei Abwesenheit des elektrischen Feldes vorhanden ist, unmittelbar auch die Intensitäten der betreffenden Starkeffektcomponenten angeben. Zweitens ergeben dann die Formeln (5) die Intensitäten³ der verschiedenen polarisierten Komponenten der im elektrischen Feld neu erscheinenden Kombinationslinien als Funktion der Intensität der ursprünglichen Multipletlinien und ihrer

¹ Zs. für Phys. **31**, 617, 1925.

² Von der Zerlegung jeder σ -Komponente des Starkeffektes in eine rechts- und eine linkszirkulare ist dabei abgesehen. Die Intensität einer σ -Komponente im Starkeffekt wird offenbar gleich der Summe der Intensitäten der beiden entsprechenden Zeemankomponenten.

³ Es folgen zunächst nur die Übergangswahrscheinlichkeiten. Beim Schluß auf die Intensitäten ist angenommen, daß die Anzahl der Atome in den bei Anwesenheit des äußeren Feldes vorhandenen, nur durch die Werte von j und m sich unterscheidenden stationären Zuständen dieselbe ist (»natürliche Anregung«).

Zeemankomponenten. Größen von höherer Ordnung in der Feldstärke sind dabei vernachlässigt (schwaches Feld, vgl. den vorigen §). Wir bemerken noch, daß wegen des Auftretens der Produkte $(\mathcal{E}\mathcal{A}_{RP})$ und $(\mathcal{E}\mathcal{A}_{RQ})$ in (5) eine der beiden Linien RP und RQ eine π -Komponente sein muß und daher R denselben m -Wert wie einer der Zustände P und Q haben muß, damit R einen nicht verschwindenden Beitrag zur Intensität der Linie PQ geben kann.

§ 4. Als Anwendungsbeispiel für die Formel (5) sollen hier die relativen Intensitäten und Polarisationen der im elektrischen Feld erscheinenden Kombinationslinien $2p_i - np_j$ eines Tripletspektrums diskutiert werden, für die bei Hg Beobachtungen von HANSEN, TAKAMINE und WERNER vorliegen. Es liegt hier der Fall vor, daß die Terme $2p$ sehr stark von den Wasserstofftermen gleicher Hauptquantenzahl abweichen und daher auch alle mit ihnen im ungestörten Atom kombinierenden Terme (s - und d -Terme) weit von ihnen entfernt liegen. Andererseits sind die Terme np_j für $n \geq 5$ so weit wasserstoffähnlich, daß einem bestimmten dieser np_j -Terme von den mit ihnen kombinierenden s - und d -Termen jeweils einer viel näher liegt als die übrigen. (Obwohl wegen des Eindringens der s -Bahnen in das Gebiet des Atomrestes von diesen, einem np_j -Term benachbarten s - und d -Termen im allgemeinen nur der d -Term dieselbe wahre Hauptquantenzahl n haben wird wie der p -Term, seien diese Terme der Kürze halber einfach als ns und nd bezeichnet). Infolge dieser Lage der Terme können wir in (5) mit Rücksicht auf die Nenner ν_{RP} und ν_{RQ} den zweiten, auf den Endterm Q ($= 2p_i$) bezüglichen Posten fortlassen und im ersten Posten uns mit den Beiträgen

derjenigen Terme begnügen, deren effektive Quantenzahl der des Anfangsterms np_j am nächsten liegt. Es sind dies also die Triplet- und Singuletterme ns , nS , nd_j , nD oder genauer gesprochen die den verschiedenen Werten von m entsprechenden Terme, in welche diese im äußeren Feld aufgespalten werden.

Was nun die relative Größe des Beitrages der s -Terme zu denen der d -Terme betrifft, so wird diese bestimmt erstens durch das Verhältnis der Abstände der s - und der d -Terme von den betrachteten p -Termen und zweitens durch das Intensitätsverhältnis der Linien np — ns und nd — np im ungestörten Atom. Beide Umstände wirken im Sinne einer beträchtlichen Verkleinerung des Beitrages der s -Terme relativ zu denen der d -Terme, und da das genannte Intensitätsverhältnis nicht genau bekannt ist, haben wir zur vorläufigen Orientierung die d -Terme allein berücksichtigt. Neben der hier vielleicht nicht mehr sehr genau erfüllten Voraussetzung eines »schwachen« elektrischen Feldes ist der annähernde Charakter der folgenden Berechnung auch noch dadurch bedingt, daß die benutzten Werte für die relativen Intensitäten der pd -Kombinationen¹ hier vielleicht von den wirklichen Verhältnissen merklich abweichen. Diese Werte beanspruchen nämlich nur gültig zu sein bis auf Größen der Ordnung des Verhältnisses Triplet-aufspaltung durch Abweichung der Terme vom Wasserstoffterm und dieser Quotient ist in unserem Fall nicht mehr sehr klein.² Man sieht ferner, daß auch das Inten-

¹ Kronig, l. c. S. 894.

² Es entsteht deshalb hier auch die Frage, ob die zu Grunde gelegten Regeln die Übergangswahrscheinlichkeiten selbst oder die mit ihnen gemäß (4) zusammenhängenden Amplitudenquadrate des elektrischen Momentes bestimmen. Wir haben uns für die letztere Annahme entschieden und demgemäß aus den von KRONIG angegebenen, aus seinen Formeln

sitätsverhältnis der Kombinationen $p_i D$ von Einfach- und Triplettermen zu den Kombinationen $p_i d_j$ zweier Tripletterme in unser Endresultat eingeht. Da der genaue Wert dieses Intensitätsverhältnisses unbekannt ist, haben wir hierfür zunächst willkürlich angenommen, daß die Linien $p_i D$ (und ihre Zeemankomponenten) dieselbe Intensität haben wie die entsprechenden Kombinationen der p_i -Terme mit dem mittleren Tripletterm d_2 , der den gleichen j -Wert 2 wie der Singulett D -Term besitzt. Wir haben überdies die Rechnung auch unter der anderen, extremen Annahme durchgeführt, daß die Interkombinationslinien eine relativ verschwindende Intensität haben. Da es sich zeigte, daß hierbei die Reihenfolge der Intensitäten der verschiedenen Linien sowie der Grad der Übereinstimmung mit der Erfahrung ungeändert bleiben, sollen im Folgenden nur die der ersteren Annahme entsprechenden Zahlen mitgeteilt werden. Dabei sei jedoch betont, daß diesen theoretischen Zahlen keine quantitative Bedeutung zukommt und sie nur zur Orientierung über die Reihenfolge der Intensitäten der verschiedenen Linien in den beiden Polarisationsrichtungen parallel und senkrecht zum Feld dienen sollen.

Die Durchführung der numerischen Rechnung für den Fall $n = 6$ ergibt die in der folgenden Tabelle dargestellten Werte der relativen Intensitäten der Kombinationslinien $2p_i - 6p_i$ im elektrischen Feld. Die theoretischen Zahlen (die Einheit ist willkürlich) stehen über den eingeklammerten, der Tabelle auf S. 32 der zitierten Abhandlung von HANSEN, TAKAMINE und WERNER entnommenen, experimentell geschätzten Intensitätsangaben. Da die einzelnen Komponenten nicht aufgelöst werden konnten, haben wir

folgenden Zahlen die Beträge der betreffenden Amplitudenvektoren \mathfrak{A} direkt durch Ausziehen der Quadratwurzel ermittelt.

die theoretischen Intensitäten der verschiedenen gleichpolarisierten Komponenten stets addiert.

	$2p_2$		$2p_1$		$2p_0$	
	π	σ	π	σ	π	σ
$6p_0$	0,028 (—)	0,021 (—)	— (—)	0,519 $(\frac{1}{2})$	1,384 $(\frac{1}{2})$	— (—)
$6p_1$	0,972 (—)	3,617 (1)	16,211 (2)	6,663 $(\frac{1}{2})$	— (—) *	0,624 (—) *
$6p_2$	89,589 (3)	47,895 (3)	12,341 (—)	44,066 (2)	0,347 (—) *	0,260 (—) *

* schwach, Polarisation nicht beobachtet.

Wir sehen zunächst, daß die bereits im § 2 aus der direkten Anwendung der Störungstheorie auf das zu Grunde gelegte Modell gezogenen Folgerungen auch in der Formel (5) enthalten sind, was ja gemäß der Art der Herleitung dieser Formel notwendig der Fall sein muß. Darüber hinaus ergibt die Theorie im Einklang mit den Beobachtungen die Kombinationen mit $\Delta j = 2$ als die schwächsten, und zwar $2p_2 - 6p_0$ praktisch verschwindend und schwächer als $2p_0 - 6p_2$, dagegen die Kombinationen $2p_2 - 6p_2$ als die stärksten. Das Ergebnis der Beobachtungen, daß die π -Komponenten der Kombinationen (p_1, p_2) eine verschwindende Intensität haben, widerspricht den theoretischen Zahlen; ferner sollten nach diesen die σ -Komponenten der Kombination $2p_1 - 6p_1$ stärker sein als die der Kombination $2p_2 - 6p_1$, während es sich in Wahrheit umgekehrt verhält.

Die weitere Entwicklung der Theorie wird zeigen müssen, ob bei einer genaueren Berechnung der Linienintensitäten diese noch übrig bleibenden Diskrepanzen zwischen Theorie und Beobachtung werden beseitigt werden können.



MATHEMATISK-FYSISKE MEDDELELSER

UDGIVNE AF

DET KGL. DANSKE VIDENSKABERNES SELSKAB

4. BIND (KR. 13,20):

Kr. Ø.

- | | |
|---|------|
| 1. NIELSEN, NIELS: Recherches sur l'Équation de Fermat. 1922 | 5.75 |
| 2. JACOBSEN, C. & OLSEN, JOHS.: On the Stopping Power of Lithium for α -Rays. 1922..... | 0.60 |
| 3. NØRLUND, N. E.: Nogle Bemærkninger angaaende Interpolation med æquidistante Argumenter. 1922 | 1.10 |
| 4. BRØNSTED, J. N.: The Principle of the Specific Interaction of Ions. 1921 | 1.15 |
| 5. PEDERSEN, P. O.: En Metode til Bestemmelse af den effektive Modstand i højfrekvente Svingningskredse. 1922..... | 0.70 |
| 6. PRYTZ, K.: Millimètre étallonné par des interférences. 1922 .. | 0.75 |
| 7. PEDERSEN, P. O.: On the Lichtenberg Figures. Part II. 1. The distribution of the velocity in positive and negative figures. 2. The use of Lichtenberg figures for the measurement of very short intervals of time. With two plates. 1922 | 2.15 |
| 8. BØGGILD, O. B.: Re-Examination of some Zeolites (Okenite, Ptilolite, etc.). 1922 | 1.40 |
| 9. WIEDEMANN, E. und FRANK, J.: Über die Konstruktion der Schattenlinien auf horizontalen Sonnenuhren von Tâbit ben Qurra. 1922 | 0.75 |
| 10. PEDERSEN, P. O.: Om elektriske Gnister. I. Gnistforsinkelse. Med 2 Tavler. 1922 | 3.25 |

5. BIND (KR. 13,10):

Kr. Ø.

- | | |
|--|------|
| 1. NIELSEN, NIELS: Recherches sur les Équations de Lagrange. 1923 | 3.20 |
| 2. KAMPÉ DE FÉRIET, J.: Sur une formule d'addition des Polynomes d'Hermite. 1923 | 0.50 |
| 3. HANSEN, H. M., TAKAMINE, T., and WERNER, SVEN: On the Effect of Magnetic and Electric Fields on the Mercury Spectrum. With two plates and figures in the text. 1923 | 2.25 |
| 4. NIELSEN, NIELS: Recherches sur certaines Équations de Lagrange de formes spéciales. 1923. | 3.00 |
| 5. NIELSEN, NIELS: Sur le genre de certaines Équations de Lagrange. 1923..... | 2.25 |

6. KLOOSTERMAN, H. D.: Ein Satz über Potenzreihen unendlich vieler Variabeln mit Anwendung auf Dirichletsche Reihen. 1923.	Kr. Ø. 1.00
7. NIELSEN, NIELS: Notes supplémentaires sur les Équations de Lagrange. 1923.	0.75
8. HANSEN, H. M. and WERNER, S.: The Optical Spectrum of Hafnium. 1923.	0.60
9. GJALDBÆK, J. K.: Über das Potential zwischen der 0.1 n und 3.5 n Kalomelelektrode. 1924.	0.60
10. HARTMANN, JUL.: Undersøgelser over Gnisten ved en Kvægsølvstraaalekommutator. 1924.	1.25
11. BJERRUM, NIELS, UNMACK, AUGUSTA und ZECHMEISTER, LÁSZLÓ: Die Dissoziationskonstante von Methylalkohol. 1924.	1.10
12. NIELSEN, JAKOB: Die Gruppe der dreidimensionalen Gittertransformationen. 1924.	1.00

6. BIND (Kr. 17,00):

	Kr. Ø.
1. NIELSEN, NIELS: Sur l'opération itérative des Équations de Lagrange. 1924.	3.10
2. UREY, H. C.: On the Effect of perturbing Electric Fields on the Zeeman Effect of the Hydrogen Spectrum. 1924.	0.65
3. BØGGILD, O. B.: On the Labradorization of the Feldspars. With one plate. 1924.	3.00
4. PEDERSEN, P. O.: Om elektriske Gnister. II. Eksperimentelle Undersøgelser over Gnistforsinkelse og Gnistdannelse. Med 7 Tavler. 1924.	4.30
5. JUEL, C.: Über Flächen von Maximalindex. 1924.	1.25
6. NIELSEN, NIELS: Sur une Équation de Lagrange. 1924.	1.25
7. HEVESY, G. DE: Recherches sur les propriétés du Hafnium. Avec 2 planches. 1925.	6.25
8. BOHR, HARALD: Neuer Beweis eines allgemeinen Kronecker'schen Approximationsatzes. 1924.	0.50
9. BJERRUM, NIELS and EBERT, LUDWIG: On some recent Investigations concerning Mixtures of Strong Electrolytes (Transference Numbers and Amalgam Equilibria). 1925.	0.75
10. LANDAU, EDM.: Die Ungleichungen für zweimal differentierbare Funktionen. 1925.	1.60

7. BIND:

1. BOHR, HARALD: Unendlich viele lineare Kongruenzen mit unendlich vielen Unbekannten. 1925.	1.40
2. HARTMANN, JUL., and TROLLE, BIRGIT: On Beat-phenomena in Cylindrical Tubes exposed to Sound-waves. With three plates. 1925.	2.85
3. PAULI, W. jr.: Ueber die Intensitäten der im elektrischen Feld erscheinenden Kombinationslinien. 1925.	0.65

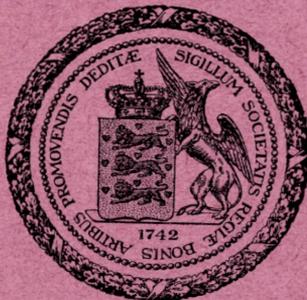
Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

Mathematisk-fysiske Meddelelser. **VII**, 4.

A THEOREM CONCERNING
SERIES OF POSITIVE TERMS, WITH
APPLICATIONS TO THE THEORY
OF FUNCTIONS

BY

G. H. HARDY AND J. E. LITTLEWOOD



KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1925

Pris: Kr. 0,90.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskabs videnskabelige Meddelelser udkommer fra 1917 indtil videre i følgende Rækker:

Historisk-filologiske Meddelelser,
Filosofiske Meddelelser,
Mathematisk-fysiske Meddelelser,
Biologiske Meddelelser.

Hele Bind af disse Rækker sælges 25 pCt. billigere end Summen af Bogladepriserne for de enkelte Hefter.

Selskabets Hovedkommissionær er *Andr. Fred. Høst & Søn*, Kgl. Hof-Boghandel, København.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

Mathematisk-fysiske Meddelelser. **VII**, 4.

A THEOREM CONCERNING
SERIES OF POSITIVE TERMS, WITH
APPLICATIONS TO THE THEORY
OF FUNCTIONS

BY

G. H. HARDY AND J. E. LITTLEWOOD



KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1925

1.

It was first proved by Koebe¹ that if

$$(1.1) \quad w = w(z) = z + a_2 z^2 + a_3 z^3 + \dots$$

is regular and schlicht for

$$(1.11) \quad r = |z| < 1,$$

that is to say if the transformation $w = w(z)$ effects a (1, 1) representation of the unit circle in the z -plane on a domain in the w -plane, then

$$(1.2) \quad |w(z)| \leq \varphi(r) \quad (0 < r < 1)$$

and

$$(1.3) \quad |a_n| \leq \alpha(n),$$

where φ and α are functions respectively of r and n alone.

It was afterwards shown by Bieberbach² that

$$(1.4) \quad |w(z)| \leq \frac{r}{(1-r)^2},$$

¹ The results (1.2) and (1.3) are included in Koebe's 'Verzerrungssatz': see P. Koebe, 'Über die Uniformisierung der algebraischen Kurven durch automorphe Funktionen mit imaginärer Substitutionsgruppe', *Göttinger Nachrichten*, 1909, 68—76 (73). For proofs see Landau's book *Darstellung und Begründung einiger neuerer Ergebnisse der Funktionentheorie*, § 27.

² L. Bieberbach, 'Zwei Sätze über das Verhalten analytischer Funktionen in der Umgebung wesentlich singulärer Stellen', *Mathematische Zeitschrift*, 2 (1918), 158—170 (161). The actual results (1.4) and (1.5) appear here for the first time, but (1.4) is, as Bieberbach points out, merely the result of combining those of two earlier memoirs, viz: L. Bieberbach, 'Über die schlichte Abbildung des Einheitskreises', *Berliner Sitzungsberichte*, 1916, 940—955, and G. Pick, 'Über den Koebeschen Verzerrungssatz', *Leipziger Berichte*, 68 (1916), 58—64.

this result being, as is shown by the example

$$(1.41) \quad w(z) = \frac{z}{(1-z)^2},$$

the best possible of its kind; and that

$$(1.5) \quad |a_n| < An^2,$$

where A is an absolute constant. Finally Littlewood¹ proved that

$$(1.6) \quad |a_n| < An,$$

which is a best possible result apart from the constant factor A .

If w is schlicht, then

$$(1.7) \quad \sum_1^{\infty} n|a_n|^2 r^{2n} \leq \left(\sum_1^{\infty} |a_n| r^n \right)^2 \quad (r < 1),$$

since the left hand side is, when multiplied by π , the area of the image of the circle $|z| \leq r$, and this cannot exceed

$$\pi \left(\text{Max}_{|z| \leq r} |w| \right)^2 \leq \pi \left(\sum_1^{\infty} |a_n| r^n \right)^2.$$

It is natural to ask whether the theorems which we have quoted are corollaries of (1.7) alone.

We cannot expect an entirely affirmative answer, since (1.7) expresses part only of the data. It will be found, however, that a great deal, and in particular the results of Koebe, is directly deducible from (1.7). Our first object is to prove this, and so to reduce to the absolute minimum the amount of genuine function theory demanded by the proof of Koebe's theorems. We are then led naturally to

¹ J. E. Littlewood, 'On inequalities in the theory of functions', *Proc. London Math. Soc.* (2), 23 (1925), 481—419 (499); see also *ibid.* v—ix (*Records* for 8 November, 1923).

developments in other directions, in particular concerning functions which assume a given value at most a given number of times.

2.

2.1. Theorem 1. Suppose that

$$b_0 = 0, \quad b_n \geq 0 \quad (n > 0),$$

that $\sum b_n r^n$ is convergent for $r < 1$, and that

$$(2.11) \quad \sum n b_n^2 r^{2n} \leq p \left(\sum b_n r^n \right)^2,$$

where $p \geq 1$, for $r < 1$. Then

$$(2.12) \quad b_n < A(p) n^{\beta(p)} \mu,$$

where

$$(2.121) \quad \mu = \text{Max}(b_1, b_2, \dots, b_{[p]}),$$

and A and β are functions of p only.

If we write (2.11) in the form

$$\sum n b_n^2 r^{2n} \leq p \sum \sum b_m b_n r^{m+n},$$

divide by r , and integrate over the range $(0, r)$, we obtain

$$\sum b_n^2 r^{2n} \leq 2p \sum \sum \frac{b_m b_n}{m+n} r^{m+n}.$$

Repeating this process $2k+1$ times, and writing

$$(2.13) \quad c_n = n^{-k} b_n r^n, \quad u(m, n) = \frac{1}{m+n} \left(\frac{4mn}{(m+n)^2} \right)^k,$$

we find

$$(2.14) \quad \begin{aligned} \sum c_n^2 &\leq 2p \sum \sum c_m c_n u(m, n) \\ &= p \sum \frac{c_n^2}{n} + 4p \sum_{n>m>0} \sum c_m c_n u(m, n). \end{aligned}$$

We now write ϱ for $[p]$, and M generally for a number of the type $A(p)\mu$. We have then, from (2.14),

$$\begin{aligned} \left(1 - \frac{p}{\varrho + 1}\right) \sum_{\varrho+1}^{\infty} c_n^2 &\leq \sum c_n^2 - p \sum_{\varrho+1}^{\infty} \frac{c_n^2}{n} \\ &\leq p \sum_1^{\varrho} \frac{c_n^2}{n} + A(p)S < M^2 + A(p)S \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (2.15) \quad \sum c_n^2 &< M^2 + \sum_{\varrho+1}^{\infty} c_n^2 < M^2 + \frac{\varrho + 1}{\varrho + 1 - p} (M^2 + A(p)S) \\ &< M^2 + A(p)S, \end{aligned}$$

where

$$(1.151) \quad S = \sum_{n > m > 0} \sum c_m c_n u(m, n).$$

But

$$(2.16) \quad 2S \leq \sum_{n > m > 0} \sum (c_m^2 + c_n^2) u(m, n) = \sum c_m^2 V_m + \sum c_n^2 W_n,$$

where

$$(2.161) \quad V_m = \sum_{m+1}^{\infty} u(m, n) < \int_m^{\infty} u(m, x) dx = \int_1^{\infty} \left(\frac{4u}{(1+u)^2}\right)^k \frac{du}{1+u},$$

$$(2.162) \quad W_n = \sum_1^{n-1} u(m, n) < \int_0^m u(y, n) dy = \int_0^1 \left(\frac{4u}{(1+u)^2}\right)^k \frac{du}{1+u},$$

and each of these integrals tends to zero when $k \rightarrow \infty$.

We have therefore

$$(2.17) \quad A(p)S < A(p)\eta(k) \sum c_n^2$$

where $\eta(k)$ is a function of k only which tends to zero when $k \rightarrow \infty$. We can choose $k = k(p)$ so that

$$(2.18) \quad A(p)\eta(k) < \frac{1}{2};$$

and we have then from (2.15), (2.17) and (2.18),

$$\begin{aligned}\sum c_n^2 &< M^2 + \frac{1}{2} \sum c_n^2, \\ c_n^2 &< \sum c_n^2 < M^2, \\ b_n r^n &< M n^k.\end{aligned}$$

This is true for all values of r less than 1. We may therefore make $r \rightarrow 1$, when we obtain (2.12), with $k(p)$ for $\beta(p)$.

2.2. If we take $b_1 = 1$, $b_n = |a_n|$, and $p = 1$, so that (2.17) reduces to (1.7), we obtain

$$|a_n| < A n^\beta, \quad |w(z)| < \frac{A}{(1-r)^\beta},$$

where the A 's and β 's (different in the two inequalities) are now absolute constants. These inequalities include Koebe's (1.2) and (1.3). More generally, if we suppose that $w(z)$ assumes no value more than p times, (2.11) holds with $b_n = |a_n|$. We thus obtain

Theorem 2. If $w(z) = \sum_1^\infty a_n z^n$ is regular for $r < 1$, and assumes no value more than p times, then

$$|a_n| < A(p) n^{\beta(p)} \mu,$$

where

$$\mu = \text{Max} (|a_1|, |a_2|, \dots, |a_p|).$$

3.

3.1. It is convenient at this point to make a digression into the theory of definite integrals.

Suppose that $a > 0$, $f(x) \geq 0$, and that the integral

$$\int_a^{\infty} f(x) e^{-\delta x} dx$$

is convergent for all positive values of δ . Then the inequality corresponding to (2.11) is

$$(3.11) \quad \int_a^{\infty} x f^2(x) e^{-2\delta x} dx \leq p \left(\int_a^{\infty} f(x) e^{-\delta x} dx \right)^2,$$

where p is now any positive number. We suppose first that (3.11) is true for every positive δ . We write $\varphi = f$ if $x \geq a$, $\varphi = 0$ if $x < a$; and (3.11) may then be written in the form

$$(3.12) \quad \int_0^{\infty} x \varphi^2(x) e^{-2\delta x} dx \leq p \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \varphi(x) \varphi(y) e^{-\delta x - \delta y} dx dy.$$

We write ζ for δ in (3.12), multiply by

$$\frac{(\zeta - \delta)^{2k}}{(2k+1)!},$$

where k is now any number greater than $-\frac{1}{2}$, and integrate with respect to ζ over the range (δ, ∞) . Observing that

$$\frac{1}{\Gamma(2k+1)} \int_{\delta}^{\infty} (\zeta - \delta)^{2k} e^{-2\zeta x} d\zeta = (2x)^{-2k-1} e^{-2\delta x},$$

and writing

$$(3.13) \quad \psi(x) = x^{-k} \varphi(x) e^{-\delta x}, \quad u(x, y) = \frac{1}{x+y} \left(\frac{4xy}{(x+y)^2} \right)^k,$$

we obtain

$$(3.14) \quad \int_0^{\infty} \psi^2(x) dx \leq 2p \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \psi(x) \psi(y) u(x, y) dx dy,$$

the inequality corresponding to (2.14).

We have now

$$\begin{aligned} & \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \psi(x) \psi(y) u(x, y) dx dy \\ &= \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \psi(x) \left(\frac{x}{y}\right)^{\frac{1}{4}} \sqrt{u(x, y)} \cdot \psi(y) \left(\frac{y}{x}\right)^{\frac{1}{4}} \sqrt{u(y, x)} dx dy \\ &\leq \frac{1}{2} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \psi^2(x) \sqrt{\frac{x}{y}} u(x, y) dx dy + \frac{1}{2} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \psi^2(y) \sqrt{\frac{y}{x}} u(y, x) dy dx \\ &= \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \psi^2(x) \sqrt{\frac{x}{y}} u(x, y) dx dy = \int_0^{\infty} \psi^2(x) P(x) dx, \end{aligned}$$

where

$$P(x) = \int_0^{\infty} \sqrt{\frac{x}{y}} u(x, y) dy = \int_0^{\infty} \left(\frac{4u}{(1+u)^2}\right)^k \frac{du}{(1+u)\sqrt{u}} = J_k$$

is independent of x . Thus (3.14) gives

$$(3.15) \quad 1 \leq 2pJ_k.$$

But, putting $u = e^{2z}$, we obtain

$$(3.16) \quad J_k = \int_{-\infty}^{\infty} (chz)^{-2k-1} dz = \sqrt{\pi} \frac{\Gamma(k + \frac{1}{2})}{\Gamma(k+1)} = O\left(\frac{1}{\sqrt{k}}\right)$$

for large values of k . Thus (3.15) involves a contradiction if k is sufficiently large, so that it is impossible that (3.11) should be true for all positive values of δ ; and the analogy between series and integrals so far fails.

3.2. There is in fact a theorem for integrals analogous to Theorem 1, but before proving this we may point out a curious corollary of the analysis of § 3.1. If $f(x)$ is any

function (real or complex) such that $f(x) = O(e^{\varepsilon x})$ for every positive ε , then the function

$$F(z) = \int_a^\infty f(x) e^{-zx} dx,$$

where $a > 0$, is regular for $R(z) > 0$, and the area of the image, for $F(z)$, of the half-plane $R(z) > \delta$ is

$$\pi \int_a^\infty x |f(x)|^2 e^{-2\delta x} dx$$

areas covered more than once being counted multiply. Suppose that $F(z)$ assumes no value more than p times in the half plane $R(z) > 0$. Then it follows, as with series, that

$$\int_a^\infty x |f(x)|^2 e^{-2\delta x} dx \leq \left(\int_a^\infty |f(x)| e^{-\delta x} dx \right)^2$$

for $\delta > 0$; and this we have seen to be impossible. Thus we obtain

Theorem 3. If $f(x) = O(e^{\varepsilon x})$ for every positive ε , then the function

$$F(z) = \int_a^\infty f(x) e^{-zx} dx \quad (a > 0)$$

cannot be schlicht, or assume no value more than p times, in the half plane $R(z) > 0$.

It is essential here that a be positive. The consideration of a simple example will help to elucidate the result. Suppose that

$$a = 1, \quad f(x) = 1 \quad (x \geq 1), \quad F(z) = \frac{e^{-z}}{z}.$$

Then the equation

$$e^{-z} = \gamma z$$

must have, for appropriate values of γ , more than any assigned number p of zeros in the positive half plane; and

it is easy to verify that this is so. Suppose for example that γ is positive and small. There is then one root which is large and positive, and an infinity of complex roots. These roots lie on a curve, symmetrical about the real axis, which crosses the imaginary axis at a considerable distance, and proceeds to infinity in the negative half plane, in a direction which approximates to parallelism with the imaginary axis. The number of roots in the positive half plane is finite for every γ , but tends to infinity when $\gamma \rightarrow 0$.¹

The function

$$\int_0^{\infty} e^{-zx} dx = \frac{1}{z},$$

on the other hand, is schlicht in $R(z) > 0$.

3.2. In § 3.1 we supposed that (3.11) was true for every positive δ . We shall now assume less, viz., that

$$(3.21) \quad \int_a^{\infty} x f^2(x) e^{-2\delta x} dx < (p + \varepsilon) \left(\int_a^{\infty} f(x) e^{-\delta x} dx \right)^2$$

for every positive ε and sufficiently small values of δ , that is to say for

$$(2.211) \quad 0 < \delta \leq \delta_0(\varepsilon);$$

or, in other words, that

$$(3.22) \quad \overline{\lim}_{\delta \rightarrow 0} \left(\int_a^{\infty} x f^2(x) e^{-\delta x} dx \left/ \left(\int_a^{\infty} f(x) e^{-\delta x} dx \right)^2 \right) \leq p.$$

¹ For accurate information about the zeros of this and more general transcendental equations of similar type, see G. H. Hardy, 'The asymptotic solution of certain transcendental equations', *Quarterly Journal of Mathematics*, 35 (1904), 261-282; and E. Schwengeler, 'Geometrisches über die Verteilung der Nullstellen spezieller ganzer Funktionen', *Dissertation*, Zürich, 1925.

In this case we can deduce a conclusion analogous to that of Theorem 1.

If the integral

$$(3.23) \quad \int_a^\infty f(x) dx$$

is convergent then

$$(3.24) \quad \int_a^\infty x f^2(x) dx$$

is convergent, by (3.21). Suppose next that (3.23) is divergent. We may integrate (3.21) or (3.22) over the range (δ, ∞) , any number $2k+1$ of times, and assert the resultant inequality in the same sense as the original inequality, *i. e.* for sufficiently small values of δ , provided that the integral which then appears on the right hand side of the inequality tends to infinity when $\delta \rightarrow 0^1$, or, *a fortiori*, provided that the integral

$$(3.25) \quad \int_0^\infty x^{-2k} f^2(x) dx$$

is divergent. More generally we may, under the same condition, operate on (3.21) as we operated on (3.11) in § 3.1. We thus obtain the analogue of (3.14), viz.,

¹ From

$$\overline{\lim}_{\delta \rightarrow 0} \frac{g(\delta)}{h(\delta)} \leq p,$$

where g and h are positive, we can deduce

$$\overline{\lim}_{\delta \rightarrow 0} \left(\int_\delta^\infty g(\zeta) d\zeta / \int_\delta^\infty h(\zeta) d\zeta \right) \leq p,$$

provided

$$\int_\delta^\infty h(\zeta) d\zeta \rightarrow \infty$$

when $\delta \rightarrow 0$.

$$\int_0^{\infty} \psi^2(x) dx < 2(p + \varepsilon) \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \psi(x) \psi(y) u(x, y) dx dy$$

for $0 < \delta \leq \delta_k(\varepsilon)$. From this we obtain

$$1 < 2(p + \varepsilon) J_k,$$

as in § 3.1. The equation

$$(3.26) \quad 2p\sqrt{\pi} \frac{\Gamma\left(k + \frac{1}{2}\right)}{\Gamma(k + 1)} = 1$$

has just one real root $k = k_p$ greater than $-\frac{1}{2}$, and large when p is large, and, if $k > k_p$, we obtain a contradiction. We thus obtain

Theorem 4. If $a > 0$, $f(x) \geq 0$, the integral (3.23) is divergent, and the inequality (3.22) is satisfied, then the integral

$$(3.27) \quad \int_a^{\infty} (x^{-k} f(x))^2 dx$$

is convergent for all values of k greater than k_p , the root, greater than $-\frac{1}{2}$, of the equation (3.25).

The theorem is true, but trivial, when the integral (3.23) is convergent, since (3.22) then involves the convergence of (3.24), and $k_p > -\frac{1}{2}$.

3.3. It is interesting to observe that the result of Theorem 4 is, in certain senses, the best possible obtainable.

In the first place, it is plainly not possible to deduce from the hypotheses a conclusion of the type

$$f(x) = O(x^l);$$

for the truth of (3.22) would not be affected by adding to f any function g such that the integrals

$$\int_a^\infty x g^2(x) dx, \quad \int_a^\infty g(x) dx$$

are convergent, and this function might have, for appropriate sequences of values of x , any order of magnitude we please.

A more important point is that, in Theorem 4, the number k_p cannot be replaced by any smaller number.

To prove this, suppose that $f = x^{k-\frac{1}{2}}$. Then

$$\int_a^\infty f(x) e^{-\delta x} dx \sim \int_0^\infty x^{k-\frac{1}{2}} e^{-\delta x} dx = \Gamma\left(k + \frac{1}{2}\right) \delta^{-k-\frac{1}{2}},$$

$$\int_a^\infty x f^2(x) e^{-2\delta x} dx \sim \int_0^\infty x^{2k} e^{-2\delta x} dx = \Gamma(2k+1) (2\delta)^{-2k-1},$$

when $\delta \rightarrow 0$, and (3.22) is satisfied if

$$2^{-2k-1} \Gamma(2k+1) \leq p \Gamma^2\left(k + \frac{1}{2}\right),$$

or

$$2p\sqrt{\pi} \frac{\Gamma\left(k + \frac{1}{2}\right)}{\Gamma(k+1)} \geq 1, \quad k \leq k_p.$$

But the integral (3.26) is divergent.

4.

4.1. There is a theorem for series which corresponds exactly to Theorem 4, viz.,

Theorem 5. If $b_n \geq 0$, $\sum b_n$ is divergent, $\sum b_n r^n$ is convergent for $r < 1$, and

$$(4.11) \quad \overline{\lim}_{r \rightarrow 1} \left(\sum n b_n^2 r^{2n} / (\sum b_n r^n)^2 \right) \leq p,$$

where $p > 0$, then

$$(4.12) \quad \sum (n^{-k} b_n)^2$$

is convergent for $k > k_p$. In this proposition, the number k_p cannot be replaced by any smaller number,

We need only sketch the proof, which follows generally the lines of that of Theorem 4. We prove, substantially as in § 3.2, that, if (4.12) is divergent, and c_n and $u(m, n)$ are defined as in (2.13), then

$$\sum c_n^2 < 2(p + \epsilon) \sum \sum c_m c_n u(m, n)$$

for $r_k(\epsilon) \leq r < 1$. We have now

$$\begin{aligned} & \sum \sum c_m c_n u(m, n) \\ &= \sum \sum c_m \left(\frac{m}{n}\right)^{\frac{1}{4}} \sqrt{u(m, n)} \cdot c_n \left(\frac{n}{m}\right)^{\frac{1}{4}} \sqrt{u(n, m)} \\ &\leq \frac{1}{2} \sum \sum c_m^2 \sqrt{\frac{m}{n}} u(m, n) + \frac{1}{2} \sum \sum c_m^2 \sqrt{\frac{n}{m}} u(n, m) \\ &= \sum \sum c_m^2 \sqrt{\frac{m}{n}} u(m, n) = \sum c_m^2 P_m, \end{aligned}$$

where

$$P_m = \sum_{n=1}^{\infty} \sqrt{\frac{m}{n}} u(m, n) = \sum_{n=1}^{\infty} u\left(1, \frac{n}{m}\right) \sqrt{\frac{m}{n}} \frac{1}{m};$$

and so

$$(4.13) \quad \sum_{n=1}^{\infty} (1 - 2(p + \varepsilon) P_m) c_m^2 \leq 0.$$

Now when $m \rightarrow \infty$,

$$P_m \rightarrow \int_0^{\infty} u(1, y) \frac{dy}{\sqrt{y}} = J_k = \sqrt{\pi} \frac{\Gamma(k + \frac{1}{2})}{\Gamma(k + 1)} < \frac{1}{2p}$$

if $k > k_p$; and then

$$(4.14) \quad 1 - 2(p + \varepsilon) P_m > \eta > 0$$

for sufficiently large values of m . This contradicts (4.13) if (4.12) is divergent.

That k_p is the smallest number which can occur in Theorem 5 may be shown by what is substantially the example of § 3.3.

5.

5.1. Our original proof of our principal theorem (Theorem 1) has undergone a series of simplifications since the theorem was discovered, in which we have been assisted by the observations of friends to whom we had communicated it. In particular Prof. E. Landau sent us, in a letter dated 3 Feb. 1925, a proof of the theorem, for $p = 1$, which is considerably simpler than any which we then possessed, and is in principle the same as that of § 2. He also remarked that one of the essential improvements in the proof had been suggested to him by Prof. I. Schur. Finally we should add that Theorem 5 was pointed out to us by Prof. G. Pólya, to whom we had communicated Theorem 4, and that we have improved our proof of the latter theorem by assimilating it to Pólya's proof of the former, which is that which we give in § 4.

MATHEMATISK-FYSISKE MEDDELELSER

UDGIVNE AF

DET KGL. DANSKE VIDENSKABERNES SELSKAB

4. BIND (KR. 13,20):

	Kr. Ø.
1. NIELSEN, NIELS: Recherches sur l'Équation de Fermat. 1922	5.75
2. JACOBSEN, C. & OLSEN, JOHS.: On the Stopping Power of Lithium for α -Rays. 1922.....	0.60
3. NØRLUND, N. E.: Nogle Bemærkninger angaaende Interpolation med æquidistante Argumenter. 1922	1.10
4. BRØNSTED, J. N.: The Principle of the Specific Interaction of Ions. 1921	1.15
5. PEDERSEN, P. O.: En Metode til Bestemmelse af den effektive Modstand i højfrekvente Svingningskredse. 1922.....	0.70
6. PRYTZ, K.: Millimètre étallonné par des interférences. 1922 ..	0.75
7. PEDERSEN, P. O.: On the Lichtenberg Figures. Part II. 1. The distribution of the velocity in positive and negative figures. 2. The use of Lichtenberg figures for the measurement of very short intervals of time. With two plates. 1922	2.15
8. BØGGILD, O. B.: Re-Examination of some Zeolites (Okenite, Ptilolite, etc.). 1922	1.40
9. WIEDEMANN, E. und FRANK, J.: Über die Konstruktion der Schattenslinien auf horizontalen Sonnenuhren von Tâbit ben Qurra. 1922	0.75
10. PEDERSEN, P. O.: Om elektriske Gnister. I. Gnistforsinkelse. Med 2 Tavler. 1922	3.25

5. BIND (KR. 13,10):

1. NIELSEN, NIELS: Recherches sur les Équations de Lagrange. 1923	3.20
2. KAMPÉ DE FÉRIET, J.: Sur une formule d'addition des Polynomes d'Hermite. 1923	0.50
3. HANSEN, H. M., TAKAMINE, T., and WERNER, SVEN: On the Effect of Magnetic and Electric Fields on the Mercury Spectrum. With two plates and figures in the text. 1923	2.25
4. NIELSEN, NIELS: Recherches sur certaines Équations de Lagrange de formes spéciales. 1923.....	3.00
5. NIELSEN, NIELS: Sur le genre de certaines Équations de Lagrange. 1923.....	2.25
6. KLOOSTERMAN, H. D.: Ein Satz über Potenzreihen unendlich vieler Variablen mit Anwendung auf Dirichletsche Reihen. 1923.....	1.00
7. NIELSEN, NIELS: Notes supplémentaires sur les Équations de Lagrange. 1923.....	0.75

8. HANSEN, H. M. and WERNER, S.: The Optical Spectrum of Hafnium. 1923.	Kr. Ø. 0.60
9. GJALDBÆK, J. K.: Über das Potential zwischen der 0.1 n und 3.5 n Kalomelelektrode. 1924.	0.60
10. HARTMANN, JUL.: Undersøgelser over Gnisten ved en Kvægsølvstraalekommutator. 1924.	1.25
11. BJERRUM, NIELS, UNMACK, AUGUSTA und ZECHMEISTER, LÁSZLÓ: Die Dissoziationskonstante von Methylalkohol. 1924.	1.10
12. NIELSEN, JAKOB: Die Gruppe der dreidimensionalen Gittertransformationen. 1924.	1.00

6. BIND (KR. 17,00):

1. NIELSEN, NIELS: Sur l'opération itérative des Équations de Lagrange. 1924.	3.10
2. UREY, H. C.: On the Effect of perturbing Electric Fields on the Zeeman Effect of the Hydrogen Spectrum. 1924.	0.65
3. BØGGILD, O. B.: On the Labradorization of the Feldspars. With one plate. 1924.	3.00
4. PEDERSEN, P. O.: Om elektriske Gnister. II. Eksperimentelle Undersøgelser over Gnistforsinkelse og Gnistdannelse. Med 7 Tavler. 1924.	4.30
5. JUEL, C.: Über Flächen von Maximalindex. 1924.	1.25
6. NIELSEN, NIELS: Sur une Équation de Lagrange. 1924.	1.25
7. HEVESY, G. DE: Recherches sur les propriétés du Hafnium. Avec 2 planches. 1925.	6.25
8. BOHR, HARALD: Neuer Beweis eines allgemeinen Kronecker'schen Approximationssatzes. 1924.	0.50
9. BJERRUM, NIELS and EBERT, LUDWIG: On some recent Investigations concerning Mixtures of Strong Electrolytes (Transference Numbers and Amalgam Equilibria). 1925.	0.75
10. LANDAU, EDM.: Die Ungleichungen für zweimal differentiierbare Funktionen. 1925.	1.60

7. BIND:

1. BOHR, HARALD: Unendlich viele lineare Kongruenzen mit unendlich vielen Unbekannten. 1925.	1.40
2. HARTMANN, JUL., and TROLLE, BIRGIT: On Beat-phenomena in Cylindrical Tubes exposed to Sound-waves. With three plates. 1925.	2.85
3. PAULI, W. jr.: Ueber die Intensitäten der im elektrischen Feld erscheinenden Kombinationslinien. 1925.	0.65
4. HARDY, G. H. and LITTLEWOOD, J. E.: A theorem concerning series of positive terms, with applications to the theory of functions. 1925.	0.90

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematisk-fysiske Meddelelser. **VII**, 5.

ON A GENERALIZATION OF
NÖRLUND'S POLYNOMIALS

BY

J. F. STEFFENSEN



KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1926

Pris: Kr. 1,00.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskabs videnskabelige Meddelelser udkommer fra 1917 indtil videre i følgende Rækker:

Historisk-filologiske Meddelelser,
Filosofiske Meddelelser,
Mathematisk-fysiske Meddelelser,
Biologiske Meddelelser.

Hele Bind af disse Rækker sælges 25 pCt. billigere end Summen af Bogladepriserne for de enkelte Hefter.

Selskabets Hovedkommissionær er *Andr. Fred. Høst & Søn*,
Kgl. Hof-Boghandel, København.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

Mathematisk-fysiske Meddelelser. **VII**, 5.

ON A GENERALIZATION OF
NÖRLUND'S POLYNOMIALS

BY

J. F. STEFFENSEN



KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1926

1. The class of polynomials considered in this paper will be denoted by $x'_{\omega n}$ where x is the variable, ν the degree of the polynomial, while ω is called the range, n the order of the polynomial. The range may be any number, but the order is assumed to be integral (positive, negative or zero).

Writing

$$\Delta_{\omega} f(x) = \frac{f(x+\omega) - f(x)}{\omega},$$

so that $\Delta_1 = \Delta$, we proceed to show that the polynomial $x'_{\omega n}$ is completely determined, if we require that it shall satisfy the equations

$$\Delta x'_{\omega n} = \nu x'_{\omega, n-1}, \quad (1)$$

$$\Delta_{\omega} x'_{\omega n} = \nu x'_{\omega n}{}^{-1}, \quad (2)$$

and the initial conditions

$$x'_{\omega n}{}^0 = 1, \quad x'_{\omega 0} = x(x-\omega) \cdots (x-\nu\omega + \omega). \quad (3)$$

It is obvious that a polynomial with such simple properties must have many applications in the theory of finite differences.

In order to prove the existence of the polynomial we will show that it can be effectively formed, and that the determination of its constants is unambiguous.

If the polynomial $x'_{\omega n}$ exists, $(x+y)'_{\omega n}$ will be a poly-

nomial in y which can be developed in descending factorials $x^{(\nu)} \equiv x_{10}^{\nu}$

$$(x + y)_{\omega n}^{\nu} = \sum_{s=0}^{\nu} \frac{y^{(s)}}{s!} \Delta^s x_{\omega n}^{\nu},$$

and this development is unique. But by (1)

$$\Delta^s x_{\omega n}^{\nu} = \nu^{(s)} x_{\omega, n-s}^{\nu-s}, \quad (4)$$

so that

$$(x + y)_{\omega n}^{\nu} = \sum_{s=0}^{\nu} \binom{\nu}{s} y^{(s)} x_{\omega, n-s}^{\nu-s}. \quad (5)$$

Putting $y = \omega$, we obtain by (2), writing $\nu + 1$ for ν ,

$$x_{\omega n}^{\nu} = \sum_{s=0}^{\nu} \binom{\nu}{s} \frac{(\omega - 1)^{(s)}}{s + 1} x_{\omega, n-s-1}^{\nu-s} \quad (6)$$

or

$$x_{\omega n}^{\nu} - x_{\omega, n-1}^{\nu} = \sum_{s=1}^{\nu} \binom{\nu}{s} \frac{(\omega - 1)^{(s)}}{s + 1} x_{\omega, n-s-1}^{\nu-s}. \quad (7)$$

On the right-hand side only polynomials of degree $< \nu$ occur. If all these are known, the polynomials of degree ν can be calculated in succession for every positive and negative order, $x_{\omega 0}^{\nu}$ being known. For $\nu = 1$, (7) reduces to

$$x_{\omega n}^1 - x_{\omega, n-1}^1 = \frac{\omega - 1}{2} \quad (8)$$

which serves as starting-point for the calculation.

2. In practice we shall not use this mode of calculation which has only served to prove the existence of the polynomials. Before proceeding to their actual calculation we will develop some of their properties, and begin by showing that they contain as particular cases several im-

portant polynomials which have already been introduced into mathematical analysis.

Besides the obvious relations

$$x'_{00} = x', \quad x'_{10} = x^{(\nu)}, \tag{9}$$

obtained directly from (3), we note

$$x'_{1n} = x^{(\nu)} \tag{10}$$

which is obtained from (2), putting $\omega = 1$ and comparing with (1). This comparison shows that $x'_{1n}{}^{\nu-1}$ and $x'_{1,n-1}$ have the same value which, therefore, is independent of n and, according to (9), equal to $x^{(\nu-1)}$.

Let us, next, examine what becomes of (2) as $\omega \rightarrow 0$. From (7) and (8) follows that $x'_{\omega n}$ is a polynomial in x and ω . If D is the symbol of differentiation, we therefore have

$$(x + \omega)'_{\omega n} = x'_{\omega n} + \omega D x'_{\omega n} + \frac{\omega^2}{2!} D^2 x'_{\omega n} + \dots,$$

the number of terms on the right being finite. Consequently

$$\triangle_{\omega} x'_{\omega n} = D x'_{\omega n} + \frac{\omega}{2!} D^2 x'_{\omega n} + \dots$$

and

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \triangle_{\omega} x'_{\omega n} = D x'_{0n}. \tag{11}$$

We see, then, that x'_{0n} is the polynomial, satisfying the equations

$$\left. \begin{aligned} \triangle x'_{0n} &= \nu x'_{0,n-1}, \\ D x'_{0n} &= \nu x'_{0n}{}^{\nu-1}, \end{aligned} \right\} \tag{12}$$

besides the initial conditions

$$x'_{0n}{}^0 = 1, \quad x'_{00} = x'. \tag{13}$$

This polynomial is, therefore, identical with Nörlund's generalization of Bernoulli's polynomial (for "zusammen-

fallende Spannen"), as (12) and (13) express properties of Nörlund's polynomial¹ and, as we have seen, are sufficient for determining it. That is, in Nörlund's notation,

$$x'_{0n} = B'_\nu(x). \quad (14)$$

It follows that x'_{01} is Bernoulli's polynomial, or

$$x'_{01} = B'_\nu(x) \quad (15)$$

whence, for Bernoulli's numbers,

$$0'_{01} = B'_\nu, \quad 0'_{0n} = B'_\nu. \quad (16)$$

3. The polynomials $x'_{\omega n}$ may also be defined by means of a generating function which may for some purposes be found preferable. They may, in fact, be defined by the expansion

$$\left(\frac{t}{(1 + \omega t)^{\frac{1}{\omega}} - 1} \right)^n (1 + \omega t)^{\frac{x}{\omega}} = \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{t^\nu}{\nu!} x'_{\omega n}, \quad (17)$$

valid for sufficiently small values of $|t|$. For, performing the operation Δ on both sides of (17), we find

$$\left(\frac{t}{(1 + \omega t)^{\frac{1}{\omega}} - 1} \right)^{n-1} (1 + \omega t)^{\frac{x}{\omega}} = \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{t^{\nu-1}}{\nu!} \Delta x'_{\omega n}$$

and, comparing with (17), writing $n-1$ for n , (1) results. Similarly, if we perform the operation $\frac{\Delta}{\omega}$ on (17), we have

$$\left(\frac{t}{(1 + \omega t)^{\frac{1}{\omega}} - 1} \right)^n (1 + \omega t)^{\frac{x}{\omega}} = \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{t^{\nu-1}}{\nu!} \frac{\Delta}{\omega} x'_{\omega n},$$

and comparison with (17) leads to (2). Finally, the initial conditions (3) are obtained from (17) for $t = 0$ and for $n = 0$ respectively, as

¹ NÖRLUND: Differenzenrechnung, p. 130—1; Mémoire sur les polynomes de Bernoulli, Acta mathematica 43 (1920) p. 121.

$$(1 + \omega t)^{\frac{x}{\omega}} = \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{t^{\nu}}{\nu!} x(x-\omega) \cdots (x-\nu\omega + \omega).$$

If $x = 0$, $n = 1$, (17) becomes

$$\frac{t}{(1 + \omega t)^{\frac{1}{\omega}} - 1} = \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{t^{\nu}}{\nu!} 0_{\omega 1}^{\nu}. \tag{18}$$

The quantities $0_{\omega 1}^{\nu}$ are well known; they are polynomials in ω , called Lubbock's polynomials. They are usually introduced by means of the expansion ¹

$$\frac{z}{(1 + z)^{\frac{1}{\omega}} - 1} = \sum_{\nu=0}^{\infty} z^{\nu} A_{\nu}. \tag{19}$$

As (19) is obtained from (18) by putting $t = \frac{z}{\omega}$, we have

$$0_{\omega 1}^{\nu} = \omega^{\nu-1} \nu! A_{\nu}. \tag{20}$$

Lubbock's polynomials as far as $0_{\omega 1}^7$ are:

$$\left. \begin{aligned} 0_{\omega 1}^1 &= \frac{\omega - 1}{2} \\ 0_{\omega 1}^2 &= -\frac{\omega^2 - 1}{6} \\ 0_{\omega 1}^3 &= \frac{\omega^2 - 1}{4} \omega \\ 0_{\omega 1}^4 &= -\frac{\omega^2 - 1}{30} (19\omega^2 - 1) \\ 0_{\omega 1}^5 &= \frac{\omega^2 - 1}{4} \omega (9\omega^2 - 1) \\ 0_{\omega 1}^6 &= -\frac{\omega^2 - 1}{84} (863\omega^4 - 145\omega^2 + 2) \\ 0_{\omega 1}^7 &= \frac{\omega^2 - 1}{24} 5\omega (275\omega^4 - 61\omega^2 + 2) \end{aligned} \right\} \tag{21}$$

¹ See, for instance, STEFFENSEN: "Interpolationslære" p. 140-1, where m is written for ω . Numerical values of A_{ν} are given in Institute of Actuaries' Text-Book II p. 471.

4. We shall now occupy ourselves with the practical calculation of the polynomials $x_{\omega n}^{\nu}$.

If, in (5), we put $x = 0$ and thereafter $y = x$, we have

$$x_{\omega n}^{\nu} = \sum_{s=0}^{\nu} \binom{\nu}{s} 0_{\omega, n-s}^{\nu-s} x^{(s)}, \quad (22)$$

so that our polynomials may be developed in descending factorials $x^{(s)}$, if the values of the polynomials for $x = 0$ are known.

But these values also appear in the development in factorials of the form $x_{\omega 0}^s$. For, if $P(x)$ is a polynomial of degree ν , we have

$$P(x) = \sum_{s=0}^{\nu} \frac{x_{\omega 0}^s}{s!} \Delta_{\omega}^s P(0); \quad (23)$$

hence

$$(x+y)_{\omega n}^{\nu} = \sum_{s=0}^{\nu} \frac{y_{\omega 0}^s}{s!} \Delta_{\omega}^s x_{\omega n}^{\nu}.$$

But by (2)

$$\Delta_{\omega}^s x_{\omega n}^{\nu} = \nu^{(s)} x_{\omega n}^{\nu-s}, \quad (24)$$

so that

$$(x+y)_{\omega n}^{\nu} = \sum_{s=0}^{\nu} \binom{\nu}{s} y_{\omega 0}^s x_{\omega n}^{\nu-s}. \quad (25)$$

This formula which is an analogon to (5) may be written symbolically

$$(x+y)_{\omega n}^{\nu} = (y_{\omega 0} + x_{\omega n})^{\nu} \quad (26)$$

where the right-hand member is to be developed by the binomial theorem.

If, in (25), we put $x = 0$ and then $y = x$, we have

$$x_{\omega n}^{\nu} = \sum_{s=0}^{\nu} \binom{\nu}{s} 0_{\omega n}^{\nu-s} x_{\omega 0}^s \quad (27)$$

or symbolically

$$x'_{\omega n} = (x_{\omega 0} + 0_{\omega n})^{\nu}. \quad (28)$$

A comparison of (27) and (22) shows that if the values of $0'_{\omega n}$ are known, we obtain simultaneously the developments of $x'_{\omega n}$ in factorials $x^{(s)}$ and in factorials $x^s_{\omega 0}$. It seems, therefore, practical to calculate a table of the $0'_{\omega n}$ which are a generalization of Lubbock's polynomials. This will be done presently.

5. If we differentiate (17) with respect to t and put, for abbreviation,

$$A = \frac{t}{(1 + \omega t)^{\frac{1}{\omega}} - 1}, \quad B = 1 + \omega t,$$

we obtain, as $\frac{dA}{dt} = \frac{A}{t} (1 - AB^{\frac{1}{\omega} - 1})$,

$$xA^n B^{\frac{x}{\omega} - 1} + \frac{n}{t} A^n B^{\frac{x}{\omega}} - \frac{n}{t} A^{n+1} B^{\frac{x+1}{\omega} - 1} = \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{t^{\nu-1}}{(\nu-1)!} x'_{\omega n}$$

or, multiplying by Bt ,

$$xtA^n B^{\frac{x}{\omega}} + nA^n B^{\frac{x+\omega}{\omega}} - nA^{n+1} B^{\frac{x+1}{\omega}} = (1 + \omega t) \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{t^{\nu}}{(\nu-1)!} x'_{\omega n}.$$

Now, by (17), (2) and (1),

$$\begin{aligned} A^n B^{\frac{x}{\omega}} &= \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{t^{\nu}}{\nu!} x'_{\omega n}, \\ A^n B^{\frac{x+\omega}{\omega}} &= \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{t^{\nu}}{\nu!} (x + \omega)_{\omega n}^{\nu} \\ &= \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{t^{\nu}}{\nu!} (x'_{\omega n} + \nu \omega x'_{\omega n-1}), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 A^{n+1} B^{\frac{x+1}{\omega}} &= \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{t^{\nu}}{\nu!} (x+1)_{\omega, n+1}^{\nu} \\
 &= \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{t^{\nu}}{\nu!} (x_{\omega, n+1}^{\nu} + \nu x_{\omega n}^{\nu-1}).
 \end{aligned}$$

Inserting these developments in the above equation and examining the coefficients of t^{ν} , we find

$$x_{\omega, n+1}^{\nu} = \left(1 - \frac{\nu}{n}\right) x_{\omega n}^{\nu} + \left[\left(1 - \frac{\nu-1}{n}\right)\omega + \frac{x}{n} - 1\right] \nu x_{\omega n}^{\nu-1}. \quad (29)$$

We combine this formula with the formula obtained from (25) by putting $y=1$ and making use of (1), that is

$$\nu x_{\omega, n-1}^{\nu-1} = \sum_{s=1}^{\nu} \binom{\nu}{s} 1_{\omega 0}^s x_{\omega n}^{\nu-s}$$

or, writing $\nu+1$, $n+1$ and $s+1$ for ν , n and s ,

$$x_{\omega n}^{\nu} = \sum_{s=0}^{\nu} \binom{\nu}{s} \frac{1_{\omega 0}^{s+1}}{s+1} x_{\omega, n+1}^{\nu-s}.$$

If, in (29), we write $\nu-s$ for ν , we have

$$x_{\omega, n+1}^{\nu-s} = \left(1 - \frac{\nu-s}{n}\right) x_{\omega n}^{\nu-s} + \left[\left(1 - \frac{\nu-s-1}{n}\right)\omega + \frac{x}{n} - 1\right] (\nu-s) x_{\omega n}^{\nu-s-1},$$

and, inserting this expression in the preceding equation, we find after reduction, replacing ν by $\nu+1$,

$$x_{\omega n}^{\nu+1} = \sum_{s=0}^{\nu} \binom{\nu}{s} \left[\frac{n-\nu+s}{s+2} (\omega+1) + x - n \right] \frac{1_{\omega 0}^{s+1}}{s+1} x_{\omega n}^{\nu-s}. \quad (30)$$

Putting in succession $\nu=0, 1, 2, \dots$ we obtain all the polynomials $x_{\omega n}^{\nu}$.

6. Instead of calculating these directly, we decided to calculate the $0_{\omega n}^{\nu}$ which are obtained by putting $x=0$ in

(30). Even the expressions of the $0'_{\omega n}$ become rapidly complicated, but the first few of them may be written comparatively simply by introducing the notation

$$\alpha = \frac{n}{2} (\omega - 1) \tag{31}$$

and developing in factorials $\alpha^s_{\omega 0}$. Eliminating n by this relation, putting $x = 0$ and keeping the first term on the right by itself, we obtain from (30)

$$0^{\nu+1}_{\omega n} = \left[\alpha - \frac{\nu}{2} (\omega + 1) \right] 0'_{\omega n} + \sum_{s=1}^{\nu} \binom{\nu}{s} \frac{2\alpha(s+1-\omega) - (\nu-s)(1-\omega^2)}{(s+1)(s+2)} (1-2\omega)_{\omega 0}^{s-1} 0'^{\nu-s}_{\omega n}. \tag{32}$$

By this formula we find in succession:

$$0^0_{\omega n} = 1$$

$$0^1_{\omega n} = \alpha$$

$$0^2_{\omega n} = \alpha^2_{\omega 0} + \frac{\omega+1}{6} \alpha$$

$$0^3_{\omega n} = \alpha^3_{\omega 0} + \frac{\omega+1}{2} \alpha^2_{\omega 0}$$

$$0^4_{\omega n} = \alpha^4_{\omega 0} + (\omega+1) \alpha^3_{\omega 0} + \frac{(\omega+1)^2}{12} \alpha^2_{\omega 0} - \frac{\omega+1}{60} (1-2\omega)_{\omega 0}^2 \alpha$$

$$0^5_{\omega n} = \alpha^5_{\omega 0} + 5 \frac{\omega+1}{3} \alpha^4_{\omega 0} + 5 \frac{(\omega+1)^2}{12} \alpha^3_{\omega 0} - \frac{\omega+1}{12} (1-2\omega)_{\omega 0}^2 \alpha^2_{2\omega, 0}$$

$$0^6_{\omega n} = \alpha^6_{\omega 0} + 5 \frac{\omega+1}{2} \alpha^5_{\omega 0} + 5 \frac{(\omega+1)^2}{4} \alpha^4_{\omega 0} - \frac{\omega+1}{72} (103\omega^2 - 100\omega + 13) \alpha^3_{\omega 0} + \frac{\omega+1}{504} (1-2\omega)_{\omega 0}^2 [21(11\omega-1) \alpha^2_{2\omega, 0} + 2(\omega-2)(5\omega-1) \alpha]$$

$$0^7_{\omega n} = \alpha^7_{\omega 0} + 7 \frac{\omega+1}{2} \alpha^6_{\omega 0} + 35 \frac{(\omega+1)^2}{12} \alpha^5_{\omega 0} - 7 \frac{\omega+1}{72} (31\omega^2 - 40\omega + 1) \alpha^4_{\omega 0} + \frac{\omega+1}{72} (5\omega-1) (1-2\omega)_{\omega 0}^2 [21 \alpha^3_{\omega 0} - 4(10\omega+1) \alpha^2_{2\omega, 0} - 2\omega(\omega-2) \alpha]$$

It should be noted that $\alpha_{\omega 0}^2$ has, in $0_{\omega n}^5$, $0_{\omega n}^6$ and $0_{\omega n}^7$, been replaced by $\alpha_{2\omega, 0}^2$ by means of the obvious relation

$$\alpha_{\omega 0}^2 = \alpha_{2\omega, 0}^2 + \omega \alpha \quad (33)$$

which simplifies the writing.

7. Without attempting completeness, we proceed to derive a few of the simplest properties of the polynomials $x_{\omega n}^{\nu}$.

If, in (17), instead of x , ω and t we write respectively $n-x$, $-\omega$, and $-t$, we find

$$x_{\omega n}^{\nu} = (-1)^{\nu} (n-x)_{-\omega, n}^{\nu}. \quad (34)$$

In particular we have, for $x = n$,

$$n_{\omega n}^{\nu} = (-1)^{\nu} 0_{-\omega, n}^{\nu} \quad (35)$$

and for $x = \frac{n}{2}$

$$\left(\frac{n}{2}\right)_{\omega n}^{\nu} = (-1)^{\nu} \left(\frac{n}{2}\right)_{-\omega, n}^{\nu}. \quad (36)$$

It follows that $\left(\frac{n}{2}\right)_{\omega n}^{2\nu}$ contains only even powers of ω , $\left(\frac{n}{2}\right)_{\omega n}^{2\nu+1}$ only odd powers of ω .

If $\omega = -1$, we obtain from (34) by (10)

$$x_{-1, n}^{\nu} = (x + \nu - n - 1)^{(\nu)}. \quad (37)$$

An important particular case is found from (29). Putting $n = \nu$ we have first

$$x_{\omega, \nu+1}^{\nu} = (x + \omega - \nu) x_{\omega \nu}^{\nu-1}$$

and by repeated application of this formula

$$x_{\omega, \nu+1}^{\nu} = (x + \omega - 1)^{(\nu)}. \quad (38)$$

The polynomials of negative order ($n = -s$) serve for expressing the differences of $x_{\omega 0}^{\nu}$. Putting $n = 0$ in (4) we have immediately

$$\Delta^s x'_{\omega 0} = \nu^{(s)} x'_{\omega, -s}. \tag{39}$$

The differences of x' are obtained from this formula by putting $\omega = 0$, that is

$$\Delta^s x' = \nu^{(s)} x'_{0, -s} \tag{40}$$

whence for the "differences of nothing"

$$\Delta^s 0^\nu = \nu^{(s)} 0'_{0, -s}. \tag{41}$$

The differences $\Delta^s_{\omega} x^{(\nu)}$ are obtained as follows. If, in (38), we replace x by $x - \omega + 1$, we have

$$x^{(\nu)} = (x - \omega + 1)'_{\omega, \nu+1}$$

whence

$$\Delta^s_{\omega} x^{(\nu)} = \nu^{(s)} (x - \omega + 1)^{\nu-s}_{\omega, \nu+1}. \tag{42}$$

In particular, we have for $\omega = 0$

$$D^s x^{(\nu)} = \nu^{(s)} (x + 1)^{\nu-s}_{0, \nu+1}. \tag{43}$$

We need hardly repeat that (40), (41) and (43) as well as all other formulas obtained by putting $\omega = 0$, are, owing to (14), identical with those found by Nörlund. We shall therefore, as a rule, omit the results obtained for $\omega = 0$.

8. Our polynomials facilitate several elementary developments, such as $x'_{\omega 0}$ in polynomials $x^{(s)}$, $x^{(\nu)}$ in polynomials $x^s_{\omega 0}$, etc. For instance, we find immediately from (22), putting $n = 0$,

$$x'_{\omega 0} = \sum_{s=0}^{\nu} \binom{\nu}{s} 0'_{\omega, -s} x^{(s)}. \tag{44}$$

From this, the development of $x^{(\nu)}$ in polynomials $x^s_{\omega 0}$ is obtained by substitution. For, putting $x = \omega y$, we have

$$\omega^\nu y^{(\nu)} = \sum_{s=0}^{\nu} \binom{\nu}{s} 0'_{\omega, -s} (\omega y)^{(s)}$$

and hence, replacing y by x and writing $\frac{1}{\omega}$ for ω ,

$$x^{(\nu)} = \sum_{s=0}^{\nu} \binom{\nu}{s} \omega^{\nu-s} \theta_{\frac{1}{\omega}, -s}^{\nu-s} x_{\omega 0}^s. \quad (45)$$

A development which will be useful later on, is the development of $x_{\omega 1}^{\nu}$ in polynomials $x_{\omega 0}^s$. It is obtained from (25), putting $x=0$, $n=1$ and replacing thereafter y by x . The result is

$$x_{\omega 1}^{\nu} = \sum_{s=0}^{\nu} \binom{\nu}{s} \theta_{\omega 1}^{\nu-s} x_{\omega 0}^s. \quad (46)$$

Another useful special result is the development

$$(x+y)_{\omega 0}^{\nu} = \sum_{s=0}^{\nu} \binom{\nu}{s} y^{(s)} x_{\omega, -s}^{\nu-s} \quad (47)$$

which is obtained from (5) for $n=0$; it contains, of course, (44).

It may finally be mentioned that the differential coefficient of $x_{\omega n}^{\nu}$ may in several ways be expressed as a linear function of these polynomials. If, in (5) and (25), the first term on the right is transferred to the left, we obtain by dividing by y and letting $y \rightarrow 0$

$$D x_{\omega n}^{\nu} = \sum_{s=1}^{\nu} \frac{(-1)^{s-1}}{s} \nu^{(s)} x_{\omega, n-s}^{\nu-s}, \quad (48)$$

$$D x_{\omega n}^{\nu} = \sum_{s=1}^{\nu} \frac{(-1)^{s-1}}{s} \omega^{s-1} \nu^{(s)} x_{\omega n}^{\nu-s}. \quad (49)$$

9. Several important summation-problems can be solved by the polynomials $x_{\omega n}^{\nu}$, first of all the summation of the polynomials themselves. If, in (1), instead of x , ν and n we put $x+s$, $\nu+1$ and $n+1$ respectively, we find by summation from $s=0$ to $s=k-1$

$$\sum_{s=0}^{k-1} (x+s)_{\omega n}^{\nu} = \frac{1}{\nu+1} \left[(x+k)_{\omega, n+1}^{\nu+1} - x_{\omega, n+1}^{\nu+1} \right]. \quad (50)$$

In particular we have, for $x=0$, $n=0$,

$$\sum_{s=0}^{k-1} s_{\omega 0}^{\nu} = \frac{1}{\nu+1} \left(k_{\omega 1}^{\nu+1} - 0_{\omega 1}^{\nu+1} \right); \quad (51)$$

the polynomials $x_{\omega 1}^{\nu}$ of which use is made on the right have already been given by (46).

From (2) we obtain, replacing x and ν by $x+s\omega$ and $\nu+1$, by summation from $s=0$ to $s=k-1$

$$\sum_{s=0}^{k-1} (x+s\omega)_{\omega n}^{\nu} = \frac{1}{(\nu+1)\omega} \left[(x+k\omega)_{\omega n}^{\nu+1} - x_{\omega n}^{\nu+1} \right]. \quad (52)$$

If, in particular, $\omega = \frac{1}{k}$, we have, owing to (1),

$$\frac{1}{k} \sum_{s=0}^{k-1} \left(x + \frac{s}{k} \right)_{\frac{1}{k}, n}^{\nu} = x_{\frac{1}{k}, n-1}^{\nu} \quad (53)$$

whence for $n=1$

$$\frac{1}{k} \sum_{s=0}^{k-1} \left(x + \frac{s}{k} \right)_{\frac{1}{k}, 1}^{\nu} = x_{\frac{1}{k}, 0}^{\nu}. \quad (54)$$

In (53) we may let $k \rightarrow \infty$, the result being Nörlund's »Spannenintegral«

$$\int_x^{x+1} x_{0n}^{\nu} dx = x_{0, n-1}^{\nu}. \quad (55)$$

10. Our polynomials lend themselves conveniently to treatment by the so-called »symbolic« methods. I assume that the reader is familiar with the conditions under which such treatment is legitimate,¹ the main point being that if $f(x)$ can be expanded in powers of x , and if $P(x)$ is a polynomial, then $f(\Delta)P(x)$ has a meaning and signi-

¹ See, for instance, "Interpolationslære" § 18.

fies the result of expanding $f(\Delta)$ in powers of Δ and applying this composite operation to $P(x)$ whereby all terms beyond a certain order vanish.

As an example, let us consider the operations $\Delta_{\omega}^r \Delta^{-r}$ and $\Delta^r \Delta_{\omega}^{-r}$ where r is integral and ≥ 0 . These operations are unambiguous, as the indetermination of Δ^{-r} and Δ_{ω}^{-r} is cancelled by Δ_{ω}^r and Δ^r respectively. Therefore, if $P(x)$ is a polynomial, the polynomial $Q(x)$

$$Q(x) = \Delta_{\omega}^r \Delta^{-r} P(x) \quad (56)$$

is perfectly determined, and we have, as is seen by performing the operation $\Delta^r \Delta_{\omega}^{-r}$ on both sides,

$$P(x) = \Delta^r \Delta_{\omega}^{-r} Q(x). \quad (57)$$

Now, if the symbol E is defined by

$$E^y f(x) = f(x+y),$$

we have

$$\Delta = E - 1, \quad \Delta_{\omega} = \frac{E^{\omega} - 1}{\omega},$$

$$E = \left(1 + \omega \Delta_{\omega}\right)^{\frac{1}{\omega}},$$

$$\Delta = \left(1 + \omega \Delta_{\omega}\right)^{\frac{1}{\omega}} - 1.$$

If, in (56), we replace x by $x+y$, we therefore have

$$\begin{aligned} Q(x+y) &= \Delta_{\omega}^r \Delta^{-r} E^y P(x) \\ &= \left(\frac{\Delta_{\omega}}{\left(1 + \omega \Delta_{\omega}\right)^{\frac{1}{\omega}} - 1} \right)^r \left(1 + \omega \Delta_{\omega}\right)^{\frac{y}{\omega}} P(x) \end{aligned}$$

or, comparing with (17),

$$Q(x+y) = \sum_{s=0}^{\infty} \frac{y^s}{s!} \frac{\omega^r}{\omega} \Delta_{\omega}^s P(x). \quad (58)$$

The series on the right contains, of course, only a finite number of terms, but it is convenient to retain ∞ as the upper limit of summation instead of specifying the degree of the polynomial $P(x)$.

If, in (58), we introduce the expression (57) for $P(x)$, we have

$$Q(x+y) = \sum_{s=0}^{\infty} \frac{y_{\omega r}^s}{s!} \Delta^r \Delta_{\omega}^{s-r} Q(x). \quad (59)$$

This is the expansion of an arbitrary polynomial in polynomials $y_{\omega r}^s$. If, on both sides of (59), we perform the operation Δ_{ω}^r we obtain the following formula which may be called the generalized Euler-Maclaurin formula for a polynomial

$$\Delta_{\omega}^r Q(x+y) = \sum_{s=0}^{\infty} \frac{y_{\omega r}^s}{s!} \Delta_{\omega}^s \Delta^r Q(x). \quad (60)$$

The extension of these formulas to other functions than polynomials is an important problem with which I hope to occupy myself on another occasion.

11. As an application of (60) we put $Q(x) = x_{\omega, n+r}^{\nu+r}$ and find

$$(x+y)_{\omega, n+r}^{\nu} = \sum_{s=0}^{\nu} \binom{\nu}{s} y_{\omega r}^s x_{\omega n}^{\nu-s} \quad (61)$$

or symbolically

$$(x+y)_{\omega, n+r}^{\nu} = (y_{\omega r} + x_{\omega n})^{\nu}. \quad (62)$$

This is a generalization of (25) or (26) which are obtained for $r=0$. In particular, we have for $y=0$, $r=1$

$$x_{\omega, n+1}^{\nu} = \sum_{s=0}^{\nu} \binom{\nu}{s} 0_{\omega 1}^s x_{\omega n}^{\nu-s}. \quad (63)$$

Eliminating $x'_{\omega, n+1}$ between this equation and (29) we find by (31)

$$x'_{\omega n} = [\alpha - (\nu - 1)\omega + x] x'^{\nu-1}_{\omega n} - 2\alpha \frac{\omega + 1}{\nu} \sum_{s=2}^{\nu} \binom{\nu}{s} \frac{0^s_{\omega 1}}{\omega^2 - 1} x'^{\nu-s}_{\omega n} \quad (64)$$

which, $0^s_{\omega 1}$ being known by (21), may serve for the successive calculation of the $x'_{\omega n}$. For $x = 0$ (64) becomes

$$0^{\nu}_{\omega n} = [\alpha - (\nu - 1)\omega] 0^{\nu-1}_{\omega n} - 2\alpha \frac{\omega + 1}{\nu} \sum_{s=2}^{\nu} \binom{\nu}{s} \frac{0^s_{\omega 1}}{\omega^2 - 1} 0^{\nu-s}_{\omega n} \quad (65)$$

which was actually used for checking the results obtained obtained above by (32).

By specifying the polynomial Q in (60) we may evidently obtain any number of formulas for calculating our polynomials by recurrence.

MATHEMATISK-FYSISKE MEDDELELSER

UDGIVNE AF

DET KGL. DANSKE VIDENSKABERNE'S SELSKAB

4. BIND (KR. 13,20):

	Kr. Ø.
1. NIELSEN, NIELS: Recherches sur l'Équation de Fermat. 1922	5.75
2. JACOBSEN, C. & OLSEN, JOHS.: On the Stopping Power of Lithium for α -Rays. 1922.....	0.60
3. NØRLUND, N. E.: Nogle Bemærkninger angaaende Interpolation med æquidistante Argumenter. 1922	1.10
4. BRØNSTED, J. N.: The Principle of the Specific Interaction of Ions. 1921	1.15
5. PEDERSEN, P. O.: En Metode til Bestemmelse af den effektive Modstand i højfrekvente Svingningskredse. 1922.....	0.70
6. PRYTZ, K.: Millimètre étallonné par des interférences. 1922 ..	0.75
7. PEDERSEN, P. O.: On the Lichtenberg Figures. Part II. 1. The distribution of the velocity in positive and negative figures. 2. The use of Lichtenberg figures for the measurement of very short intervals of time. With two plates. 1922	2.15
8. BØGGILD, O. B.: Re-Examination of some Zeolites (Okenite, Ptilolite, etc.). 1922	1.40
9. WIEDEMANN, E. und FRANK, J.: Über die Konstruktion der Schattenlinien auf horizontalen Sonnenuhren von Tâbit ben Qurra. 1922	0.75
10. PEDERSEN, P. O.: Om elektriske Gnister. I. Gnistforsinkelse. Med 2 Tavler. 1922	3.25

5. BIND (KR. 13,10):

1. NIELSEN, NIELS: Recherches sur les Équations de Lagrange. 1923	3.20
2. KAMPÉ DE FÉRIET, J.: Sur une formule d'addition des Polynomes d'Hermite. 1923	0.50
3. HANSEN, H. M., TAKAMINE, T., and WERNER, SVEN: On the Effect of Magnetic and Electric Fields on the Mercury Spectrum. With two plates and figures in the text. 1923	2.25
4. NIELSEN, NIELS: Recherches sur certaines Équations de Lagrange de formes spéciales. 1923.	3.00
5. NIELSEN, NIELS: Sur le genre de certaines Équations de Lagrange. 1923.	2.25
6. KLOOSTERMAN, H. D.: Ein Satz über Potenzreihen unendlich vieler Variablen mit Anwendung auf Dirichletsche Reihen. 1923.	1.00
7. NIELSEN, NIELS: Notes supplémentaires sur les Équations de Lagrange. 1923.	0.75

8. HANSEN, H. M. and WERNER, S.: The Optical Spectrum of Hafnium. 1923.	Kr. Ø. 0.60
9. GJALDBÆK, J. K.: Über das Potential zwischen der 0.1 n und 3.5 n Kalomelelektrode. 1924.	0.60
10. HARTMANN, JUL.: Undersøgelser over Gnisten ved en Kvægsølvstraalekommutator. 1924.	1.25
11. BJERRUM, NIELS, UNMACK, AUGUSTA und ZECHMEISTER, LÁSZLÓ: Die Dissoziationskonstante von Methylalkohol. 1924.	1.10
12. NIELSEN, JAKOB: Die Gruppe der dreidimensionalen Gittertransformationen. 1924.	1.00

6. BIND (Kr. 17,00):

1. NIELSEN, NIELS: Sur l'opération itérative des Équations de Lagrange. 1924.	3.10
2. UREY, H. C.: On the Effect of perturbing Electric Fields on the Zeeman Effect of the Hydrogen Spectrum. 1924.	0.65
3. BØGGILD, O. B.: On the Labradorization of the Feldspars. With one plate. 1924.	3.00
4. PEDERSEN, P. O.: Om elektriske Gnister. II. Eksperimentelle Undersøgelser over Gnistforsinkelse og Gnistdannelse. Med 7 Tavler. 1924.	4.30
5. JUEL, C.: Über Flächen von Maximalindex. 1924.	1.25
6. NIELSEN, NIELS: Sur une Équation de Lagrange. 1924.	1.25
7. HEVESY, G. DE: Recherches sur les propriétés du Hafnium. Avec 2 planches. 1925.	6.25
8. BOHR, HARALD: Neuer Beweis eines allgemeinen Kronecker'schen Approximationssatzes. 1924.	0.50
9. BJERRUM, NIELS and EBERT, LUDWIG: On some recent Investigations concerning Mixtures of Strong Electrolytes (Transference Numbers and Amalgam Equilibria). 1925.	0.75
10. LANDAU, EDM.: Die Ungleichungen für zweimal differentiierbare Funktionen. 1925.	1.60

7. BIND:

1. BOHR, HARALD: Unendlich viele lineare Kongruenzen mit unendlich vielen Unbekannten. 1925.	1.40
2. HARTMANN, JUL., and TROLLE, BIRGIT: On Beat-phenomena in Cylindrical Tubes exposed to Sound-waves. With three plates. 1925.	2.85
3. PAULI, W. jr.: Ueber die Intensitäten der im elektrischen Feld erscheinenden Kombinationslinien. 1925.	0.65
4. HARDY, G. H. and LITTLEWOOD, J. E.: A theorem concerning series of positive terms, with applications to the theory of functions. 1925.	0.90

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

Mathematisk-fysiske Meddelelser. **VII**, 6.

NEW INVESTIGATION
ON THE AIR JET GENERATOR FOR
ACOUSTIC WAVES

BY

JUL. HARTMANN AND BIRGIT TROLLE



KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1926

Introduction.

In an earlier paper¹ the principle of the air jet generator for the production of acoustic waves, especially high-frequency waves, was explained at length. In the same paper a series of the fundamental experiments was described. While these experiments illustrate the conditions for the creation of the waves, they do not throw much light on the working-manner of the generator. Hence it seemed of interest to make this mode of working the object of a special investigation. The present paper contains the results of a research-work carried out with the aim just indicated. With a view to orientation a short description of the generator is given in the first pages of the paper and some few observations, which were not given in the original communication, are added to this description.

The air jet.

The fundamental member of the generator is an air jet of a velocity equal to or greater than the velocity of sound. A jet of this kind is created when air is emitted to the free atmosphere from a container in which the absolute pressure exceeds 1.9 atm., the over-pressure thus 0.9 atm. The jet shows a peculiar structure of which a picture may be obtained by means of the so-called "Schlierenmethode".

¹ Det kgl. danske Vidensk. Selsk. math.-fys. Medd. I, 13, 1919; Physical Review. Vol. XX, 719, 1922.

Fig. 1 *a* shows a photograph procured in this way. As will be seen, the jet is divided into sections of nearly the same

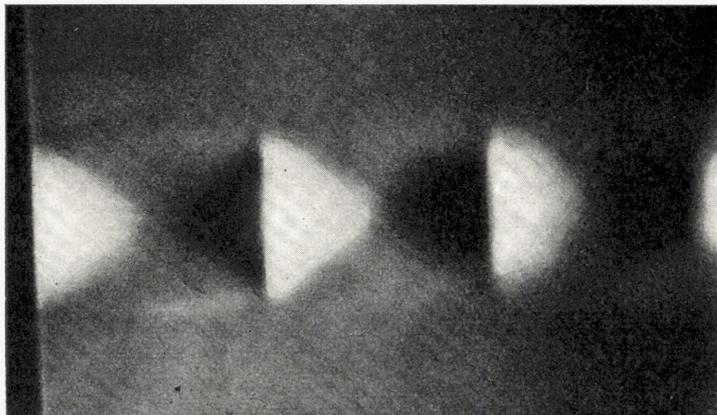


Fig. 1 *a*.



Fig. 1 *b*.

length. Corresponding to this division the static pressure varies, as shown for instance by Stodola¹, in a regular periodic way out along the axis of the jet, exhibiting minima in the middle-points of the sections and maxima in the planes separating the sections.

¹ A. Stodola. Die Dampfturbinen 1910 p. 85.

Prandtl has derived the formula

$$1^{\circ} \quad A = 1.2 \cdot d \sqrt{p - 0.9}$$

for the length A of the sections of a cylindrical jet emitted into the free atmosphere. In the formula d denotes the diameter of the jet-hole and p the over-pressure in the container measured in atmospheres. The formula agrees fairly well with observations, the constant 1.2 being perhaps somewhat too high. Moreover the first section is found to be of somewhat greater length than the following sections, namely about $\frac{8}{7}$ of these.

The Pitot curve.

If the sound of a simple Pitot apparatus, fig. 2, is moved along the axis of the air jet, the aperture being directed against the stream, the reading of the apparatus will vary in a regular way. Close to the jet-hole the pitot apparatus indicates the pressure which is found in the container from which the air is emitted. When the sound is gradually removed from the nozzle the successive pressure observations will generally prove to arrange themselves according to a curve of damped oscillations as shown in fig. 3. In this graph the abscissae indicate the distance of the mouth of the sound from the nozzle, the reading 100 corresponding to 0.275 mm. The diameter of the jet-hole was 0.535 mm. and the over-pressure in the container

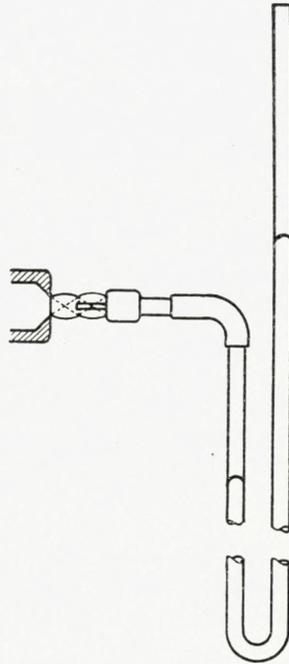


Fig. 2.

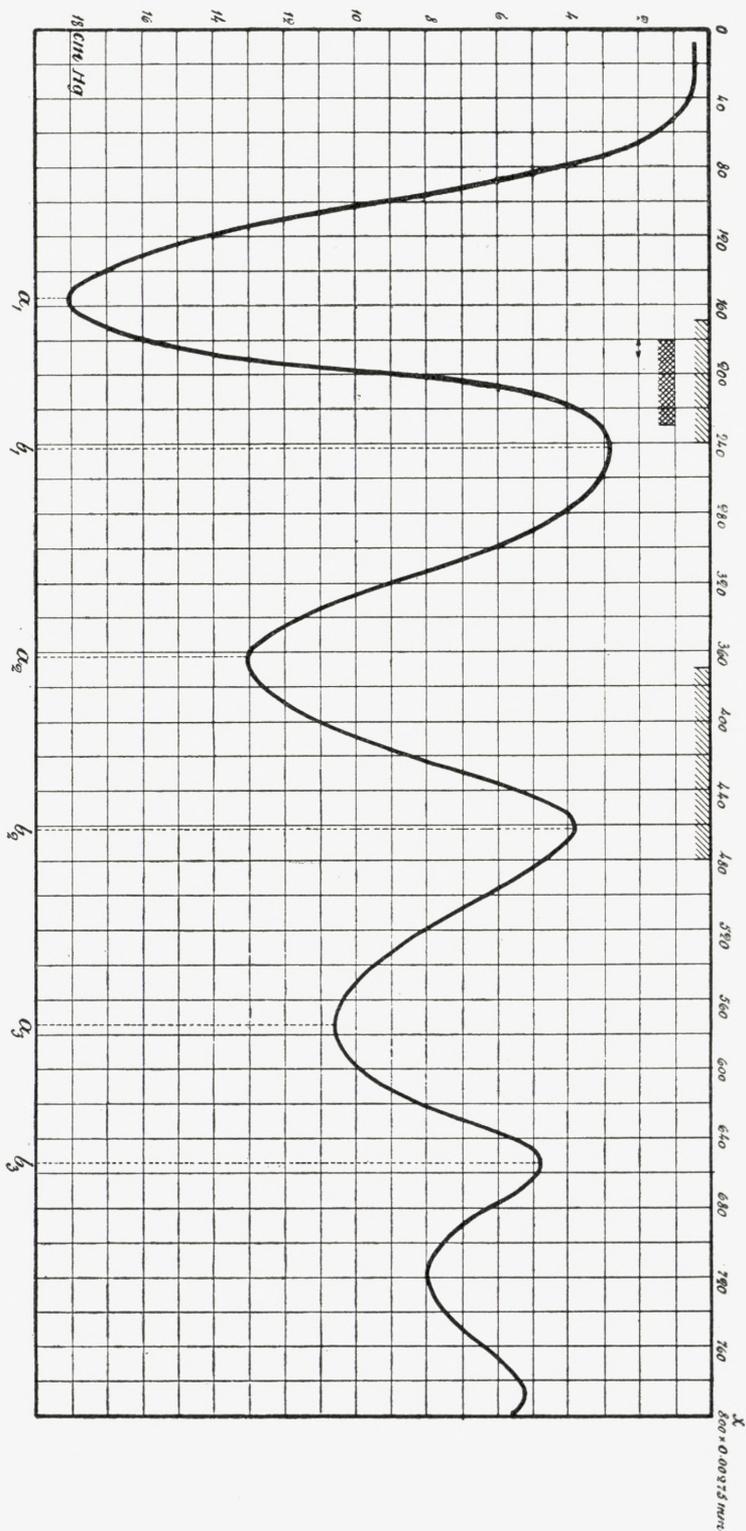


Fig. 3.

was 141 cm. Hg. While engaged in the survey of the jet by means of the pitot apparatus, one of the authors found that, unless particular precautions were taken, it was practically impossible to read the pitot manometer inside those intervals where the pitot curve is rising, i. e. the intervals marked $a_1 b_1 a_2 b_2$ etc. in fig. 3. In these intervals the manometer behaved in the following manner. First it took in air to a certain pressure, then discharged the air, then again took in air to the same pressure as before, discharged etc. This observation gave rise to the discovery that the air jet with a velocity greater than that of sound constitutes a means for the production of acoustic oscillations and waves.

The air jet generator for acoustic waves.

Instead of the sound of the pitot apparatus the mouth of a container, as shown in fig. 4, was introduced into the jet. When the mouth was adjusted in one of the intervals indicated above — the intervals of instability — the container took in and discharged air periodically just as the pitot-manometer. The period of the “pulsation” depends on the capacity of the container, the “pulsator”, on the diameter of the inlet of the same, and on the position of the mouth of the pulsator in the interval of instability. The larger the capacity and the narrower the inlet the longer the period, which may easily be varied from many seconds or even minutes to $\frac{1}{1000}$ of a second or less. The pulsations may, with low frequency, be made visible by placing a

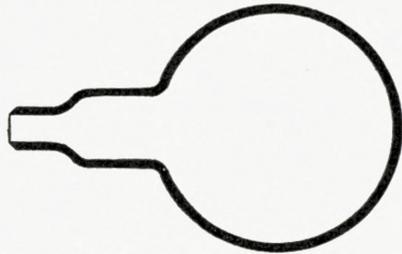
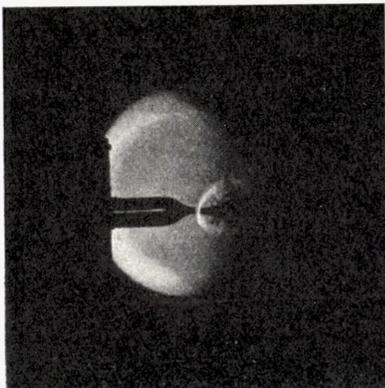
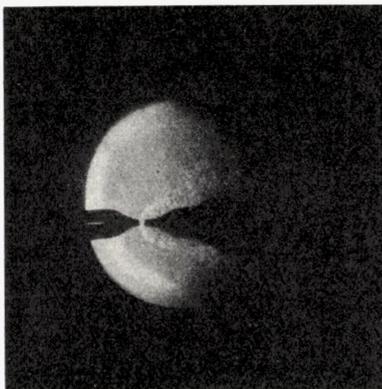
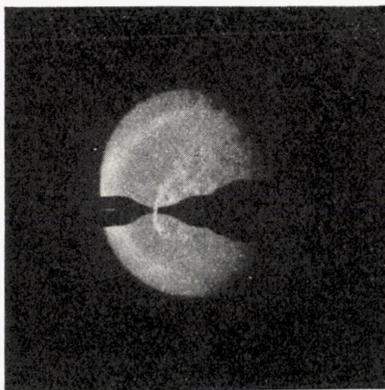
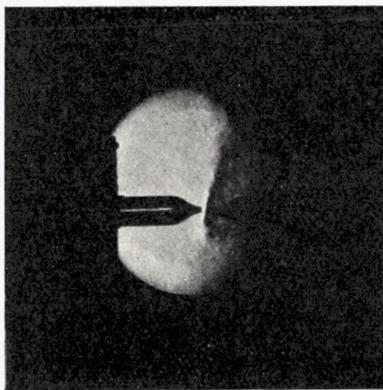


Fig. 4.

strip of paper on one side of the mouth of the pulsator, the strip being flung violently outwards at every discharge.

A number of instantaneous photographs of the pulsations were taken. The jet was a hydrogen jet. In fig. 5 *a-d* four of the

Fig. 5 *a*.Fig. 5 *b*.Fig. 5 *c*.Fig. 5 *d*.

photographs are reproduced. Fig. 5 *a-c* presumably represent three successive instants during the filling of the pulsator. The cloud which appears in the pictures indicates the vortices, formed by the surplus of air which does not enter the pulsator. Fig. 5 *d*, undoubtedly represents the conditions during the discharge. The latter is brought about by an air jet directed against the main jet emitted from the nozzle. The collision between the two jets gives rise to a violent compression as seen clearly in the picture. Of the great number of photographs taken most were of

the types shown in fig. 5 *a—c*. From this experience it was concluded that the phase of discharge was, in the case considered, essentially shorter than that of the filling.

A close examination of the plate of which fig. 5 *a* is a reproduction showed that the surroundings of the nozzle of the pulsator were filled with sound waves with a wave-length corresponding to ab. 350000 vibrations per sec. Undoubtedly the waves originate from the narrow mouth of the pulsator acting as an oscillator (see below). The aperture of the mouth was ab. 0.6 mm.

If the pulsator is replaced by a cylindrical oscillator consisting, as indicated in fig. 6, of a cylindrical bore in the pointed end of a short cylindrical piece of brass, one gets acoustic vibrations of a frequency which, provided the depths of the bore exceeds a certain limit, nearly equals the natural frequency of the oscillator. But, again, the vibrations do not appear unless the mouth of the oscillator is adjusted in one of the intervals of instability. The frequency is, however, not quite independent of the position in the interval. The variations are especially pronounced with oscillators of smaller depth, as will appear from the experiments which are the main object of this paper.



Fig. 6.

The position of the intervals of instability relatively to the pitot curve.

As stated above, the intervals of instability coincide with those parts of the pitot curve which correspond to a rising pressure indicated by the pitot manometer. In fig. 3 the intervals of instability are marked by hatching beneath the axis of abscissae. The intervals were determined by means of small pulsators. In the determination of the first interval a pulsator of 1.5 cm³ capacity was first applied. It gave the interval indicated by the uppermost hatching. With a pulsator of a few mm³ capacity the interval below

was found. If the mouth of the latter pulsator was adjusted in the interval indicated by the twin-arrow, the mouth acted as an oscillator emitting waves with a fre-

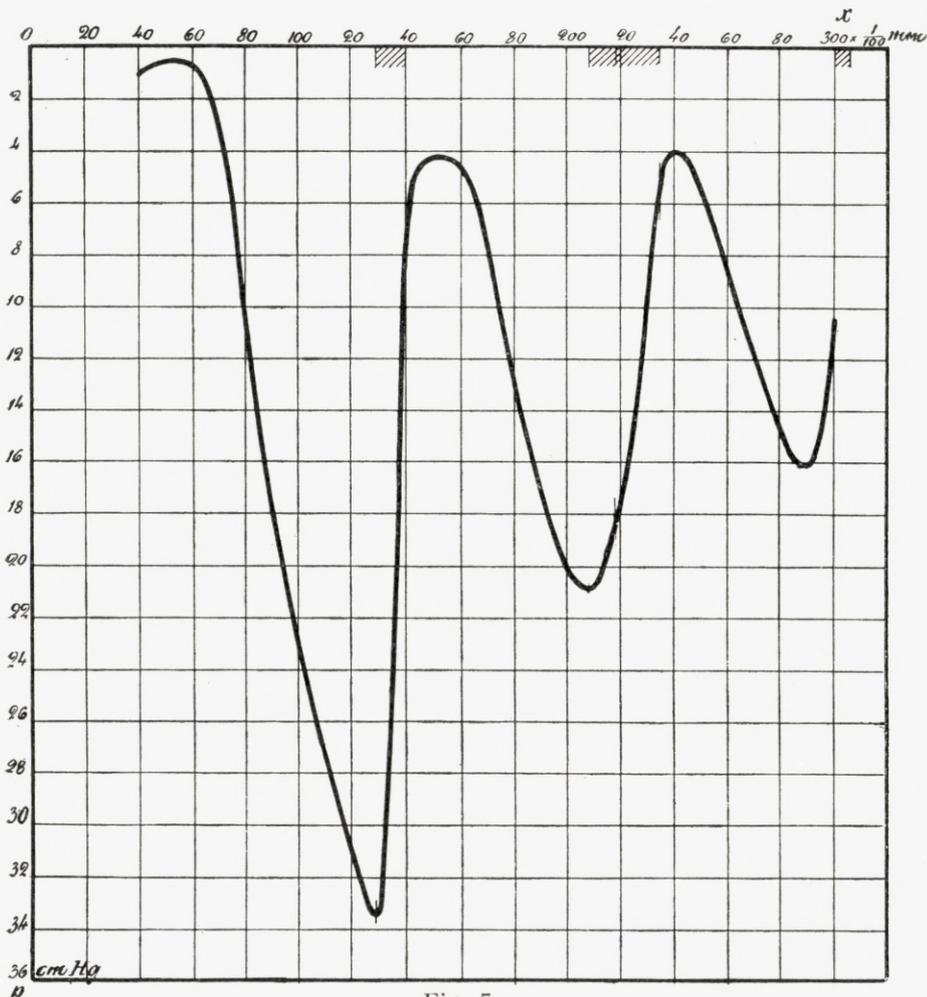


Fig. 7.

quency of ab. 100000. The positions of the intervals of instability were not determined simultaneously with the pitot-curve. The positions relatively to the latter are therefore somewhat uncertain, owing to comparatively small alterations in the pressure of the air in the container giving rise

to relatively large displacements of the curve. Fig. 7 represents a later and more exact determination in which the intervals were observed at the same time as the curve. The intervals, obviously, coincide very precisely with the rising branches of the curve.

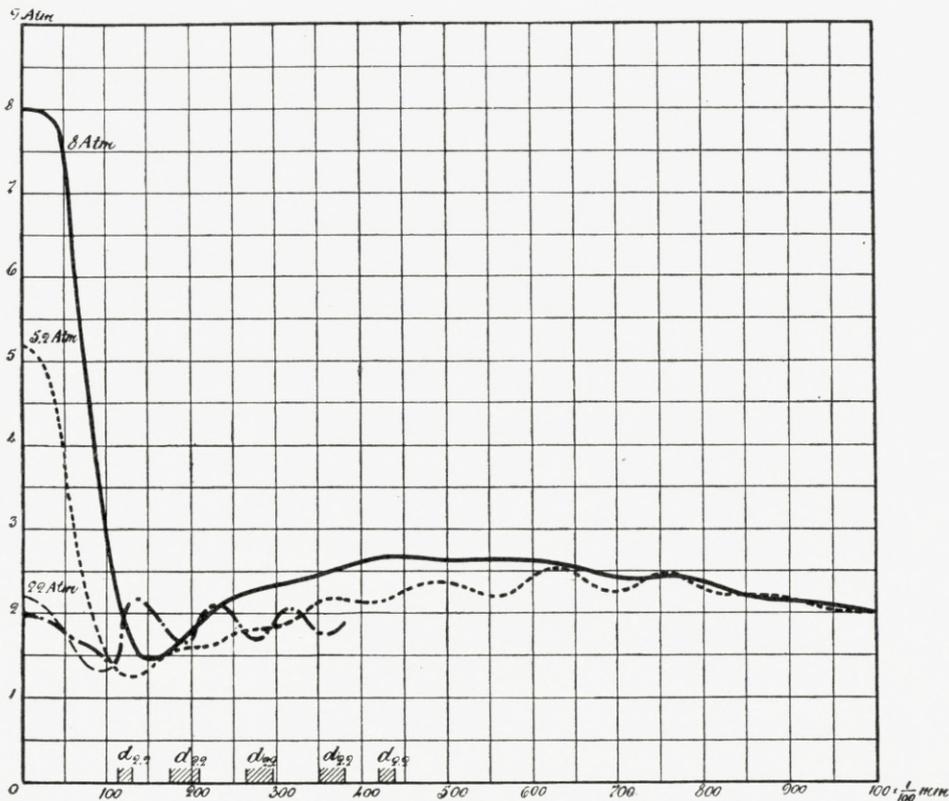


Fig. 8.

If the pressure in the container is increased the wave-length of the pitot curve at first increases corresponding to the lengthening of the sections of the jet predicted by Prandtl's expression above. If, however, the pressure is raised above a certain limit, the character of the pitot curve changes, the periodic, damped variations disappearing. The changes of the curve can be followed in fig. 8 representing three pitot curves corresponding to pressures of ab. 2.2, 5.2 and 8 atm. and to a jet-hole of 0.7 mm. Simultaneously with the disappearance of the periodic variations, a change of the structure of the jet seems to occur, the jet assuming the

aspect shown in fig. 1 *b*. The transition is furthermore characterized by the intervals of instability spreading out and ultimately overlapping. After this has happened, one may, within continuous parts of considerable length, obtain acoustic vibrations by means

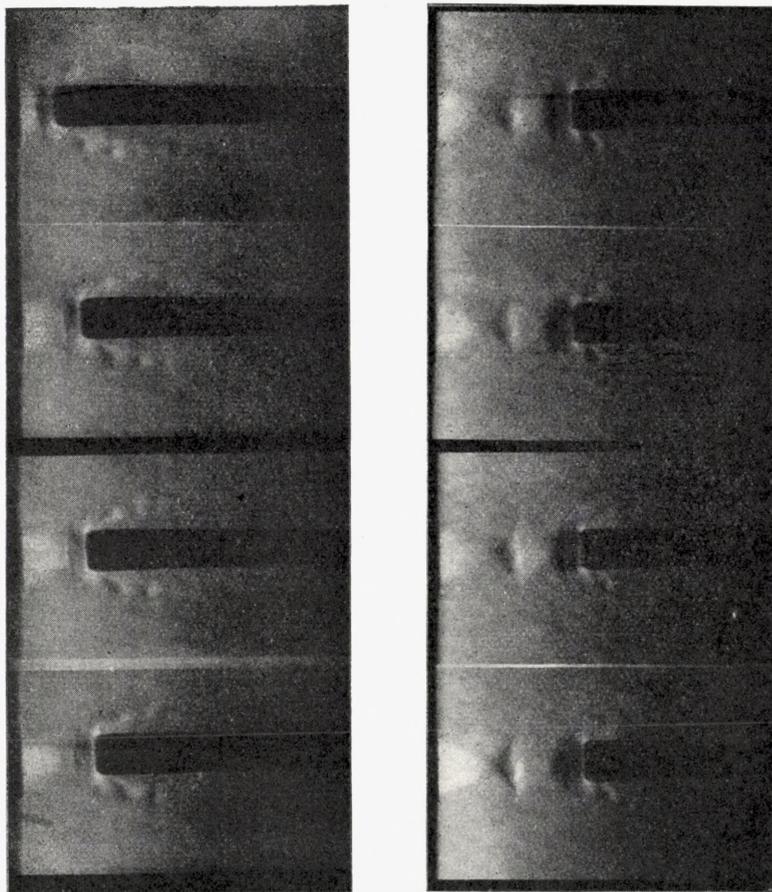


Fig. 9.

of a pulsator or oscillator. Investigations on this matter have been described in the first communications. In the present paper we mainly confine ourselves to the consideration of jets of which the pitot curve is of the periodic type.

The position of the pitot curve relatively to the jet-picture.

Above the intervals of instability have been mapped out relatively to the pitot curve. There can be but little doubt

that the latter coincides with the jet picture in such a way that the minima of the curve are to be found at the points where, according to Stodola, the photograph of the jet indicates the presence of minima in the static pressure, i. e. in the middle-points of the sections, and maxima in the places where the static pressure assumes maximum values i. e. in the borders of the jet sections. However, it seemed best to obtain experimental evidence with regard to this point, thus to fix the position of the pitot curve exactly in relation to the jet picture. With a view to doing

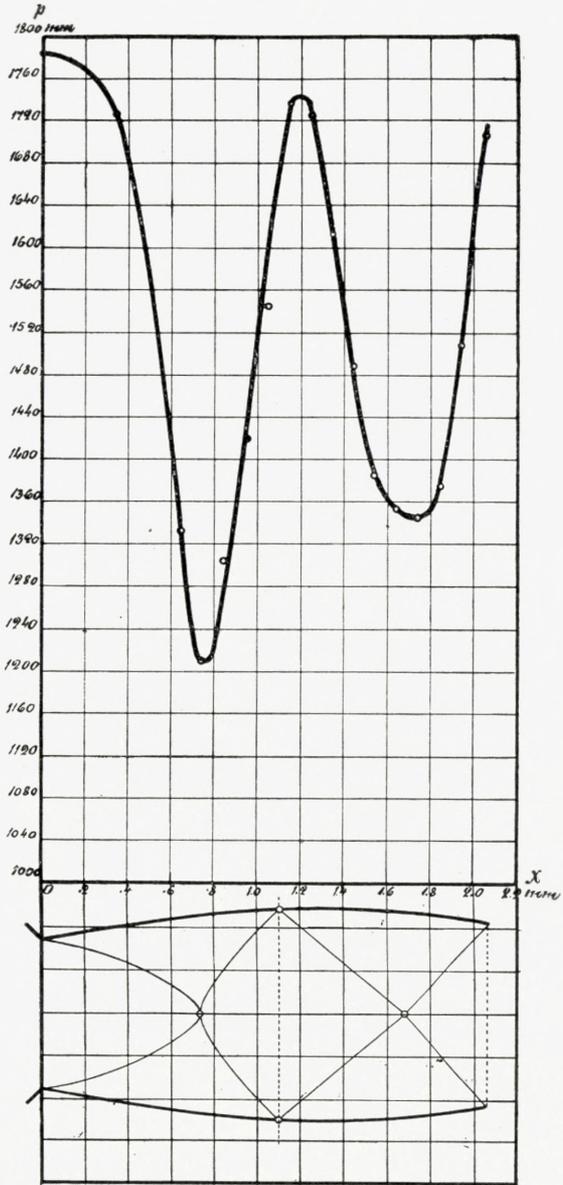


Fig. 10.

this, curves were observed and simultaneously photographs of the jet were taken for a number of positions of the pitot sound. In fig. 9 two of the photographic plates, each with four pictures, have been reproduced. On the basis of the

photographs and the pitot observations the pitot curve could be drawn, together with a picture of the jet in the right position relatively to the latter. In fig. 10 a drawing of this kind is shown. It corresponds to a jet produced by means of an obtuse conical bore of 0.766 mm. diameter. The over-pressure was 2.48 atm. Evidently the minimum of the pitot curve is almost exactly above the cross-point of the jet picture i. e. the spot in which the static pressure is minimum. It should be noted that the abscissa of the pitot curve indicates the position of the mouth of the pitot sound.

The relation between the wave-length and the position of the oscillator in the interval of instability.

We now proceed to describe a series of new experiments on the relation between the wave-length and the position of the oscillator within the interval of instability. Only oscillators of small depth were used. The wave-length was measured by the Kundt-tube method. In fig. 11—13, in which d indicates the aperture of the oscillator and l the depth of the same, the results of three of the preliminary experiments are reproduced. The abscissa indicates the distance x from the nozzle to the mouth of the oscillator. The ordinate denotes a quarter of the observed wave-length. On the axis of abscissae the boundaries $S_1 S_2 S_3$ of the jet sections are marked. Considering first fig. 11, we shall observe that the wave-length, within each interval of instability, increases linearly with the distance of the oscillator from the entrance of the jet section — the curves A_1 and A_2 . At a certain distance the wave-length suddenly drops after which it again increases almost linearly, but not so steeply as before, the curves $B_1 B_2$. The two regions somewhat overlap i. e. within a certain region it is a matter of chance which of

the two wave-lengths occurs. The waves corresponding to the curves A_1 and A_2 are by far the most regular and intense. In the following they alone are considered. The A -curves have, at any rate in fig. 11, very nearly an inclination of 45° against the axis of abscissae. This means that the quarter-wave-length increases with an amount just equal

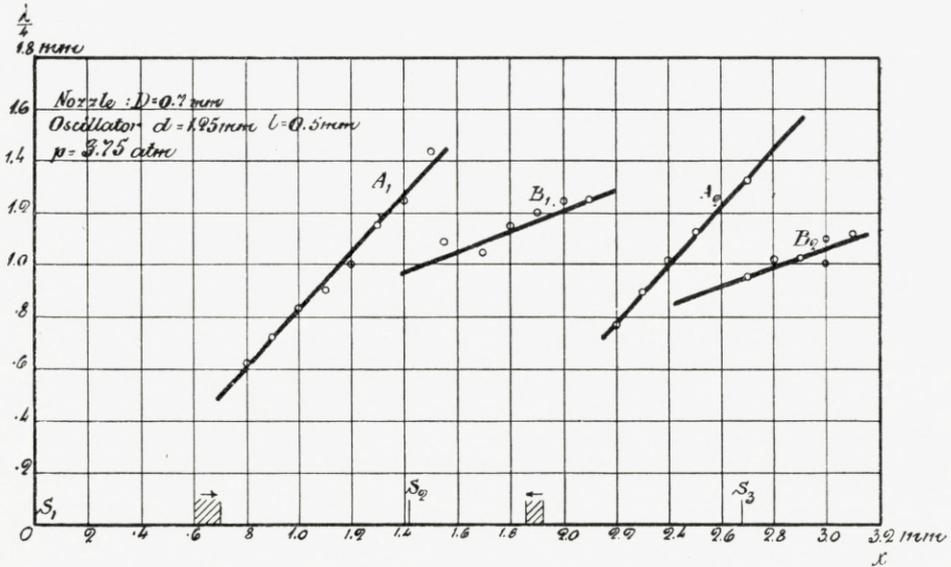


Fig. 11.

to the displacement of the oscillator when the latter is moved along the axis of the jet. Or, again, that the loop of the oscillations remains approximately in a definite spot or section of the jet. The constant position may be determined by marking off the observed quarter-wave-lengths from the bottom of the oscillator in the direction of the nozzle. The ends of these lines do not actually coincide at a definite point but are found within the comparatively narrow intervals indicated by hatching. The arrows above the intervals indicate the direction in which the loop moves when the oscillator is displaced in the direction of the axis away

from the nozzle. As a rule the loop somewhat follows the displacement of the oscillator. It is thus anomalous when the opposite is the case in the second interval of fig. 11. It will be noted that the almost fixed positions of the loops in fig. 11 are to be found near the middle-points of the jet sections or rather a little in front of the same, thus nearer to the foremost boundaries of the jet section¹.

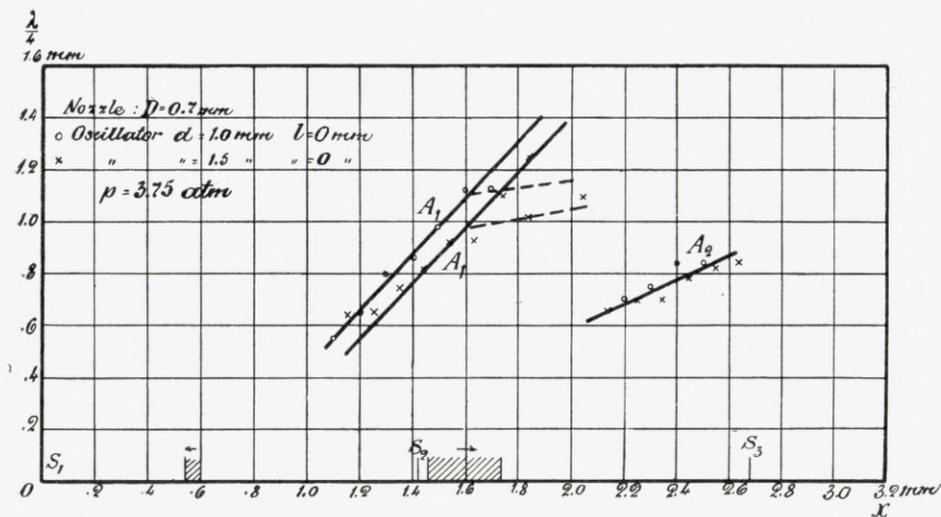


Fig. 12.

The regularity of fig. 12 and fig. 13 is not so pronounced as that of fig. 11. The experiments originate from oscillators of no depth. That means that the jet was directed against the plane end of a small brass cylinder. The experiments show that even with such an "oscillator" waves

¹ The positions of the boundaries S_2 S_3 etc. were determined by means of Prandtl's Theory, regard being taken to the correction respecting the first jet section. Unfortunately, however, the original observations of the over-pressure p , could not be used in the calculation of λ because it proved that the pressure measurement was erroneous. From select experiments, amongst which fig. 11, λ was therefore derived as the difference of abscissae between the A_1 and A_2 curves, and from the λ -values the two pressures 3.75 and 2.74 Atm., which were used throughout the whole series of experiments, were calculated.

are created. But the waves are of comparatively small intensity and do not exhibit any high regularity as to the variation with the position of the oscillator within the interval of instability. The greatest regularity appears within the first jet section in which the loop of the oscillations have a fairly definite position, the latter however changing somewhat with the diameter of the brass-cylinder.

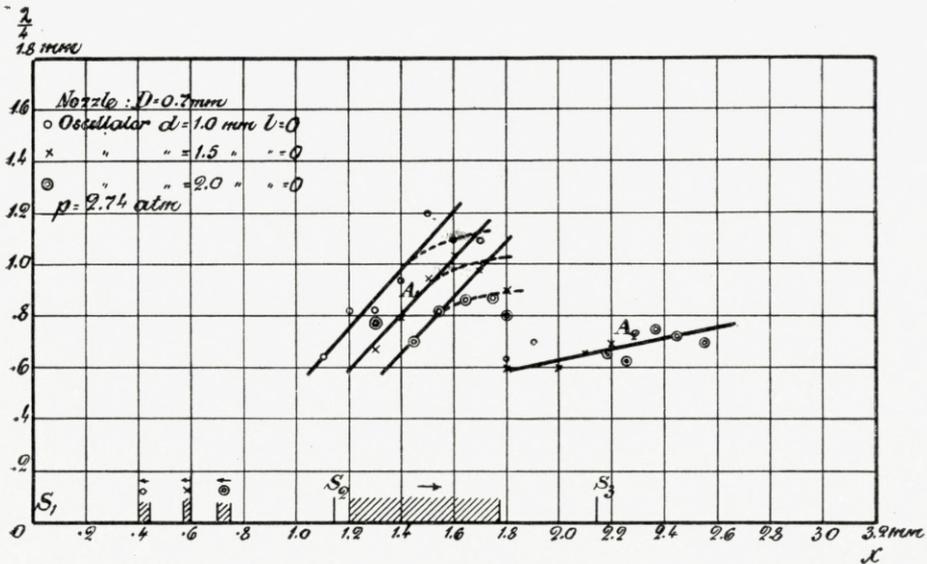


Fig. 13.

Photographs of the jet during the vibrations of the oscillator.

In a fresh series of experiments the variation of the wave-length, measured by means of a Kundt-tube, with the position of the oscillator was again studied, but, in addition, photographs of the jet during the vibrations of the oscillator were taken. In this way a more exact determination of the position of the oscillator relatively to the jet was obtained, and furthermore the photographs gave a more direct insight into the working-manner of the oscillator.

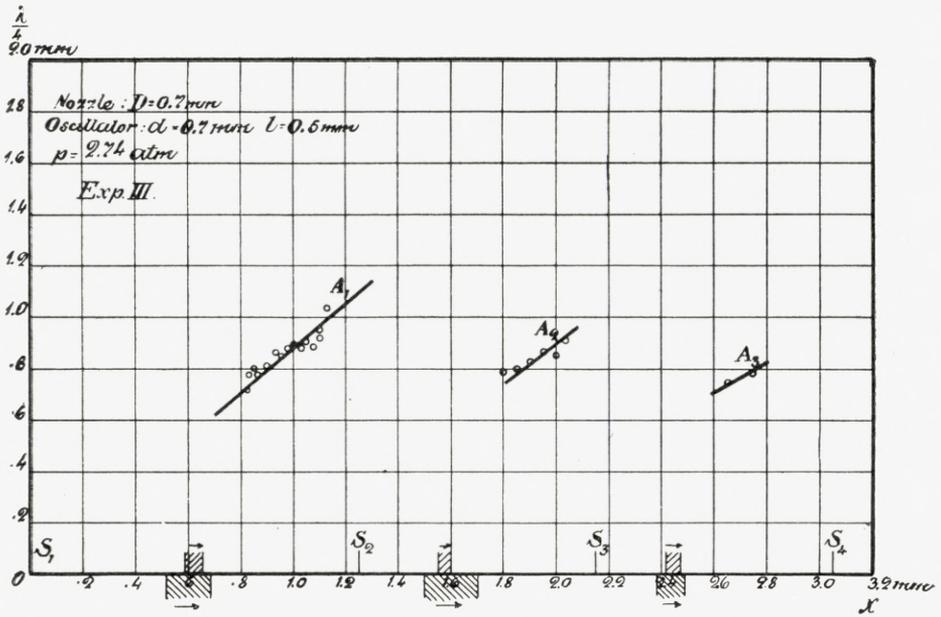


Fig. 14.

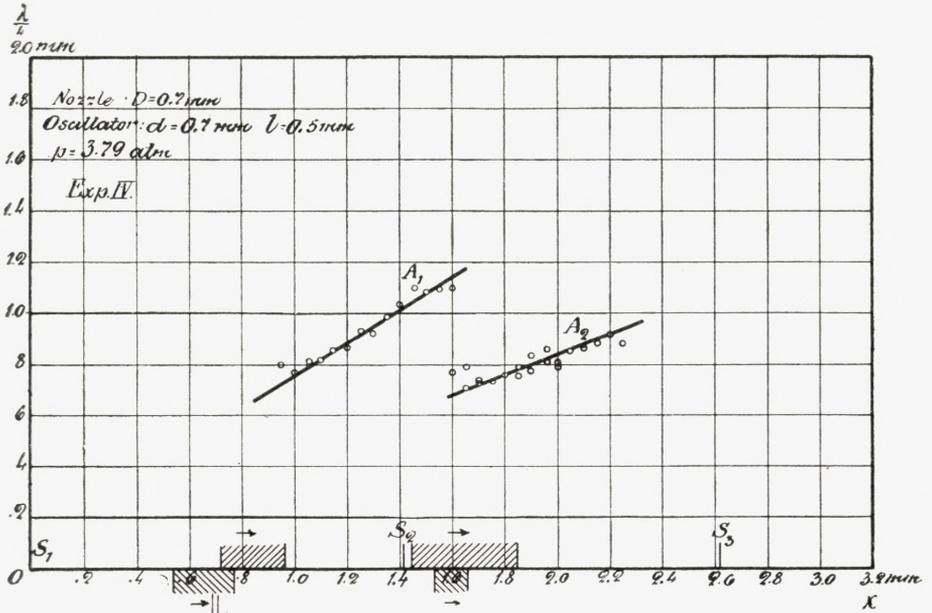


Fig. 15.

In fig. 14—17 four of the Kundt-tube experiments are represented graphically in the same way as above. The A -curves and the corresponding loop intervals are shown, the latter being indicated by hatching above the axis of abscissae. Their positions are mainly the same as in the earlier experiments.

Experiment III fig. 14 exhibits the highest regularity

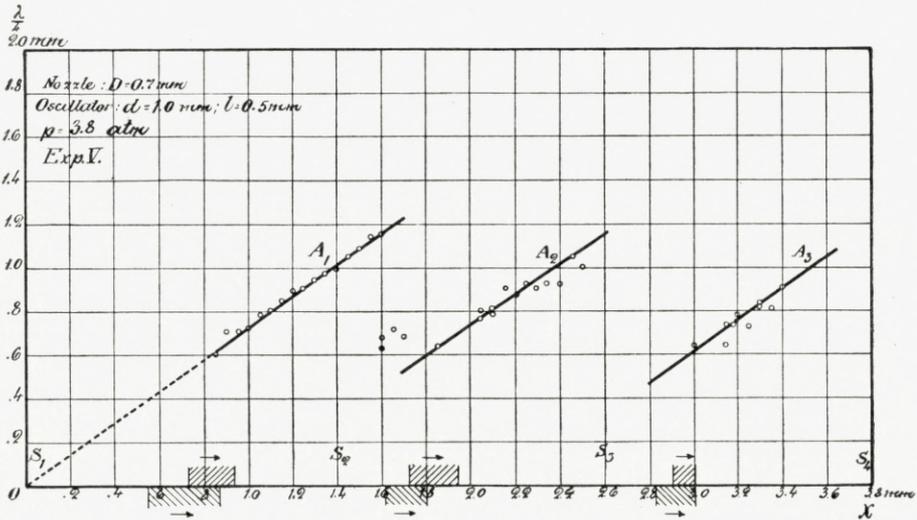


Fig. 16.

obtained. With the somewhat higher pressure in experiment IV fig. 15, the loop interval of the second jet section is rather wide, possibly due to the observations being misinterpreted — the A_2 -curve being perhaps actually a B -curve, comp. fig. 11. However, the explanation may also be that the spreading out of the interval of instability, characteristic of higher over-pressures, has begun to make itself noticeable. In experiment V, fig. 16, there may again be some doubt as to the second interval. In the tracing of the curve the first observations have not been taken

into account. In experiment VI fig. 17 the A-curves seem decidedly less steep. In accordance herewith the loop intervals appear rather wide.

It seemed justifiable to assume that the photographs of the jet in connection with the oscillator would prove fit for a verification of the results of the Kund-tube experi-

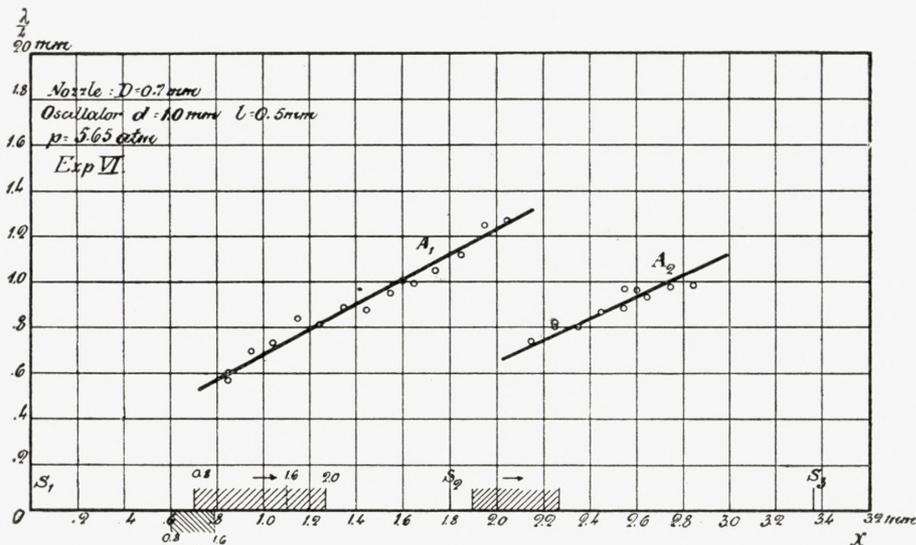


Fig. 17.

ments as to the nearly fixed position of the loop of oscillations. In the photographing, an electric spark was used as the source of light, each picture being, however, taken, illuminated not by one single spark but by a comparatively large number, namely 20—50 consecutive sparks.

Fig. 18 shows a series of photographs obtained in connection with the experiment represented in fig. 14. On considering the pictures in fig. 18 *a* one may observe a rather sharp line in front of the oscillator. It indicates that an abrupt change in pressure, a discontinuity of pressure, is

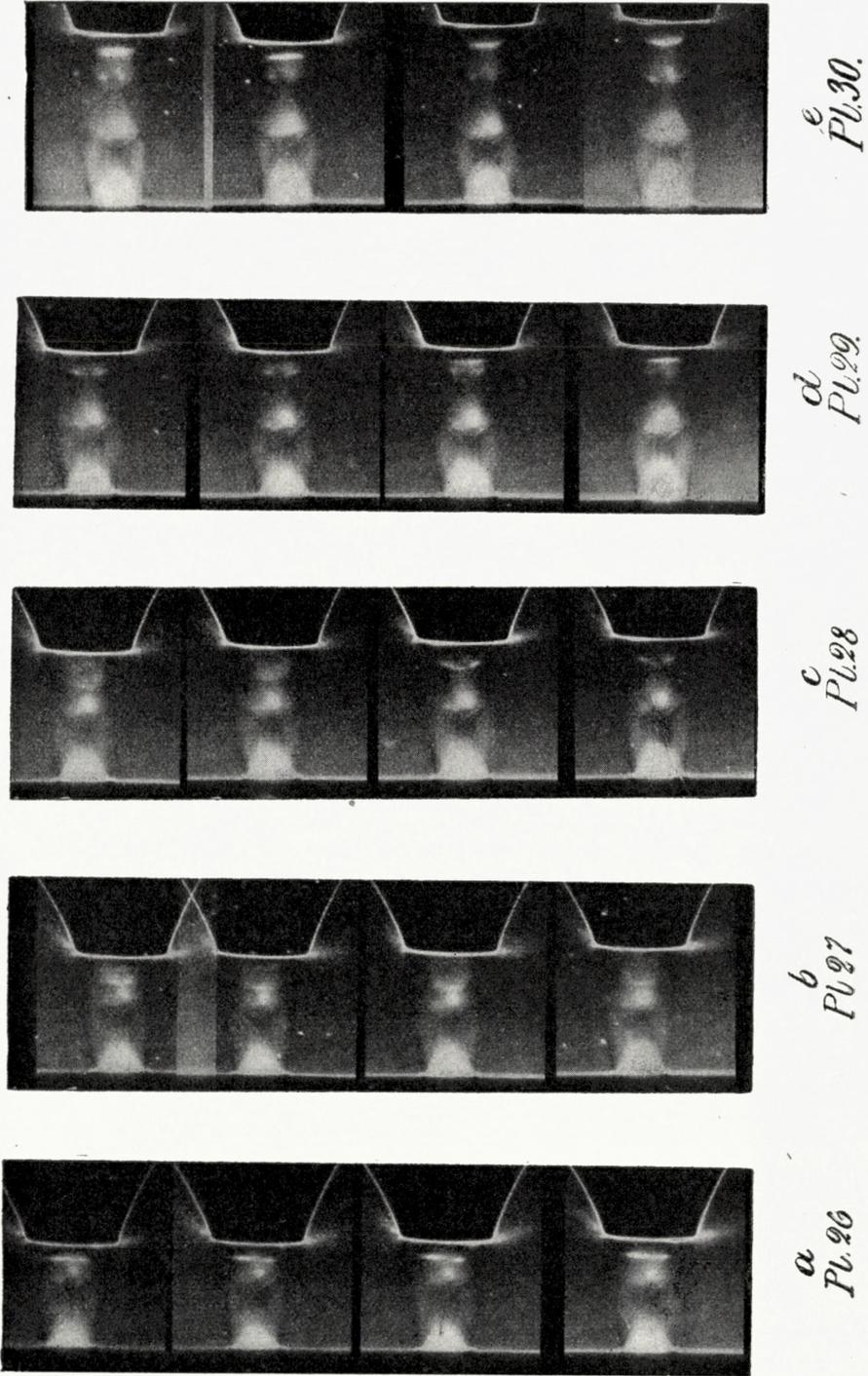


Fig. 18.

formed just before the mouth of the oscillator. If the oscillator is now moved away from the nozzle into an interval of instability the said line becomes diffuse, spreading out to a band of great or small width. The pictures in fig. 18 *b* clearly show the band. Undoubtedly, what is seen is the vibrations of the air inside and in front of the oscillator, which oscillations have thus been made visible. With regard to the interpretation various possibilities occur. The

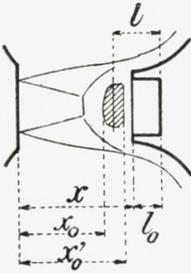


Fig. 19.

simplest explanation is perhaps that the oscillations are carried out by a definite mass of air contained mainly in the oscillator and limited by the said discontinuity. If this be the case the amplitude of the vibrations may be derived directly from the photographs in fig. 18.¹

With the indications of fig. 19 we get for the amplitude of the front of the oscillating air-column $\frac{x_0' - x_0}{2}$. And, if the oscillations are regarded as stationary waves reflected from the bottom of the oscillator the quantity $l = x - \frac{x_0 + x_0'}{2} + l_0$ should be a quarter of a wave-length measured at the temperature of the oscillator. We may compare l with the wave-length of the emitted waves as found by the Kundt-tube, and we may try whether the position of the middle-point of the band of vibrations coincides with that of the loop. The middle-point of the said

¹ The oscillations need of course not be harmonic and probably are not. A picture of them might be obtained by projecting the band of oscillations on a slit parallel to the axis of the jet, a photographic film being moved with great velocity behind the slit. Undoubtedly great technical difficulties would be met with in the realisation of this plan when applied to vibrations of the frequencies considered i. e. ab. 100000. But with similar oscillators of larger dimensions the curve of oscillations might probably be obtained in the way indicated.

band has, as appears from fig. 19, a distance from the nozzle of $\frac{x_0 + x_0'}{2}$. The comparisons indicated have been made in tables I—IV below for the experiments pictured in fig. 14—17. In the figures the intervals of the middle-points of the bands of vibrations have been indicated by hatching below the axis of abscissae. In experiment III the band intervals practically coincide with the loop intervals. In the experiments with higher pressures the intervals determined from the photographs seem to be somewhat

Table I.

Experiment III. Fig. 14. Jet-hole 0.7 mm. Oscillator: $d = 0.7$ mm.
 $l_0 = 0.5$ mm. Over-pressure 2.74 atm. Plates No. 18—30.

No.	$\lambda/4$ Kundt- tube	x_0	x_0'	$\frac{x_0 + x_0'}{2}$	x	l	$\frac{x_0' - x_0}{2}$
	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
18	0.72	0.46	0.57	0.51	0.83	0.82	0.05
19	0.78	0.44	0.60	0.52	0.85	0.83	0.08
—	0.80	0.44	0.64	0.54	0.87	0.83	0.10
20	0.78	0.42	0.62	0.52	0.88	0.86	0.10
—	0.82	0.45	0.67	0.56	0.90	0.84	0.11
—	0.86	0.43	0.70	0.56	0.92	0.86	0.14
—	0.84	0.43	0.75	0.59	0.95	0.86	0.16
21	0.88	0.44	0.76	0.60	0.98	0.88	0.16
—	0.89	0.44	0.83	0.63	1.00	0.87	0.19
—	0.87	0.46	0.88	0.67	1.03	0.86	0.21
—	0.90	0.48	0.89	0.68	1.05	0.87	0.21
22	0.90	0.50	0.82	0.66	1.08	0.92	0.16
—	0.95	0.53	0.81	0.67	1.10	0.93	0.14
—	1.04	0.55	0.78	0.67	1.13	0.96	0.12
27	0.79	1.37	1.62	1.50	1.80	0.80	0.12
—	0.80	1.33	1.65	1.49	1.85	0.86	0.16
—	0.83	1.36	1.76	1.56	1.90	0.84	0.20
—	0.87	1.38	1.87	1.62	1.95	0.83	0.20
28	0.86	1.43	1.90	1.67	2.00	0.83	0.28
—	0.91	1.51	1.89	1.70	2.05	0.85	0.19
30	0.75	2.31	2.46	2.38	2.65	0.77	0.07
—	0.78	2.41	2.52	2.47	2.75	0.78	0.06

Table II.

Experiment IV. Fig. 15. Jet-hole 0.7 mm. Oscillator: $d = 0.7$ mm.
 $l_0 = 0.5$ mm. Over-pressure 3.79 atm. Plates No. 31—41.

No.	$\lambda/4$ Kundt- tube	x	x'	$\frac{x_0 + x_0'}{2}$	x	l	$\frac{x_0' - x_0}{2}$
	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
33	0.86	0.53	0.83	0.68	1.15	0.97	0.15
—	0.87	0.55	0.88	0.72	1.20	0.98	0.17
—	0.94	0.52	0.86	0.69	1.25	1.06	0.17
34	0.92	0.58	0.90	0.74	1.30	1.06	0.16
—	0.98	0.57	0.89	0.73	1.35	1.12	0.16
—	1.03	0.64	0.97	0.80	1.40	1.10	0.16
—	1.10	0.67	0.99	0.83	1.45	1.12	0.16
35	1.09	0.71	1.21	0.96	1.50	1.04	0.25
—	1.10	0.77	1.21	0.99	1.55	1.06	0.22
—	1.10	0.77	1.21	0.99	1.60	1.11	0.22
40	0.81	1.47	1.68	1.57	1.95	0.92	0.11
—	0.79	1.48	1.71	1.60	2.00	0.90	0.12
—	0.85	1.52	1.78	1.65	2.05	0.90	0.13
41	0.86	1.49	1.78	1.64	2.10	0.96	0.14
—	0.87	1.53	1.86	1.69	2.15	0.96	0.17
—	0.90	1.58	1.86	1.72	2.20	0.98	0.14
—	0.87	1.60	1.94	1.77	2.25	0.98	0.17

nearer to the nozzle than the Kundt-tube intervals. In accordance herewith one finds that l is on the average greater than $\lambda/4$ measured by means of the Kundt-tube. In experiment III l and $\lambda/4$ are nearly equal. As will be seen, the amplitude assumes different values in the different jet-sections and moreover varies within each section. On an average the greatest values appear within the first interval of instability in which amplitudes of up to $1/4$ mm. are observed.

In the interpretation of the photographs of fig. 18 given above the layer of discontinuity of pressure in front of the oscillator has in a way been considered as a piston, impenetrable to air, and in its motion following the front of the oscillating mass of air.

Table III.

Experiment V. Fig. 16. Jet-hole 0.7 mm. Oscillator: $d = 1.0$ mm.,
 $l_0 = 0.5$ mm. Over-pressure 3.80 atm. Plates No. 42—57.

No.	$\lambda/4$ Kundt- tube	x_0	x_0'	$\frac{x_0 - x_0'}{2}$	x	l	$\frac{x_0' - x_0}{2}$
	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
42	0.60	0.45	0.66	0.55	0.85	0.80	0.11
—	0.71	0.46	0.74	0.60	0.90	0.80	0.14
43	0.71	0.46	0.74	0.60	0.95	0.85	0.14
—	0.73	0.49	0.80	0.64	1.00	0.86	0.15
—	0.78	0.50	0.85	0.68	1.05	0.87	0.18
—	0.81	0.51	0.87	0.69	1.10	0.91	0.18
44	0.84	0.49	0.81	0.65	1.15	1.00	0.16
—	0.89	0.54	0.87	0.71	1.20	1.01	0.16
—	0.91	0.56	0.87	0.72	1.25	1.03	0.16
—	0.94	0.61	0.87	0.74	1.30	1.06	0.13
45	0.97	0.60	0.91	0.75	1.35	1.10	0.15
—	0.99	0.59	0.93	0.76	1.35	1.09	0.17
—	1.04	0.64	0.96	0.80	1.40	1.10	0.16
—	1.05	0.71	1.00	0.86	1.45	1.09	0.15
49	0.90	1.52	1.70	1.61	2.15	1.04	0.09
—	0.87	1.56	1.72	1.64	2.20	1.06	0.08
—	0.93	1.61	1.75	1.68	2.25	1.07	0.07
50	0.90	1.61	1.83	1.72	2.30	1.08	0.11
—	0.93	1.62	1.84	1.73	2.35	1.12	0.11
—	0.92	1.65	1.86	1.75	2.40	1.15	0.11
—	1.05	1.69	1.91	1.80	2.45	1.15	0.11
54	0.70	2.76	2.90	2.83	3.14	0.81	0.07
—	0.75	2.79	2.90	2.85	3.16	0.81	0.06
—	0.78	2.80	2.96	2.88	3.20	0.82	0.08
55	0.73	2.82	2.98	2.90	3.25	0.85	0.08
—	0.82	2.85	3.02	2.93	3.30	0.87	0.08
—	0.81	2.87	3.03	2.95	3.35	0.90	0.08
—	0.91	2.93	3.07	3.00	3.40	0.90	0.07

The correctness of this view is of course requisite for the reliability of the determination of the amplitude indicated above. The assumption seems sound because the front is the spot where the jet is stopped or at any rate checked. But of course small displacements of the layer relatively to the front of the oscillating air may

Table IV.

Experiment VI. Fig. 17. Jet-hole 0.7 mm. Oscillator: $d = 1.0$ mm.,
 $l_0 = 0.5$ mm. Over-pressure 5.65 atm. Plates No. 58—63.

No.	$\lambda/4$ Kundt- tube	x_0	x_0'	$\frac{x_0 + x_0'}{2}$	x	l	$\frac{x_0' - x_0}{2}$
	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
58	0.58	0.55	0.65	0.60	0.85	0.75	0.15
—	0.70	0.53	0.76	0.64	0.95	0.81	0.12
—	0.73	0.53	0.74	0.64	1.05	0.91	0.10
59	0.80	0.54	0.76	0.65	1.25	1.10	0.11
—	0.88	0.54	0.80	0.67	1.35	1.18	0.13
—	0.87	0.56	0.84	0.70	1.45	1.25	0.14
—	0.94	0.64	0.93	0.78	1.55	1.27	0.15

occur and, if they do occur, will give rise to corresponding errors in the determination of the amplitude and the middle-point of the oscillations.

Some reservation must in addition be taken with respect to the impenetrability of the layer of discontinuity. Undoubtedly most of the air of the jet passes the said layer but it does not accumulate behind the layer but escapes sideward. The flow of air through the layer thus only means a stationary stream which need not essentially influence the oscillations. Fig. 9 seems to throw some light on the question as to the flow through the compression-layer. In front of the Pitot-sound a pronounced layer is seen. To each side of the sound an air-jet or stream appears, exhibiting a characteristic periodic aspect, presumably indicating the same division into sections as occurs in the main jet. These secondary jets seem to be emitted from the edge of the layer of discontinuity through which edge undoubtedly the bulk of the air of the jet passes while no indication of a flow through the central part of the layer appears.

Calculations of the intensity of the oscillations etc.

On the basis of the amplitude-measurements, we may try to form an idea of the intensity of the oscillations, of the pressure variations and of the velocities occurring in the oscillator. In doing so we must however remember

that the value of the amplitude derived from the oscillations of the layer of discontinuity may, for reasons stated above, in some degree be erroneous. Furthermore it should be noted that the formulae, to be used for the calculations, have been derived only for harmonic oscillations of small amplitudes, while the amplitudes of the vibrations considered are comparatively large and the vibrations themselves undoubtedly not harmonic. The estimates must therefore only be considered as roughly approximate.

With a harmonic stationary sound-wave of sufficiently small amplitude the intensity, i. e. the energy pr. cm^3 of the vibrating mass of air, is expressed by

$$1^\circ . \quad I = \frac{1}{4} \rho v_0^2 = \frac{1}{4} \rho (2\pi N a_0)^2$$

a_0 indicating the amplitude of the vibrations, v_0 the maximum value of the velocity of the same vibrations, ρ the density of the air, and N the number of vibrations pr. sec. In experiment III above, a_0 assumes values as high as $\frac{1}{4}$ mm. with a wave-length of ab. 3.4 mm. Corresponding to the said wave-length $N = 10^5$. From $v_0 = 2\pi N a_0$ we get $v_0 = 1.57 \cdot 10^4$ cm./sec. ≈ 157 m./sec. The maximum value δ of the alterations of the density ρ is given by $\delta = v_0/c$, c denoting the velocity of sound i. e. 340 m./sec. We get $\delta = \frac{157}{340} = 0.46$. Finally the greatest relative alteration of the pressure is $\mathcal{A} = \kappa \delta$ ($\kappa = 1.41$) thus in the case considered 0.65 or 65 %. The figures will presumably convey an idea as to the comparatively very high intensities occurring in the generator considered.

We may furthermore try to calculate the efficiency of the generator. In doing so we may imagine the stationary vibrations of the oscillator coming into existence by a wave

of intensity $\frac{I}{2}$ running down to the bottom of the oscillator, being reflected from the same and afterwards radiated from the oscillator. The sound-energy emitted in this manner would be per sec.

$$2^{\circ} \quad W = c \cdot \frac{I}{2} \cdot S,$$

S indicating the area of the cross-section of the oscillator or rather of the vibrating air-column. The intensity I may

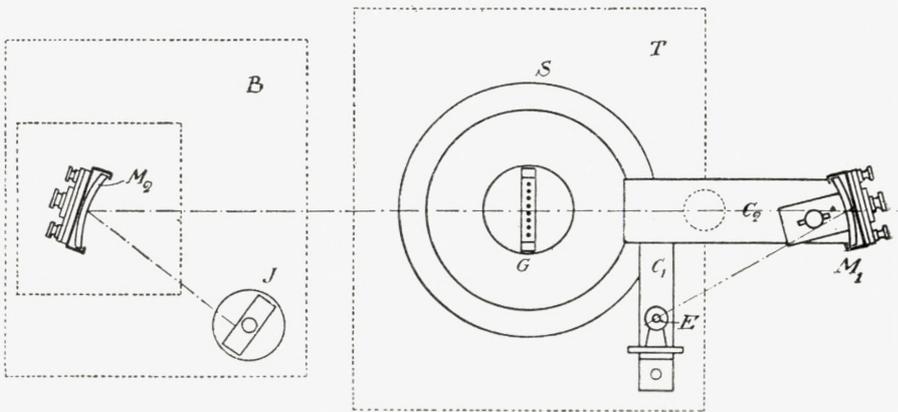


Fig. 20.

be calculated from the expression 1° above. The density ρ in 1° will approximately be equal to the density of the air in the container from which the air streams, because the air-jet is stopped by the oscillator thus getting its kinetic energy transformed into static energy. In the case considered the over-pressure in the container was 2.74 atm. From this ρ is found to be 0.00475, giving the value $2.93 \cdot 10^5$ erg/cm³ for I . We judge the area S through which the energy is radiated to be 1 mm². The radiation accordingly assumes the value $34000 \cdot \frac{1}{100} \cdot \frac{2.93}{2} \cdot 10^5 = 0.5 \cdot 10^8$ erg/sec or 0.51 kg m/sec. The work which must be done in compressing 1 kg of air to the over-pressure of 2.74 atm. is

$9.65 \cdot 10^3$ kg. m. provided the air has a temperature of 20° Celcius before the compression. Through the jet-hole of 0.7 mm. diameter, a quantity of air equal to 0.33 g/sec or $0.33 \cdot 10^{-3}$ kg/sec flows at the over-pressure indicated. The compression work thus becomes 3.2 kg m/sec and the efficiency $\frac{0.5}{3.2} \cdot 100 = 16\%$, a relatively high value.

Spectrum of the sound-waves.

The experiments indicated above were carried out with the aim of throwing light on the state inside the oscillator. We now proceed to describe some investigations on the sound-waves proper. In order to study these waves a

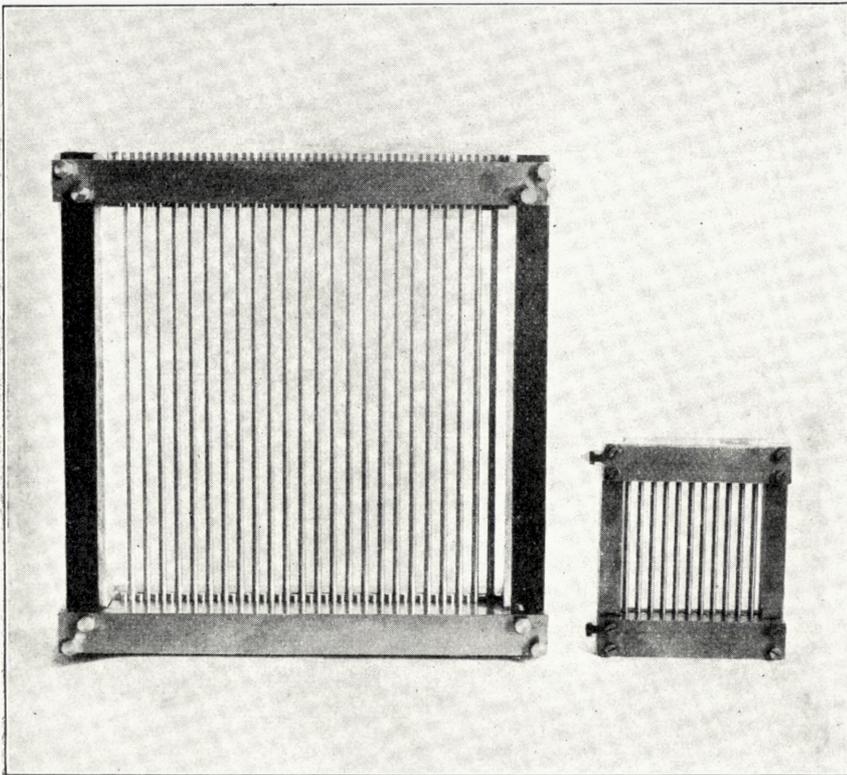


Fig. 21.

grating spectrometer was set up. The spectrometer is shown diagrammatically in fig. 20. G indicates the grating placed on the table of a rather large optical spectrometer S , from which the telescope and the collimator were removed. To

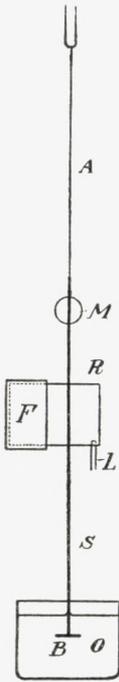


Fig. 22.

the telescope arm an angular steel-piece formed by the two strips C_1 and C_2 was fastened. To C_2 an adjustable concave mirror M_1 was fixed. The strip C_1 supported the generator E adjusted with the mouth of its oscillator in the focus of M_1 . The bundle of parallel sound-rays reflected from M_1 was directed against the grating of which fig. 21 shows a photograph (the smaller of the two). When a spectrum was to be studied the telescope arm with the mirror and the generator was turned until the ray bundle deflected by the grating hit the concave-mirror M_2 by which the rays were collected on the slit of the indicator I . The latter is shown diagrammatically in fig. 22. To a stem S of aluminum-wire a frame R , made likewise of aluminum-wire, was attached. To R a square piece of paper F was fixed, the paper being counterbalanced by a small weight L . The stem

was suspended by a strip of phosphorbronze A . It was fitted with a mirror M for the reading of the deflection and furthermore with a damping disk B submerged in an oil-bath O . The whole system was inclosed in a box, fig. 23, in the wall of which was a slit in front of F and a window before M . The bundle of sound-rays was concentrated in the plane of the slit. The intensity of the sound was estimated from the pressure on F which again was estimated from the deflection of the system. It soon appeared that the production of the spectrum was a very

difficult task. The difficulties originated mainly from diffraction and reflections inside the box inclosing the indicator. They have not yet been fully conquered. When, never-

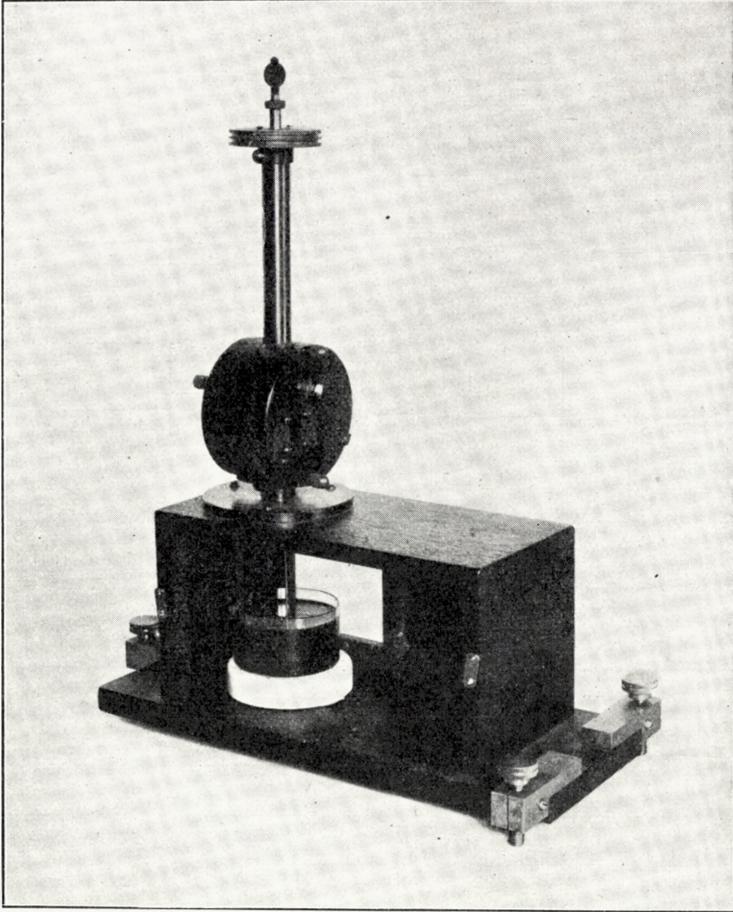


Fig. 23.

theless, results from the spectroscopic investigations will be considered in this paper it is because certain observations, in spite of all imperfection, throw some light on the structure of the waves.

It appeared that the spectra were as a rule rather complex, due partly to the anomalies indicated above. Fig. 24

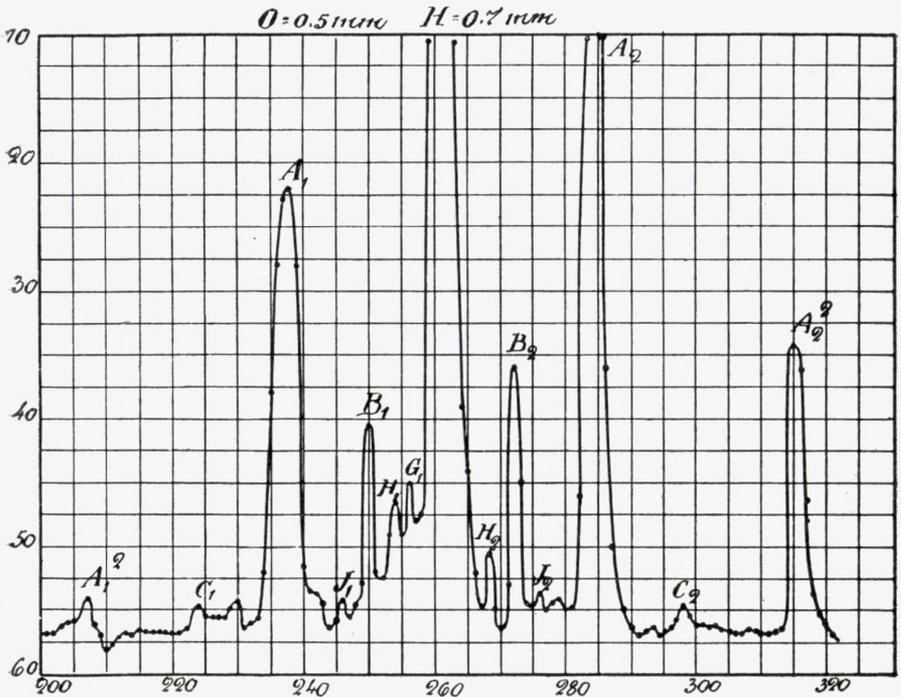


Fig. 24.

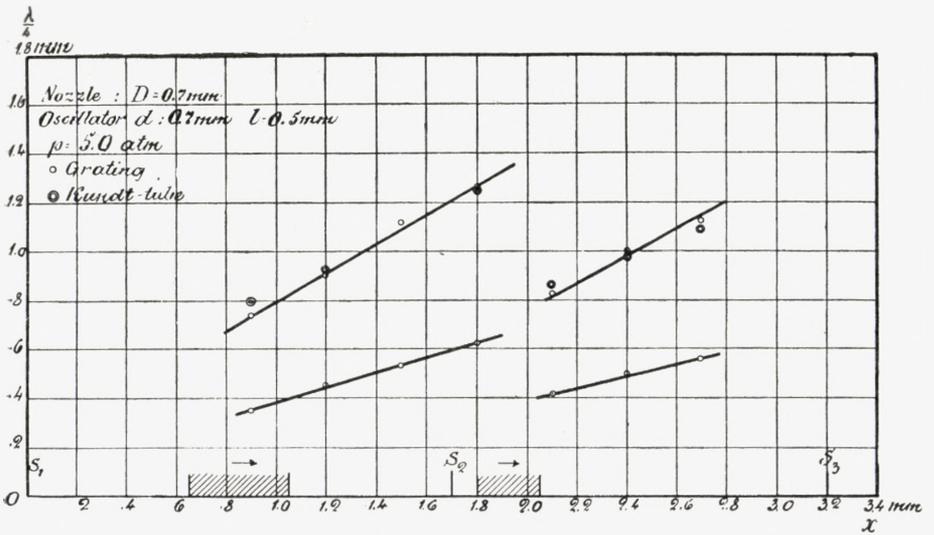


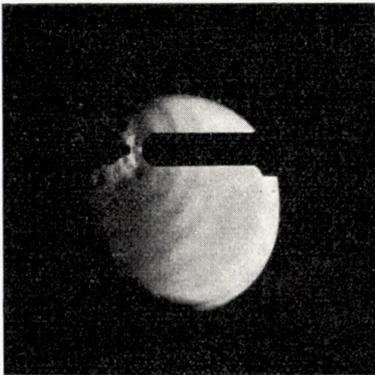
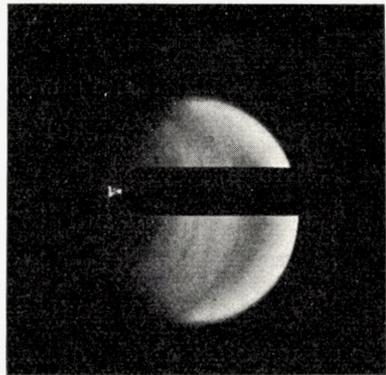
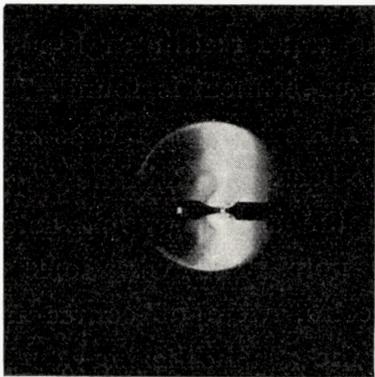
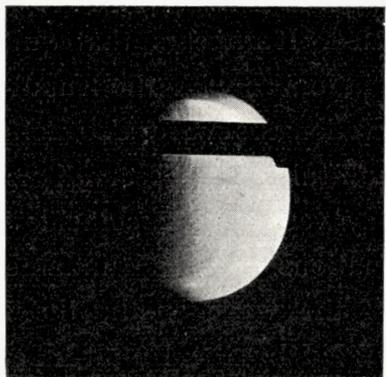
Fig. 25.

represents a typical spectrum. The oscillator had an aperture of 0.7 mm. and a depth of 0.5 mm. The diameter of the jet hole was 0.7 mm., the over-pressure 3.5 atm. The grating constant was 8.00 mm. In the spectrum, fig. 24, A_1 and A_2 indicate the primary spectra of the fundamental note. The spectrometer gave for the said note the wave-length 3.14 mm. while the Kundt-tube gave 3.10 mm. A_1^2 and A_2^2 represent the secondary spectra of the fundamental note. From B_1 and B_2 the presence of a fairly vigorous note with a wave-length practically equal to half of the fundamental note, namely 1.53 mm., may be concluded. H_1 and H_2 , giving $\lambda = 0.97$ mm., seem to represent a note with a frequency thrice that of the fundamental note. In fig. 25 the results of an investigation on the relation between the position of the oscillator and the "spectral-lines" A and B have been represented. It appears that quite the same rectilinear kind of variation as with the Kundt-tube experiment is found. The wave-lengths were also actually measured by means of a Kund-tube. The observations have been entered in the graph. They very nearly coincide with the spectrographic determinations of the fundamental note. The vibrations of half the wave-length, the B -spectra, were of course not revealed by the Kundt-tube. In the graph the boundaries of the jet sections, calculated from Prandtl's expression, and the loop intervals, have furthermore been entered. The complete representation may be compared to fig. 17. Obviously the two pictures convey much the same impression.

Instantaneous photographs of the sound-waves.

From the numerical estimates above it appears that very pronounced pressure gradients must occur in the wave near to the generator. Yet before we were able to make

these estimates we realized that the intensity of the waves must be comparatively very high, thus offering a possibility of making the waves visible by means of instantaneous photographs. An attempt was made and the results proved

Fig. 26 *a*.Fig. 26 *b*.Fig. 26 *c*.Fig. 26 *d*.

highly illustrative with regard to the structure of the waves. In fig. 26 *a—d* four of the photographs have been reproduced, and in the following table results from measurements on the reproduced photographs and others have been entered. It is seen from fig. 26 that the waves mainly appear as rather sharply drawn circles. Especially pronounced is the sharpness in fig. 26 *b*. The distance between

Table V.

No.	Gas	Oscillator		λ Phot.	λ Kundt- tube	$N = \frac{340000}{\lambda}$ Phot.	Fig.
		<i>d</i>	<i>l</i>				
		mm	mm	mm	mm		
22	Atm. air.	1	1	3.62	3.3	94000	26 <i>c</i>
34	—	1	2	5.20	4.8	65400	
36	—	1	1	3.27	3.2	104000	
37	Hydrogen	1	3	3.92	3.84	86700	26 <i>a</i>
38	—	1	3	3.86	3.84	88100	
41	—	0.7	0.5	1.47	—	231000	26 <i>d</i>
30	Atm. air.	0.7	3	6.54	7.14	52000	26 <i>b</i>

consecutive circles is a complete wave-length, as will appear from table V in which λ in the column marked "Phot" denotes the distance between two consecutive circles, while λ in the column marked "Kundt-tube" indicates the wave-length measured by means of the Kundt-tube.

The structure of the waves.

The instantaneous photographs of fig. 26 can hardly be explained in any other way than by ascribing to the radiated waves a very dissymmetric form, say the form indicated in fig. 27. At any rate waves like those in fig. 27, would give pictures of just the observed character. The serrated shape of the waves corresponds

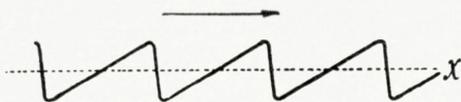


Fig. 27.

to a sudden expansion of the air in the oscillator. Various observations make it probable that the motion of the air in the oscillator is of this character. With a pulsator the phase of discharge was thus, or might at any rate be, essentially shorter than that of the charge. Presumably we are therefore justified in assuming a similar state of things

with the oscillator. The spectrograms, too, correspond fairly well with the wave-shape of fig. 27. It was a characteristic feature of the spectra that they always contained the octave of the fundamental note. This is just what might be expected from the wave-shape indicated as will be understood from fig. 28. In the said figure the wave A_2

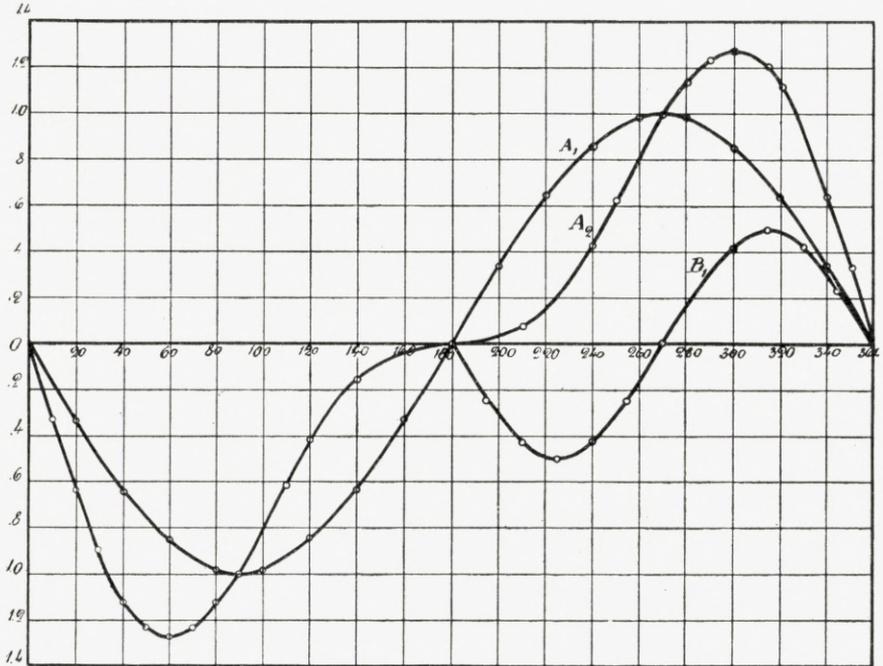


Fig. 28.

has been built up from the two harmonic waves A_1 and B_1 , B_1 being the octave of A_1 and having an amplitude which presumably corresponds to the relative intensity of the octave in the grating experiments. It appears that A_2 mainly has the same character as the waves of fig. 27.

According to the general theory of sound-waves a plane wave cannot proceed through the air without changing its form¹. This

¹ Comp. for instance Lord Rayleigh: Theory of Sound. Sec. Edit. Vol. II, pg. 32.

is due to the fact of the various parts of the wave moving forward with different velocities. In that part of the wave, in which the velocity of the oscillating motion of the particles is v in the direction of the propagation of the wave, the wave proper travels with a velocity $c+v$, c being the average velocity of propagation i. e. "the velocity of sound". On the other hand, the velocity of the wave is $c-v$ at a spot where the particles have the velocity v in the opposite direction of the propagation. The effect of this variation of velocity throughout the wave would just be to change an originally harmonic wave into a wave of the kind shown in fig. 27. It is now a question of some interest whether the deformation considered takes place with the spherical waves radiating from our generator. The velocities of the particles in the waves are certainly of such a size that a distortion would result within a few wave-lengths in the case of a plane wave. The photographs of fig. 26, however, do not at all convey any notion as to a deformation, the circles all having much the same sharpness. We therefore hold the opinion that no such deformation takes place, and might in this connection point out that Lord Rayleigh in his discussion of the deformation suggests that the spherical form of the actual sound waves may account for the obvious discrepancy between the general theory and actual waves, consisting in the latter never being able to reach, far less to pass, the limiting form with a perpendicular front¹.

Most of the experiments described above were carried out as early as in 1920—1921. However, it was not until 1924 that the discussion of the results was brought to an end. Our thanks are due to the Board of The Carlsberg Fund for the means granted us for the accomplishment of the work.

¹ Lord Rayleigh: Theory of sound. Sec. Edit. Vol. II, p. 36.

The Royal Technical Highschool. Physical Laboratory II.
April 1925.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

Mathematisk-fysiske Meddelelser **VII**, 7.

SUR L'APPROXIMATION
D'UN NOMBRE IRRATIONNEL PAR
DES CARRÉS RATIONNELS

PAR

JOHS. MOLLERUP



KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1926

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskabs videnskabelige Meddelelser udkommer fra 1917 indtil videre i følgende Rækker:

Historisk-filologiske Meddelelser,
Filosofiske Meddelelser,
Mathematisk-fysiske Meddelelser,
Biologiske Meddelelser.

Hele Bind af disse Rækker sælges 25 pCt. billigere end Summen af Bogladepriserne for de enkelte Hefter.

Selskabets Hovedkommissionær er *Andr. Fred. Høst & Søn*, Kgl. Hof-Boghandel, København.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

Mathematisk-fysiske Meddelelser **VII**, 7.

SUR L'APPROXIMATION
D'UN NOMBRE IRRATIONNEL PAR
DES CARRÉS RATIONNELS

PAR

JOHS. MOLLERUP



KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1926

Introduction.

Si l'on peut, pour chaque valeur de q , approximer \sqrt{i} avec le défaut $\frac{1}{q}$:

$$(1) \quad k-1 < \frac{p}{q} < \sqrt{i} < \frac{p+1}{p} \leq k \quad (k \text{ entier positif}),$$

on trouve par la relation

$$(2) \quad \frac{p^2}{q^2} < i < \frac{(p+1)^2}{q^2}$$

le nombre i avec le défaut

$$(3) \quad \frac{2p+1}{q^2} < \frac{2k}{q} \Rightarrow 0,$$

q croissant infiniment. On n'obtient donc aucune comparaison immédiate du nombre i avec les fractions entre $\frac{p^2}{q^2}$ et $\frac{(p+1)^2}{q^2}$: $\frac{p^2+1}{q^2}$, $\frac{p^2+2}{q^2}$, ..., $\frac{p^2+2p}{q^2}$. Voilà pourquoi nous appellons ces fractions les fractions critiques du nombre i , correspondant à l'approximation $\frac{1}{q}$ de \sqrt{i} ; aussi l'intervalle $\frac{p^2}{q^2} < x < \frac{(p+1)^2}{q^2}$ sera-t-il nommé l'intervalle critique correspondant. De cette manière s'établit le problème suivant: Trouver l'exactitude augmentée pour \sqrt{i} , par laquelle toutes les fractions critiques $\frac{p^2+1}{q^2}$, $\frac{p^2+2}{q^2}$, ..., $\frac{p^2+2p}{q^2}$, peut-être à l'exception d'une seule, se trouveront en dehors de l'intervalle critique nouveau. Cette question sera résolue par les théorèmes suivants. Nous remarquons d'avance qu'il sera bien naturel d'aller de l'approximation $\frac{1}{q}$ à l'approximation $\frac{1}{2kq^2}$ pour

\sqrt{i} afin d'obtenir l'approximation $\frac{1}{q^2}$ pour i ; car l'approximation $\frac{1}{s}$ pour \sqrt{i} donnera pour i une approximation $< \frac{2k}{s}$. Si l'on pose maintenant

$$\frac{1}{q^2} < \frac{2k}{s},$$

on aura

$$s < 2kq^2.$$

1. Théorème 1. Soit trouvé le nombre irrationnel \sqrt{i} avec l'approximation $\frac{1}{q}$:

$$(4) \quad k-1 < \frac{p}{q} < \sqrt{i} < \frac{p+1}{q} \leq k,$$

d'où suit pour le nombre irrationnel i :

$$(5) \quad \frac{p^2}{q^2} < i < \frac{(p+1)^2}{q^2}.$$

Soit encore \sqrt{i} trouvé avec l'approximation augmentée $\frac{1}{2kq^2}$:

$$(6) \quad \frac{r}{2kq^2} < \sqrt{i} < \frac{r+1}{2kq^2},$$

$$(7) \quad \frac{r^2}{4k^2q^4} < i < \frac{(r+1)^2}{4k^2q^4}.$$

De la première suite de fractions critiques: $\frac{p^2+1}{q^2}, \dots, \frac{p^2+2p}{q^2}$, il se trouve dans le nouvel intervalle

$$(8) \quad \frac{r^2}{4k^2q^4} < x < \frac{(r+1)^2}{4k^2q^4}$$

ou une seule ou aucune.

La démonstration du théorème suit immédiatement du fait que la longueur du nouvel interval pour i sera moindre que $\frac{1}{q^2}$; en effet nous aurons:

$$(9) \quad \frac{(r+1)^2 - r^2}{4k^2q^4} = \frac{2r+1}{4k^2q^4} < \frac{1}{q^2};$$

car

$$(10) \quad \frac{r}{2kq^2} + \frac{r+1}{2kq^2} = \frac{2r+1}{2kq^2} < 2k.$$

Si, par exemple, l'une des fractions critiques: $\frac{p^2+s}{q^2}$, $1 \leq s \leq 2p$, se trouve dans le nouvel intervalle critique, nous pouvons poser:

$$(11) \quad \frac{p^2+s}{q^2} = \frac{4k^2q^2(p^2+s)}{4k^2q^4};$$

ainsi cette fraction sera aussi une des fractions critiques nouvelles: $\frac{r^2+1}{4k^2q^4}, \frac{r^2+2}{4k^2q^4} \dots \frac{r^2+2r}{4k^2q^4}$; il est donc démontré, que par le passage de l'approximation $\frac{1}{q}$ pour \sqrt{i} à l'approximation augmentée $\frac{1}{2kq^2}$, une seule des fractions critiques peut conserver cette qualité.

2. Comme l'approximation $\frac{1}{q}$ du nombre \sqrt{i} est suivie de l'approximation $\frac{1}{2kq^2}$, cette dernière approximation peut être suivie de l'approximation $\frac{1}{2k \cdot 4k^2q^4} = \frac{1}{2^3 k^3 q^4}$, celle-ci par l'approximation $\frac{1}{2k \cdot 2^6 k^6 q^8} = \frac{1}{2^7 k^7 q^8}$ etc. Nous regardons la suite des approximations successives pour \sqrt{i} :

$$(12) \quad \frac{1}{q}; \frac{1}{2kq^2}; \frac{1}{2^3 k^3 q^4}; \frac{1}{2^7 \cdot k^7 \cdot q^8} \dots \frac{1}{2^{2^n-1} \cdot k^{2^n-1} \cdot q^{2^n}}$$

et les intervalles critiques correspondants pour i :

$$(13) \quad I_1; I_2; I_3; I_4 \dots I_{n+1}$$

ayant les longueurs:

$$(14) \quad \left\{ \begin{array}{l} I_1 = \frac{2p+1}{q^2}; I_2 < \frac{1}{q^2}; I_3 < \frac{1}{2^2 k^2 q^4}; I_4 < \frac{1}{2^6 k^6 q^8}; \dots \\ I_{n+1} < \frac{1}{2^{2^n-2} \cdot k^{2^n-2} \cdot q^{2^n}}. \end{array} \right.$$

Pour le cas où i soit un nombre algébrique nous chercherons une condition nécessaire pour qu'une fraction $\frac{p^2+s}{q^2}$, restée critique par le premier passage de l'approximation $\frac{1}{q}$ à l'approximation $\frac{1}{2kq^2}$, reste aussi dans les intervalles critiques suivants. Nous aurons donc besoin du théorème classique de LIOUVILLE: Soit i un nombre algébrique du degré n , satisfaisant à l'équation $f(x) = 0$ du degré n , et soit $q \gg \text{maximum } |f'(x)|$ dans un intervalle autour de i , ne contenant pas plusieurs racines de $f(x)$, on aura toujours $\left| i - \frac{p}{q} \right| > \frac{1}{q^{n+1}}$. La question posée sera résolue par le théorème 2.

3. Théorème 2. Si le nombre i satisfait à une équation algébrique à coefficients entiers du degré m , $f(x) = 0$, où $q^2 > |f'(x)|$ dans un intervalle autour de i , ne contenant pas plusieurs racines de $f(x)$, chaque fraction critique $\frac{p^2+1}{q^2}, \frac{p^2+2}{q^2} \dots \frac{p^2+2p}{q^2}$ sera chassée en dehors de l'intervalle critique I_{n+1} , si l'on a

$$(15) \quad (2kq)^{2^{n-1}-1} \geq q^m;$$

cette relation est en tout cas remplie si $m < 2^{n-1}$.

Pour le démontrer nous remarquons d'abord que toutes les fractions critiques, peut-être à l'exception d'une seule, seront déjà chassées en dehors de l'intervalle critique I_2 ; soit en effet la fraction $\frac{p^2+s}{q^2}$ restant dans I_2 . Si cette fraction $\frac{p^2+s}{q^2}$ reste encore dans I_{n+1} , nous aurons d'après le théorème de LIOUVILLE:

$$(16) \quad \frac{1}{2^{2^n-2} \cdot k^{2^n-2} \cdot q^{2^n}} > \left| i - \frac{p^2+s}{q^2} \right| > \frac{1}{q^{2m+2}},$$

c'est-à-dire que

$$(17) \quad (2kq)^{2^n-2} < q^{2m} \quad \text{ou} \quad (2kq)^{2^{n-1}-1} < q^m.$$

Si donc, au contraire, $(2kq)^{2^{n-1}-1} \geq q^m$, la fraction $\frac{p^2+s}{q^2}$ sera chassée en dehors de l'intervalle I_{n+1} ; pour satisfaire à cette inégalité on peut poser $2^{n-1} > m$. Mais elle sera encore satisfaite pour $2^{n-1} = m$, si $(2kq)^{m-1} \geq q^m$ ou $(2k)^{m-1} \geq q$. Si, par exemple, $m = 2$, la susdite inégalité sera satisfaite pour $n > 2$ et encore pour $n = 2$, si $2k \geq q$; dans ce cas chaque fraction critique aura disparu de l'intervalle I_4 , et si $2k \geq q$ déjà de I_3 . Si $m = 3$, les fractions critiques auront aussi disparu de l'intervalle I_4 .

4. Maintenant nous allons rechercher si le passage de l'approximation $\frac{1}{q}$ à l'approximation $\frac{1}{2kq^2}$ peut être remplacée par le passage à une approximation $\frac{1}{2kq^2-y}$, y étant un assez petit entier positif, sans perdre les résultats obtenus. Pour répondre à cette question nous la séparons en deux: 1) Peut on toujours conserver un intervalle critique $I_2 < \frac{1}{q^2}$, quand on remplace l'approximation $\frac{1}{2kq^2}$ de \sqrt{i} par l'approximation $\frac{1}{2kq^2-y}$? et 2) Si l'on remplaçait l'approximation $\frac{1}{2kq^2}$ par l'approximation $\frac{1}{2kq^2-y}$, pourrait-il arriver que le nouvel intervalle critique pour i contienne 2 fractions critiques? Pour répondre à ces questions nous remarquons d'abord, que

$$(18) \quad \frac{a}{b} \geq \frac{a-xy}{b-y}, \quad 0 < y < b$$

correspond à

$$(19) \quad -ya \geq -bxy \quad \text{ou à} \quad \frac{a}{b} \leq x.$$

Nous démontrons maintenant par un exemple qu'à la première question il faut donner une réponse négative. En effet, nous supposons:

$$(20) \quad k-1 < \frac{p}{q} < \sqrt{i} < \frac{p+1}{q} \leq k$$

et encore, passant à l'approximation $\frac{1}{2kq^2}$:

$$(21) \quad k-1 \leq k - \frac{1}{y} < \frac{2k^2q^2-2}{2kq^2} < \sqrt{i} < \frac{2k^2q^2-1}{2kq^2} < k.$$

Alors nous aurons:

$$(22) \quad \frac{2k^2q^2-2-ky}{2kq^2-y} < \frac{2k^2q^2-2}{2kq^2} < \frac{2k^2q^2-1-ky}{2kq^2-y} < \frac{2k^2q^2-1}{2kq^2}.$$

Supposons par exemple que le nombre \sqrt{i} soit situé entre les deux fractions au milieu; alors nous aurons:

$$(23) \quad \frac{2k^2q^2-2-ky}{2kq^2-y} < \sqrt{i} < \frac{2k^2q^2-1-ky}{2kq^2-y}$$

$$(24) \quad \frac{(2k^2q^2-2-ky)^2}{(2kq^2-y)^2} < i < \frac{(2k^2q^2-1-ky)^2}{(2kq^2-y)^2}.$$

La longueur critique sera

$$(25) \quad \frac{4k^2q^2-2ky-3}{(2kq^2-y)^2} = \frac{1}{q^2} \cdot \frac{y^2-2kq^2y+3q^2}{q^2(2kq^2-y)^2}$$

où le numérateur sera négatif, parce que les zéros du polynome $y^2-2kq^2y+3q^2$, c'est-à-dire les grandeurs:

$$(26) \quad \left\{ \begin{array}{l} kq^2 \pm kq^2 \sqrt{1 - \frac{3}{k^2q^2}} = kq^2 \left(1 \pm \left(1 - \frac{3}{k^2q^2} \right)^{\frac{1}{2}} \right) \\ = kq^2 \left(1 \pm \left(1 - \frac{3}{2k^2q^2} - \frac{9}{8k^4q^4} \dots \right) \right) \\ = \left\{ \begin{array}{l} 2kq^2 - \frac{3}{2k} - \frac{9}{8k^3q^2} \dots \\ \frac{3}{2k} + \frac{9}{8k^3q^2} \dots \end{array} \right. \end{array} \right.$$

sont positifs, et parce que le variable y , étant un assez petit entier positif, est situé entre ces deux zéros.

Nous passons maintenant à la seconde question. Remplaçant l'approximation $\frac{1}{q}$ par l'approximation $\frac{1}{(k-1)q^2}$, nous aurons :

$$\begin{aligned} \frac{(k-1)pq}{(k-1)q^2} = \frac{p}{q} &\leq \frac{(k-1)pq+r}{(k-1)q^2} < \sqrt{i} < \frac{(k-1)pq+r+1}{(k-1)q^2} \leq \frac{p+1}{q} \\ &= \frac{(p+1)(k-1)q}{(k-1)q^2}, \quad 0 \leq r \leq (k-1)q-1 \end{aligned}$$

$$\frac{((k-1)pq+r)^2}{(k-1)^2q^4} < i < \frac{((k-1)pq+r+1)^2}{(k-1)^2q^4},$$

avec le nouvel intervalle critique

$$\frac{2(k-1)pq+2r+1}{(k-1)^2q^4} > \frac{2}{q^2}$$

parce que

$$\frac{1}{2} > (k-1)^2q^2 - (k-1)pq - r = q^2(k-1)\left(k-1-\frac{p}{q}\right) - r,$$

cette dernière grandeur étant négative. Mais, le nouvel intervalle critique étant $> \frac{2}{q^2}$, on est sûr d'y trouver 2 des fractions critiques: $\frac{p^2+1}{q^2} \dots \frac{p^2+2p}{q^2}$.

Remplaçant au contraire $k-1$ par k , le nouvel intervalle critique aura la longueur ($0 \leq r \leq kq-1$)

$$\frac{2kpq+2r+1}{k^2q^4},$$

qui ne sera pas nécessairement $> \frac{2}{q^2}$; nous aurons en effet

$$\frac{2kpq+2r+1}{k^2q^4} < \frac{2}{q^2}, \quad \frac{1}{2} < q^2k\left(k-\frac{p}{q}\right) - r,$$

quand $r = 0$, $\frac{1}{2kq^2} < k - \frac{p}{q}$.

Regardons maintenant les approximations situées entre $\frac{1}{kq^2}$ et $\frac{1}{2kq^2}$ et dans un certain voisinage de cette dernière approximation. Commençons par l'approximation $\frac{1}{2kq^2-3q}$. Nous aurons

$$\frac{p(2kq-3)}{2kq^2-3q} = \frac{p}{q} < \sqrt{i} < \frac{p+1}{q} = \frac{(p+1)(2kq-3)}{2kq^2-3q} \leq k.$$

Dans cette approximation il existe

$$(27) \quad (p+1)(2kq-3) - p(2kq-3) = 2kq-3$$

intervalles, contenant les fractions critiques

$$\frac{p^2+1}{q^2} \dots \frac{p^2+2p}{q^2},$$

savoir les intervalles

$$\frac{(p(2kq-3)+1)^2}{(2kq^2-3q)^2} - \frac{(p(2kq-3))^2}{(2kq^2-3q)^2}, \dots$$

$$\frac{((p+1)(2kq-3))^2}{(2kq^2-3q)^2} - \frac{((p+1)(2kq-3)-1)^2}{(2kq^2-3q)^2}.$$

Nous déterminerons les paramètres selon l'inégalité

$$2p > 2kq-3,$$

laquelle s'accorde avec l'autre inégalité

$$\frac{p+1}{q} \leq k, \quad 2p \leq 2kq-2,$$

si l'on pose $\frac{p+1}{q} = k$. Dans ce cas il existe plusieurs fractions critiques qu'il n'existe d'intervalles appartenant à la nouvelle approximation, c'est-à-dire qu'il existe au moins un intervalle contenant deux fractions critiques (et, naturellement, nous pouvons supposer l'irrationalité i placée dans cet intervalle). Si, au contraire, nous regardons l'approximation plus forte: $\frac{1}{2kq^2-2q}$, nous aurons $2kq-2$ intervalles pour les $2p \leq 2kq-2$ fractions critiques. Pour étudier la distribution des fractions critiques dans ces intervalles nous comptons les intervalles $\geq \frac{1}{q^2}$.

Posons

$$(28) \left\{ \begin{array}{l} \frac{p}{q} = \frac{p(2kq-2)}{2kq^2-2q} \leq \frac{p(2kq-2)+r}{2kq^2-2q} \\ < \frac{p(2kq-2)+r+1}{2kq^2-2q} \leq \frac{(p+1)(2kq-2)}{2kq^2-2q} \leq k; \end{array} \right.$$

l'intervalle pour i :

$$\frac{(p(2kq-2)+r+1)^2}{(2kq^2-2q)^2} > x > \frac{(p(2kq-2)+r)^2}{(2kq^2-2q)^2}$$

aura la longueur

$$(29) \quad \frac{2p(2kq-2)+2r+1}{(2kq^2-2q)^2} \geq \frac{1}{q^2},$$

si

$$(30) \quad r \geq 2(kq-1)(kq-1-p) - \frac{1}{2}.$$

L'intervalle susdit sera donc $> \frac{1}{q^2}$ si

$$(31) \quad r \geq 2(kq-1)(kq-1-p);$$

lisant le signe = on trouve

$$\frac{p(2kq-2)+r}{2kq^2-2q} = \frac{2(kq-1)^2}{2q(kq-1)}.$$

Le nombre cherché des intervalles $\geq \frac{1}{q^2}$ sera donc

$$(32) \quad 2(p+1)(kq-1) - 2(kq-1)^2 = 2(kq-1)(p+2-kq).$$

De la relation

$$\frac{p+1}{q} \leq k$$

on trouve

$$p+2-kq \leq 1$$

c'est-à-dire:

ou sera $p+2-kq = 0$, et alors le nombre cherché des intervalles $\geq \frac{1}{q^2}$ sera 0, tous les $2kq-2$ intervalles seront $< \frac{1}{q^2}$ et il y aura dans chaque intervalle ou une seule fraction critique ou aucune,

ou sera $p+2-kq=1$, le nombre des intervalles $\geq \frac{1}{q^2}$ sera $2(kq-1)=2p$; dans ce cas le nombre des intervalles et le nombre des fractions critiques s'accordent, et chaque intervalle doit contenir exactement une fraction critique.

Maintenant il faut passer aux approximations entre $\frac{1}{2kq^2-2q}$ et $\frac{1}{2kq^2-3q}$, c'est-à-dire l'approximation $\frac{1}{2kq^2-(2+\theta)q}$, $\theta = \frac{1}{q}, \frac{2}{q}, \dots, \frac{q-1}{q}$; quant à ces approximations il nous faut seulement un exemple: $p=kq-1$, parce qu'il s'agit de démontrer que l'approximation regardée ne suffit pas pour nous assurer que chaque intervalle, qu'elle peut indiquer au nombre i , contienne seulement une fraction critique. Nous aurons:

$$\frac{p}{q} = \frac{2(kq-1)^2 - kq\theta + \theta}{2q(kq-1) - \theta q},$$

c'est-à-dire que la première fraction de cette dénominateur après $\frac{p}{q}$ sera la fraction

$$\frac{2(kq-1)^2 - kq\theta + 1}{2q(kq-1) - \theta q},$$

et encore nous trouvons

$$\frac{p+1}{q} = k = \frac{2kq(kq-1) - \theta qk}{2q(kq-1) - \theta q}.$$

Le nombre des intervalles sera donc:

$$(33) \begin{cases} 1 + \{ 2kq(kq-1) - \theta qk - (2(kq-1)^2 - kq\theta + 1) \} \\ = 2(kq-1) = 2p, \end{cases}$$

et le nombre des intervalles indiqués au nombre i sera le même. Le premier de ces intervalles sera l'intervalle

$$\frac{p^2}{q^2} < x < \frac{(2(kq-1)^2 - kq\theta + 1)^2}{(2q(kq-1) - \theta q)^2},$$

et nous posons pour essayer

$$(34) \quad \frac{(2(kq-1)^2 - kq\theta + 1)^2}{(2q(kq-1) - \theta q)^2} < \frac{p^2 + 1}{q^2},$$

en délivrant ce premier intervalle de la présence d'une fraction critique. Pour satisfaire à la relation (34) nous posons:

$$k = 1, \quad q = 5, \quad kq - 1 = 4.$$

La relation (34) se réduit donc à

$$(35) \quad \frac{(33 - 5\theta)^2}{(40 - 5\theta)^2} < \frac{17}{25},$$

et (35) sera satisfaite pour $\theta = \frac{1}{5}, \frac{2}{5}, \frac{3}{5}, \frac{4}{5}$. Le premier intervalle étant délivré de la présence d'une fraction critique, les $2p$ fractions critiques sont distribuées dans les autres $2p - 1$ intervalles, indiqués au nombre i , c'est-à-dire: il existe un intervalle contenant 2 fractions critiques.

Nous avons donc obtenu un résultat exact, qui est contenu dans le théorème suivant:

Théorème 3. Soient \sqrt{i} et i des nombres irrationnels, \sqrt{i} étant déterminé avec l'approximation $\frac{1}{q}$:

$$k - 1 < \frac{p}{q} < \sqrt{i} < \frac{p+1}{q} \leq k, \quad \frac{p^2}{q^2} < < \frac{(p+1)^2}{q^2}.$$

Il existe alors $2p$ fractions critiques: $\frac{p^2+1}{q^2} \dots \frac{p^2+2p}{q^2}$. Passant à l'approximation $\frac{1}{2kq^2-2q}$ pour \sqrt{i} on sera assuré que le nouvel intervalle critique pour i ne contient qu'une seule des fractions critiques nommées (ou peut-être il n'en contient pas du tout). Au contraire, une approximation plus faible ne suffit pas pour obtenir ce résultat; il existe en effet des

nombre*s* irrationnel*s* (\sqrt{j}, j) , $\frac{p}{q} < \sqrt{j} < \frac{p+1}{q}$, $\frac{p^2}{q^2} < j < \frac{(p+1)^2}{q^2}$, tel*s* que, passant à l'approximation plus faible pour \sqrt{j} , on trouve dans le nouvel intervalle critique indiqué au nombre j deux fractions critiques. Passant encore à l'approximation plus forte $\frac{1}{2kq^2}$ on obtiendra que le nouvel intervalle critique pour i aura une longueur $< \frac{1}{q^2}$; au contraire dans le cas d'une approximation plus faible, il se peut que le nouvel intervalle pour i ait une longueur $> \frac{1}{q^2}$.

5. Cette recherche est un exemple d'approximation à un nombre irrationnel par un sous-ensemble partout dense de l'ensemble des nombre*s* rationnel*s*. Une application directe a lieu dans la géométrie élémentaire: Trouver le rapport i des aires de deux figure*s* semblable*s*, le rapport linéaire \sqrt{i} pouvant être trouvé avec l'approximation arbitraire $\frac{1}{q}$.

MATHEMATISK-FYSISKE MEDDELELSER

UDGIVNE AF

DET KGL. DANSKE VIDENSKABERNES SELSKAB

5. BIND (KR. 13,10):

	Kr. ø.
1. NIELSEN, NIELS: Recherches sur les Équations de Lagrange. 1923	3.20
2. KAMPÉ DE FÉRIET, J.: Sur une formule d'addition des Polynomes d'Hermite. 1923	0.50
3. HANSEN, H. M., TAKAMINE, T., and WERNER, SVEN: On the Effect of Magnetic and Electric Fields on the Mercury Spectrum. With two plates and figures in the text. 1923	2.25
4. NIELSEN, NIELS: Recherches sur certaines Équations de Lagrange de formes spéciales. 1923.	3.00
5. NIELSEN, NIELS: Sur le genre de certaines Équations de Lagrange. 1923.	2.25
6. KLOOSTERMAN, H. D.: Ein Satz über Potenzreihen unendlich vieler Variablen mit Anwendung auf Dirichletsche Reihen. 1923.	1.00
7. NIELSEN, NIELS: Notes supplémentaires sur les Équations de Lagrange. 1923.	0.75
8. HANSEN, H. M. and WERNER, S.: The Optical Spectrum of Hafnium. 1923.	0.60
9. GJALDBÆK, J. K.: Über das Potential zwischen der 0.1 n und 3.5 n Kalomelektrode. 1924.	0.60
10. HARTMANN, JUL.: Undersøgelser over Gnisten ved en Kvægsølvstraaalekommutator. 1924.	1.25
11. BJERRUM, NIELS, UNMACK, AUGUSTA und ZECHMEISTER, LÁSZLÓ: Die Dissoziationskonstante von Methylalkohol. 1924.	1.10
12. NIELSEN, JAKOB: Die Gruppe der dreidimensionalen Gittertransformationen. 1924.	1.00

6. BIND (KR. 17,00):

1. NIELSEN, NIELS: Sur l'opération itérative des Équations de Lagrange. 1924	3.10
2. UREY, H. C.: On the Effect of perturbing Electric Fields on the Zeeman Effect of the Hydrogen Spectrum. 1924	0.65
3. BØGGILD, O. B.: On the Labradorization of the Feldspars. With one plate. 1924	3.00
4. PEDERSEN, P. O.: Om elektriske Gnister. II. Eksperimentelle Undersøgelser over Gnistforsinkelse og Gnistdannelse. Med 7 Tavler. 1924	4.30

	Kr. Ø.
5. JUEL, C.: Über Flächen von Maximalindex. 1924.....	1.25
6. NIELSEN, NIELS: Sur une Équation de Lagrange. 1924	1.25
7. HEVESY, G. DE: Recherches sur les propriétés du Hafnium. Avec 2 planches. 1925	6.25
8. BOHR, HARALD: Neuer Beweis eines allgemeinen Kronecker'schen Approximationssatzes. 1924	0.50
9. BJERRUM, NIELS and EBERT, LUDWIG: On some recent Investigations concerning Mixtures of Strong Electrolytes (Transference Numbers and Amalgam Equilibria). 1925	0.75
10. LANDAU, EDM.: Die Ungleichungen für zweimal differentiierbare Funktionen. 1925	1.60

7. BIND:

1. BOHR, HARALD: Unendlich viele lineare Kongruenzen mit unendlich vielen Unbekannten. 1925.....	1.40
2. HARTMANN, JUL., and TROLLE, BIRGIT: On Beat-phenomena in Cylindrical Tubes exposed to Sound-waves. With three plates. 1925	2.85
3. PAULI, W. jr.: Ueber die Intensitäten der im elektrischen Feld erscheinenden Kombinationslinien. 1925	0.65
4. HARDY, G. H. and LITTLEWOOD, J. E.: A theorem concerning series of positive terms, with applications to the theory of functions. 1925	
5. STEFFENSEN, J. F.: On a Generalization of Nörlund's Polynomials. 1926	1.00
6. HARTMANN, JUL., and TROLLE, BIRGIT: New investigation on the air jet generator for acoustic waves. 1926.....	2.40
7. MOLLERUP, JOHS.: Sur l'approximation d'un nombre irrationnel par des carrés rationnels. 1926	0.80

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematisk-fysiske Meddelelser. **VII**, 8.

SUR CERTAINS DÉVELOPPEMENTS
D'UNE FONCTION HOLOMORPHE

PAR

NIELS NIELSEN



KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1926

Pris: Kr. 0,75.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskabs videnskabelige Meddelelser udkommer fra 1917 indtil videre i følgende Rækker:

Historisk-filologiske Meddelelser,
Filosofiske Meddelelser,
Mathematisk-fysiske Meddelelser,
Biologiske Meddelelser.

Hele Bind af disse Rækker sælges 25 pCt. billigere end Summen af Bogladepriserne for de enkelte Hefter.

Selskabets Hovedkommissionær er *Andr. Fred. Høst & Søn*,
Kgl. Hof-Boghandel, København.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

Mathematisk-fysiske Meddelelser. **VII**, 8.

SUR CERTAINS DÉVELOPPEMENTS
D'UNE FONCTION HOLOMORPHE

PAR

NIELS NIELSEN



KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1926

Dans diverses publications, j'ai étudié certaines séries de Lagrange

$$(1) \quad f(x) = \sum_{n=0}^{n=\infty} A_n (\varphi(x))^n,$$

où $\varphi(x)$ est une transcendante entière qui a plusieurs zéros simples

$$\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_n \dots$$

Dans ce cas, il existe toujours des domaines de convergence de la série (1), qui environnent chacun de ces zéros et qui ont comme frontières des courbes

$$C_1(r) C_2(r) \dots C_n(r) \dots,$$

dont les équations se présentent sous la forme commune

$$(2) \quad |\varphi(x)| = r.$$

Nous désignons comme constante de convergence de la série (1) ce nombre positif r qui n'est autre chose que le rayon de convergence de la série de puissances $\sum A_n y^n$.

Quant à cette constante de convergence, elle se détermine généralement d'une telle manière que deux quelconques des domaines de convergence de la série (1) n'ont pas des parties communes.

Soit par exemple

$$\varphi(x) = x^2 + x,$$

les deux domaines de convergence de la série (1) sont limités par l'ellipse de Cassini

$$|x^2 + x| = r,$$

qui correspond généralement à $r \leq \frac{1}{2}$, et qui deviendra, pour $r = \frac{1}{2}$, une lemniscate.

C'est seulement dans le cas où $f(x)$ satisfait à l'équation fonctionnelle

$$f(-x-1) = f(x),$$

que la constante de convergence peut être plus grande que $\frac{1}{2}$.

Posons ensuite

$$\varphi(x) = e^x - 1,$$

les domaines de convergence, limités par la courbe

$$|e^x - 1| = r,$$

correspondent généralement à $r \leq 1$, et c'est seulement dans le cas où $f(x)$ a la période $2\pi i$, savoir

$$f(x + 2\pi i) = f(x),$$

que la constante de convergence peut être plus grande que 1.

Afin d'étudier aussi une série de Lagrange, dans laquelle la transcendante entière $\varphi(x)$ n'a qu'un seul zéro simple, j'ai choisi la fonction

$$\varphi(x) = x e^{-x},$$

ce qui conduira à d'autres développements curieux d'une fonction holomorphe aux environs de l'origine.

Dans ce cas, la frontière du domaine de convergence de notre série de Lagrange est représentée par la courte transcendante $C(r)$

$$|x e^{-x}| = r,$$

ou bien, en posant $x = u + iv$, u et v étant des variables réelles,

$$(3) \quad (u^2 + v^2) e^{-2u} = r^2.$$

Quant à cette courbe, elle est évidemment symétrique par rapport à l'axe réelle, et ses points d'intersection avec cette axe sont déterminés par l'équation transcendante

$$(4) \quad u e^{-u} = \pm r.$$

Étudions tout d'abord le signe négatif, u est nécessairement négatif; posons donc

$$u = -\xi,$$

nous aurons

$$\xi e^{\xi} = r,$$

équation qui n'admet qu'une seule racine positive

$$\xi = \omega(r),$$

car le premier membre de l'équation en question est, pour des valeurs positives de ξ , continu et toujours croissant.

Le seul point d'intersection de l'axe négative et de la courbe $C(r)$ a donc l'abscisse

$$u = -\omega(r).$$

Quant au signe positif du second membre de l'équation (4), je dis que cette équation n'est jamais résoluble, pourvu que $r > \frac{1}{e}$.

En effet, posons

$$g(u) = u e^{-u},$$

nous aurons

$$g'(u) = (1-u) e^{-u}, \quad g''(u) = e^{-u}(u-2),$$

de sorte que la valeur maximum de $g(u)$ correspond à $u = 1$, ce qui donnera, quelle que soit la variable positive u ,

$$g(u) \leq \frac{1}{e};$$

c'est-à-dire que l'équation

$$u e^{-u} = r$$

n'est jamais résoluble pour $r > \frac{1}{e}$, tandis que cette équation a une et seulement une racine positive, pourvu que $r \leq \frac{1}{e}$.

Cela posé, il est évident que la courbe $C(r)$ est fermée, pourvu que $r \leq \frac{1}{e}$, et seulement dans ce cas.

Quant à cette courbe, posons tout d'abord, dans (3), $u = 0$, il résulte

$$v = \pm r,$$

tandis que l'hypothèse $v = \alpha u$ conduira aux deux équations

$$u e^{-u} = \pm \frac{r}{\sqrt{1 + \alpha^2}},$$

ce qui donnera, pour le signe négatif qui figure au second membre,

$$u = -\omega \left(\frac{r}{\sqrt{1 + \alpha^2}} \right),$$

tandis que le signe positif est inapplicable, à moins que

$$r \leq \frac{\sqrt{1 + \alpha^2}}{e}.$$

Supposons donc $r > \frac{1}{e}$, il résulte, en vertu de cette dernière condition,

$$|\alpha| \geq \sqrt{e^2 r^2 - 1},$$

ce qui donnera la proposition:

Un rayon vecteur quelconque et une courbe $C(r)$ ont au plus un seul point d'intersection.

Soit maintenant

$$(5) \quad f(x) = a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + \dots + a_n x^n + \dots$$

une fonction holomorphe aux environs de l'origine, il existe toujours un développement de la forme

$$(6) \quad f(x) = \sum_{n=0}^{n=\infty} A_n (x e^{-x})^n,$$

et les coefficients de cette série de Lagrange se déterminent par les formules

$$(7) \quad A_0 = a_0, \quad A_n = \frac{1}{n!} D_x^{n-1} (e^{nx} f'(x))_{x=0},$$

ce qui donnera, pour $n \geq 1$,

$$(8) \quad A_n = \frac{n^{n-1}}{n!} \sum_{s=0}^{s=n-1} \binom{n-1}{s} \frac{(s+1)! a_{s+1}}{n^s}.$$

Posons par exemple

$$f(x) = e^{\alpha x},$$

α étant une constante différente de zéro, mais quelconque du reste, nous aurons

$$(9) \quad e^{\alpha x} = 1 + \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{\alpha (\alpha + n)^{n-1}}{n!} (x e^{-x})^n.$$

Quant à la constante de convergence de cette série de Lagrange, appliquons la formule de Stirling

$$n! = \sqrt{2\pi} n^{n+\frac{1}{2}} e^{\frac{\theta}{12n}-n}, \quad 0 < \theta < 1,$$

nous aurons

$$\lim_{n=\infty} \left| \sqrt{\frac{\alpha (\alpha + n)^{n-1}}{n!}} \right| = e;$$

c'est-à-dire que la constante de convergence de la série (9) est égale à $\frac{1}{e}$, de sorte que la courbe correspondante $C(r)$ est fermée.

Or, $e^{\alpha x}$ étant une transcendante entière, on aura :

La constante de convergence r de la série (6), représentant une fonction holomorphe aux environs de l'origine, est généralement au plus égale à $\frac{1}{e}$, de sorte que la courbe $C(r)$ est fermée.

Je n'ai pu trouver aucune condition qui doit être remplie par la fonction $f(x)$, pour que la constante de convergence correspondante soit plus grande que $\frac{1}{e}$. Mais le résultat obtenu, en ce qui concerne la valeur de r , conduira à des résultats assez curieux.

A cet effet, appliquons la formule intégrale de Cauchy

$$\frac{2}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} (\cos \varphi)^{\nu-1} \cos(\varrho \varphi) d\varphi = \frac{\Gamma(\nu)}{2^{\nu-1} \Gamma\left(\frac{\nu+\varrho+1}{2}\right) \Gamma\left(\frac{\nu-\varrho+1}{2}\right)},$$

où il faut supposer positive la partie réelle de ν , ce qui nous exprimons en écrivant

$$R(\nu) > 0;$$

posons ensuite

$$(10) \quad F_1(x) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} f(x \cos \varphi) (x \cos \varphi)^{\nu-1} \cos(\varrho \varphi) d\varphi, \quad R(\nu) > 0,$$

où $f(x)$ désigne la série de puissances (5), il résulte

$$(11) \quad F_1(x) = \sum_{s=0}^{s=\infty} \frac{\Gamma(\nu+s) a_s}{\Gamma\left(\frac{\nu+\varrho+s+1}{2}\right) \Gamma\left(\frac{\nu-\varrho+s+1}{2}\right)} \left(\frac{x}{2}\right)^{\nu+s-1},$$

et la série de puissances obtenue en supprimant la facteur $x^{\nu-1}$ a évidemment le même rayon de convergence que (5).

Partons maintenant de l'intégrale eulérienne de première espèce, écrite sous la forme

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}} (\sin 2\psi)^\nu (\cot \psi)^\varrho d\psi = \frac{2^{\nu-1} \Gamma\left(\frac{\nu+\varrho+1}{2}\right) \Gamma\left(\frac{\nu-\varrho+1}{2}\right)}{\Gamma(\nu+1)},$$

nous aurons, en vertu de (10),

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}} F_1(x \sin 2\psi) (x \sin 2\psi) (\cot \psi)^\varrho d\psi = \sum_{s=0}^{s=\infty} \frac{a_s x^{\nu+\varrho}}{\nu+s},$$

ce qui donnera finalement

$$(12) \quad D_x \int_0^{\frac{\pi}{2}} F_1(x \sin 2\psi) (x \sin 2\psi) (\cot \psi)^\varrho d\psi = x^{\nu-1} f(x).$$

En second lieu, partons de l'intégrale eulérienne, puis posons

$$(13) \quad F_2(x) = 2 \int_0^{\frac{\pi}{2}} f(x \sin 2\psi) (x \sin 2\psi)^\nu (\cot \psi)^\varrho d\psi,$$

nous aurons de même

$$(14) \quad F_2(x) = \sum_{s=0}^{s=\infty} \frac{\Gamma\left(\frac{\nu+\varrho+s+1}{2}\right) \Gamma\left(\frac{\nu-\varrho+s+1}{2}\right)}{\Gamma(\nu+s+1)} a_s (2x)^{\nu+s},$$

de sorte que l'intégrale de Cauchy donnera ici

$$(15) \quad \frac{1}{\pi} D_x \int_0^{\frac{\pi}{2}} F_2(x \cos \varphi) \frac{\cos(\varrho \varphi)}{\cos \varphi} d\varphi = x^{\nu-1} f(x).$$

Il est évident que la série de puissances qui représente la fonction $x^{-\nu} F_2(x)$ a le même rayon de convergence que (5).

Posons ensuite

$$(16) \quad \Phi_\nu(x) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} e^{-x \cos \varphi} (x \cos \varphi)^{\nu-1} \cos(\varrho \varphi) d\varphi,$$

il résulte, en vertu de (10) et (11),

$$(17) \quad \Phi_{\nu}(x) = \sum_{s=0}^{s=\infty} \frac{(-1)^s \Gamma(\nu+s)}{s! \Gamma\left(\frac{\nu+\varrho+s+1}{2}\right) \Gamma\left(\frac{\nu-\varrho+s+1}{2}\right)} \left(\frac{x}{2}\right)^{\nu+s-1}.$$

De plus, nous aurons, quel que soit le positif entier n ,

$$(18) \quad \frac{1}{n^{\nu+n-1}} \Phi_{\nu+n}(nx) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} e^{-nx \cos \varphi} (x \cos \varphi)^{\nu+n-1} \cos(\varrho \varphi) d\varphi,$$

tandis que la formule (12) donnera

$$(19) \quad \left\{ \begin{aligned} D_x \int_0^{\frac{\pi}{2}} \Phi_{\nu+n}(nx \sin 2\psi) (x \sin 2\psi) (\cot \psi)^{\varrho} d\psi = \\ = n^{\nu+n-1} (x e^{-x})^n x^{\nu-1}. \end{aligned} \right.$$

En second lieu, posons

$$(20) \quad \Psi_{\nu}(x) = 2 \int_0^{\frac{\pi}{2}} e^{-x \sin 2\psi} (x \sin 2\psi)^{\nu} (\cot \psi)^{\varrho} d\psi,$$

nous aurons, en vertu de (13) et (14),

$$(21) \quad \Psi_{\nu}(x) = \sum_{s=0}^{s=\infty} \frac{(-1)^s \Gamma\left(\frac{\nu+\varrho+s+1}{2}\right) \Gamma\left(\frac{\nu-\varrho+s+1}{2}\right)}{s! \Gamma(\nu+s+1)} (2x)^{\nu+\varrho},$$

ce qui donnera, quel que soit le positif entier n ,

$$(22) \quad \frac{1}{n^{\nu+n}} \Psi_{\nu+n}(nx) = 2 \int_0^{\frac{\pi}{2}} e^{-nx \sin 2\psi} (x \sin 2\psi)^{\nu+n} (\cot \psi)^{\varrho} d\psi,$$

de sorte que nous aurons ici

$$(23) \quad \frac{1}{\pi} D_x \int_0^{\frac{\pi}{2}} \Psi_{\nu+n}(nx \cos \varphi) \frac{\cos(\varrho \varphi)}{\cos \varphi} d\varphi = n^{\nu+n} (x e^{-x})^n x^{\nu-1}.$$

Choisissons maintenant les paramètres ν et ϱ d'une telle manière que les fonctions gamma qui figurent dans les

fonctions précédentes aient un sens, ce qui exige que ν ne soit égal ni à zéro ni à un négatif entier, et que ni $\nu + \rho$ ni $\nu - \rho$ ne soit égal à un négatif entier; nous aurons à démontrer le théorème:

Une fonction $f(x)$, holomorphe aux environs de l'origine, est toujours développable en séries de la forme

$$(24) \quad f(x) = b_0 + \left(\frac{2}{x}\right)^{\nu-1} \sum_{n=0}^{n=\infty} b_n \Phi_{\nu+n}(nx)$$

$$(25) \quad f(x) = c_0 + \left(\frac{1}{2x}\right)^{\nu} \sum_{n=0}^{n=\infty} c_n \Psi_{\nu+n}(nx),$$

et le domaine de convergence de chacune de ces séries a généralement la même frontière $|xe^{-x}| = r$, où $r \leq \frac{1}{e}$.

Il suffit évidemment d'étudier une seule de ces deux séries, par exemple la première.

Partons donc des formules (10) et (18), nous aurons, en vertu de (5) et (6),

$$26) \quad F_1(x) = \frac{\Gamma(\nu) A_0}{\Gamma\left(\frac{\nu+\rho+1}{2}\right) \Gamma\left(\frac{\nu-\rho-1}{2}\right)} \left(\frac{x}{2}\right)^{\nu-1} + \sum_{s=1}^{s=\infty} \frac{A_s}{s^{\nu+s-1}} \Phi_{\nu+s}(sx),$$

où nous supposons $R(\nu) > 0$, et il est évident que les formules (12) et (19) conduiront de (26) à la série (6), pourvu que $R(\nu \pm \rho) > 1$, de sorte que le domaine de convergence de la série (26) est généralement une courbe $|xe^{-x}| = r$ qui correspond à $r \leq \frac{1}{e}$, parce que la série (6) a ce domaine de convergence.

Remarquons maintenant que les séries qui figurent aux deux membres de (26) sont uniformément convergentes pour des valeurs de x situées aux environs de l'origine,

nous pouvons ordonner comme série de puissances par rapport à x le second membre de (26), ce qui donnera une suite de relations rationnelles entre les paramètres ν et ϱ , relations qui sont vraies, pourvu que tous les coefficients de $F_1(x)$ et des $\Phi_{\nu+n}(nx)$ aient un sens.

Quant aux coefficients b_n et c_n des séries (24) et (25), partons de la série de puissances (5) qui représente $f(x)$, nous aurons, en vertu de (7) et (11), pour les coefficients b_μ ,

$$(27) \left\{ \begin{aligned} b_0 &= \frac{\Gamma\left(\frac{\nu+\varrho+1}{2}\right) \Gamma\left(\frac{\nu-\varrho+1}{2}\right)}{\Gamma(\nu)} a_0 \\ b_n &= \frac{n^{-\nu}}{n!} \sum_{s=0}^{s=n-1} \binom{n-1}{s} \frac{(s+1)! a_{s+1}}{n^s} \frac{\Gamma\left(\frac{\nu+\varrho+s+1}{2}\right) \Gamma\left(\frac{\nu-\varrho+s+1}{2}\right)}{\Gamma(\nu+s+1)} \end{aligned} \right.$$

et, pour les c_μ ,

$$(28) \left\{ \begin{aligned} c_0 &= \frac{\Gamma(\nu+1)}{\Gamma\left(\frac{\nu+\varrho+2}{2}\right) \Gamma\left(\frac{\nu-\varrho+2}{2}\right)} a_0 \\ c_n &= \frac{n^{-\nu-1}}{n!} \sum_{s=0}^{s=n-1} \binom{n-1}{s} \frac{(s+1)! a_{s+1}}{n^s} \frac{\Gamma(\nu+s+1)}{\Gamma\left(\frac{\nu+\varrho+s+2}{2}\right) \Gamma\left(\frac{\nu-\varrho+s+2}{2}\right)} \end{aligned} \right.$$

On aura par exemple, en vertu de (9),

$$(29) \left\{ \begin{aligned} &\frac{\Phi_\nu(\alpha x)}{\alpha^{\nu-1}} = \\ &= \frac{\Gamma(\nu) \left(\frac{x}{2}\right)^{\nu-1}}{\Gamma\left(\frac{\nu+\varrho+1}{2}\right) \Gamma\left(\frac{\nu-\varrho+1}{2}\right)} + \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{(-1)^n \alpha (n-\alpha)^{n-1}}{n! n^{\nu+n-1}} \Phi_{\nu+n}(nx), \end{aligned} \right.$$

$$(30) \left\{ \begin{aligned} &\frac{\Psi_\nu(\alpha x)}{\alpha^{\nu-1}} = \\ &= \frac{\Gamma\left(\frac{\nu+\varrho+1}{2}\right) \Gamma\left(\frac{\nu+\varrho-1}{2}\right)}{\Gamma(\nu+1)} (2x)^\nu + \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{(-1)^n \alpha (n-\alpha)^{n-1}}{n! n^{\nu+n}} \Psi_{\nu+n}(nx) \end{aligned} \right.$$

et le domaine commun de convergence de ces deux séries a la frontière $|x e^{-x}| = \frac{1}{e}$.

Nous avons encore à étudier l'hypothèse

$$f(x) = x^p,$$

p étant un positif entier, quelconque du reste, ce qui donnera, en vertu de (8),

$$(31) \quad \frac{x^p}{p} = \sum_{n=p}^{n=\infty} \frac{n^{n-p-1}}{(n-p)!} (x e^{-x})^n,$$

série dont la constante de convergence est égale à $\frac{1}{e}$.

Appliquons ensuite les formules (28) et (29), il résulte les deux développements

$$(32) \quad A_p(\nu, \varrho) x^{\nu+p-1} = \sum_{n=p}^{n=\infty} \frac{\Phi_{\nu+n}(nx)}{(n-p)! n^{\nu+p}}$$

$$(33) \quad B_p(\nu, \varrho) (2x)^{\nu+p} = \sum_{n=p}^{n=\infty} \frac{\Psi_{\nu+n}(nx)}{(n-p)! n^{\nu+p+1}},$$

où nous avons posé pour abrégé

$$A_p(\nu, \varrho) = \frac{\Gamma(\nu+p)}{p \Gamma\left(\frac{\nu+\varrho+p+1}{2}\right) \Gamma\left(\frac{\nu-\varrho+p+1}{2}\right)}$$

$$B_p(\nu, \varrho) = \frac{\Gamma\left(\frac{\nu+\varrho+p+1}{2}\right) \Gamma\left(\frac{\nu-\varrho+p+1}{2}\right)}{p \Gamma(\nu+p+1)},$$

et les deux séries (32) et (33) ont le même domaine de convergence que (31).

Supposons maintenant plus grande que $\frac{1}{e}$ la constante de convergence r , il résulte de nos remarques sur la courbe $C(r)$, que les deux séries (24) et (25) sont certainement convergentes à l'intérieur de la courbe fermée $C(r)$.

Considérons par exemple la fonction

$$(34) \quad \frac{1}{2-xe^{-x}} = a_0 + a_1x + a_2x^2 + \dots + a_nx^n + \dots,$$

où les coefficients a_n sont à déterminer comme suit

$$a_0 = \frac{1}{2}, \quad a_n = \sum_{s=1}^{s=n} \frac{(-1)^{n-s} s^{n-s}}{(n-s)! 2^{s+1}},$$

ces deux séries (24) et (25) sont certainement convergentes à l'intérieur de la courbe $C(2)$.

Nous avons encore à étudier la transcendante entière

$$(35) \quad e^{xe^{-x}} = a_0 + a_1x + a_2x^2 + \dots + a_nx^n + \dots,$$

où il faut admettre

$$a_0 = 1, \quad a_n = \sum_{s=1}^{s=n} \frac{(-1)^{n-s} s^{n-s}}{(n-s)!};$$

dans ce cas, les séries (24) et (25) sont convergentes pour une valeur quelconque de x , résultat qui est bien curieux en comparaison avec les formules (32) et (33).

En effet, développons, conformément aux formules (32) et (33), les termes de la série (35), le domaine de convergence de tous ces développements sont finis, tandis que la somme de ces développements est convergente dans toute l'étendue du plan des x .

MATHEMATISK-FYSISKE MEDDELELSER

UDGIVNE AF

DET KGL. DANSKE VIDENSKABERNES SELSKAB

5. BIND (KR. 13,10):

	Kr. Ø.
1. NIELSEN, NIELS: Recherches sur les Équations de Lagrange. 1923	3.20
2. KAMPÉ DE FÉRIET, J.: Sur une formule d'addition des Polynomes d'Hermite. 1923	0.50
3. HANSEN, H. M., TAKAMINE, T., and WERNER, SVEN: On the Effect of Magnetic and Electric Fields on the Mercury Spectrum. With two plates and figures in the text. 1923	2.25
4. NIELSEN, NIELS: Recherches sur certaines Équations de Lagrange de formes spéciales. 1923.	3.00
5. NIELSEN, NIELS: Sur le genre de certaines Équations de Lagrange. 1923.	2.25
6. KLOOSTERMAN, H. D.: Ein Satz über Potenzreihen unendlich vieler Variablen mit Anwendung auf Dirichletsche Reihen. 1923.	1.00
7. NIELSEN, NIELS: Notes supplémentaires sur les Équations de Lagrange. 1923.	0.75
8. HANSEN, H. M. and WERNER, S.: The Optical Spectrum of Hafnium. 1923.	0.60
9. GJALDBÆK, J. K.: Über das Potential zwischen der 0.1 n und 3.5 n Kalomelektrode. 1924.	0.60
10. HARTMANN, JÜL.: Undersøgelser over Gnisten ved en Kvægsølystraalekommutator. 1924.	1.25
11. BJERRUM, NIELS, UNMACK, AUGUSTA und ZECHMEISTER, LÁSZLÓ: Die Dissoziationskonstante von Methylalkohol. 1924.	1.10
12. NIELSEN, JAKOB: Die Gruppe der dreidimensionalen Gittertransformationen. 1924.	1.00

6. BIND (KR. 17,00):

1. NIELSEN, NIELS: Sur l'opération itérative des Équations de Lagrange. 1924.	3.10
2. UREY, H. C.: On the Effect of perturbing Electric Fields on the Zeeman Effect of the Hydrogen Spectrum. 1924	0.65
3. BØGGILD, O. B.: On the Labradorization of the Feldspars. With one plate. 1924	3.00
4. PEDERSEN, P. O.: Om elektriske Gnister. II. Eksperimentelle Undersøgelser over Gnistforsinkelse og Gnistdannelse. Med 7 Tavler. 1924	4.30

	Kr. Ø.
5. JUEL, C.: Über Flächen von Maximalindex. 1924	1.25
6. NIELSEN, NIELS: Sur une Équation de Lagrange. 1924	1.25
7. HEVESY, G. DE: Recherches sur les propriétés du Hafnium. Avec 2 planches. 1925	6.25
8. BOHR, HARALD: Neuer Beweis eines allgemeinen Kronecker'schen Approximationssatzes. 1924	0.50
9. BJERRUM, NIELS and EBERT, LUDWIG: On some recent Investigations concerning Mixtures of Strong Electrolytes (Transference Numbers and Amalgam Equilibria). 1925	0.75
10. LANDAU, EDM.: Die Ungleichungen für zweimal differentierbare Funktionen. 1925	1.60

7. BIND (under Pressen):

1. BOHR, HARALD: Unendlich viele lineare Kongruenzen mit unendlich vielen Unbekannten. 1925	1.40
2. HARTMANN, JUL., and TROLLE, BIRGIT: On Beat-phenomena in Cylindrical Tubes exposed to Sound-waves. With three plates. 1925	2.85
3. PAULI, W. jr.: Ueber die Intensitäten der im elektrischen Feld erscheinenden Kombinationslinien. 1925	0.65
4. HARDY, G. H. and LITTLEWOOD, J. E.: A theorem concerning series of positive terms, with applications to the theory of functions. 1925	0.90
5. STEFFENSEN, J. F.: On a Generalization of Nörlund's Polynomials. 1926	1.00
6. HARTMANN, JUL., and TROLLE, BIRGIT: New investigation on the air jet generator for acoustic waves. 1926	2.40
7. MOLLERUP, JOHS.: Sur l'approximation d'un nombre irrationnel par des carrés rationnels. 1926	0.80
8. NIELSEN, NIELS: Sur certains développements d'une fonction holomorphe. 1926	0.75
9. BJERRUM, NIELS: Untersuchungen über Ionenassoziation. I. Der Einfluss der Ionenassoziation auf die Aktivität der Ionen bei mittleren Assoziationsgraden. 1926	2.00
10. NIELSEN, NIELS: Recherches sur les fonctions cylindriques et sur certaines fonctions analogues. 1926	1.35
11. HEVESY, G.: On the Missing Element 87. 1926	0.60

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematisk-fysiske Meddelelser. **VII**, 9.

UNTERSUCHUNGEN
ÜBER IONENASSOZIATION. I.
DER EINFLUSS DER IONENASSOZIATION AUF DIE
AKTIVITÄT DER IONEN
BEI MITTLEREN ASSOZIATIONSGRADEN

VON

NIELS BJERRUM



KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1926

A. Einleitende Übersicht.

Man sucht in neuerer Zeit die Eigenschaften der starken Elektrolyte mit Hilfe der elektrischen Kräfte zwischen den Ionenladungen zu erklären, ohne die Bildung von undissoziierten Molekylen anzunehmen. Gegründet durch Arbeiten von BJERRUM, HERTZ, MILNER und weitergeführt durch Arbeiten von BRØNSTED, LORENZ und SCHREINER, ist diese Auffassung durch die schönen Arbeiten von DEBYE und seinen Mitarbeitern in den letzten Jahren zur vollen Blüte gebracht¹.

Mehrere von den Schwierigkeiten, denen diese neuere Anschauung begegnet ist, sind meiner Meinung nach dadurch hervorgerufen, dass die Ionenassoziation, die durch die interionischen Kräfte zwischen den elektrischen Ladungen der Ionen hervorgerufen wird, bisher zu wenig berücksichtigt wurde.

Die interionischen Kräfte müssen bewirken, dass entgegengesetzt geladene Ionen sich häufiger in der Nähe von einander befinden als gleich geladene oder ungeladene Ionen. Um sich eine Anschauung von der Bedeutung dieses Assoziationsphänomens zu verschaffen, ist es notwendig ihre Grösse quantitativ zu berechnen.

¹ P. DEBYE und E. HÜCKEL, Physik. Zeitschr. **24**, 185, 305 (1923); P. DEBYE, ebenda **25**, 97 (1924); E. HÜCKEL, ebenda **26**, 93 (1925).

Wir wollen die Wahrscheinlichkeit H dafür berechnen, dass ein Ion der i -ten Art in einen Abstand zwischen r und $r + dr$ von einem ausgewählten Ion der k -ten Art vorhanden ist und somit zusammen mit ihm ein Ionenpaar bildet, in welchem der Abstand zwischen den elektrischen Ladungen r ist.

Für verdünnte Lösungen und kleine r -Werte kann man setzen:

$$H = \frac{Nc_i}{1000} \cdot 4\pi r^2 dr \cdot e^{\frac{\varphi}{kT}}. \quad (1)$$

Hier ist c_i die Molarität und $Nc_i/1000$ die Ionenzahl pro Ccm der i -ten Ionenart; $4\pi r^2 dr$ ist das Volumen der Kugelschale mit den Radien r und $r + dr$; φ ist die Trennungsarbeit beider Ionen, und $e^{\frac{\varphi}{kT}}$ ist ein Faktor, der nach BOLTZMANN angibt, in welchem Masse die elektrischen Kräfte die betreffende Konfiguration begünstigen. Denkt man sich das Lösungsmittel als ein kontinuierliches Medium mit der Dielektricitätskonstante D , so hat man nach dem Coulombschen Gesetz

$$\varphi = -\frac{z_i \cdot z_k \cdot \varepsilon^2}{D \cdot r}. \quad (2)$$

Vorausgesetzt ist dabei, dass die Ionen Kugeln sind mit der Ladung in der Mitte. Die Valenzen der Ionen, z_i und z_k , sind positiv oder negativ gerechnet, je nachdem die Ionen positiv oder negativ geladen sind.

In der Fig. 1 sieht man, wie die Menge der vorhandenen Ionenpaare nach den Formeln (1) und (2) sich auf den verschiedenen Ionenabständen verteilt, indem hier H als Funktion von r dargestellt ist für monovalente Ionen in Wasser bei 18° . Kurve 1 zeigt die Menge von Ionenpaaren, falls keine elektrischen Kräfte vorhanden wären ($\varphi = 0$).

Kurve 3 zeigt die Häufigkeit von Ionenpaaren, bestehend aus gleich geladenen Ionen (φ negativ). Solche Ionenpaare sind natürlich bedeutend seltener, als sie sein würden, wenn keine elektrischen Kräfte vorhanden wären. Kurve 2, die wichtigste und interessanteste, zeigt endlich, wie die Menge von Ionenpaaren mit entgegengesetzt geladenen Ionen (φ

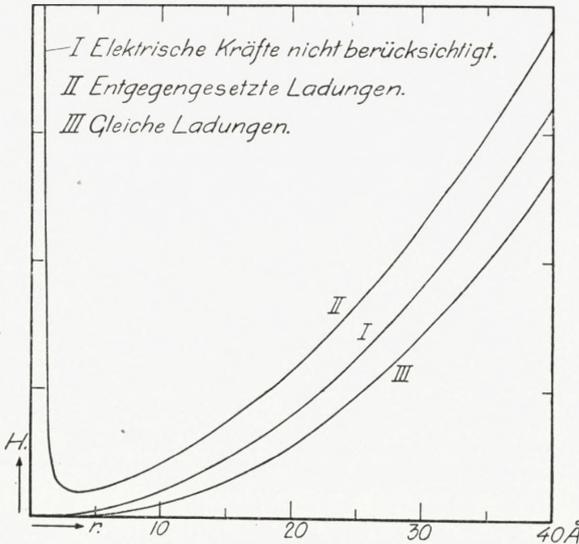


Fig. 1. Die Häufigkeit (H) von Ionenpaaren mit dem inneren Abstand r in ihrer Abhängigkeit von r (einwertige Ionen in Wasser bei 18° , r klein gegenüber den mittleren Abstand der Ionen in der Lösung).

positiv) mit abnehmendem Abstand zuerst abnimmt, dann durch ein Minimum geht, um zuletzt rapid anzusteigen.

Bezeichnet man mit q den Ionenabstand, dem das Häufigkeitsminimum in dieser Assoziationskurve 2 entspricht, so gibt eine einfache Rechnung für die Lage des Minimums:

$$q = \frac{\epsilon^2 \cdot z_1 \cdot z_2}{2DkT}. \quad (3)$$

In diesem Abstand ist, wie man leicht sieht, die Trennungsarbeit zweier entgegengesetzt geladener Ionen gleich

2kT. D. h.: Die zur Trennung des Ionenpaares notwendige Energie ist viermal so gross wie die mittlere kinetische Energie pro Freiheitsgrad.

In Wasser bei 18° liegt das Minimum für einwertige Ionen bei $q = 3,5$ Ångström ($\text{Å} = 10^{-8}$ cm). Ionen, die so gross sind, dass die Summe der Ionenradien grösser als $3,5 \text{ Å}$ ist, werden sich deshalb nur wenig ausgesprochen zu Ionenpaaren assoziieren; für kleinere Ionen wird die Assoziation aber mit abnehmenden Radien immer ausgeprägter.

Ionen wie K^+ und Cl^- sind so gross, dass ihre Ladungen nicht näher als $3,5 \text{ Å}$ an einander kommen können. Daher spielt in Wasser für sie die Assoziation keine grosse Rolle. Bei kleineren Ionen oder bei ebenso grossen, aber mehrwertigen Ionen werden die interionischen Kräfte, selbst in Wasser, eine bedeutende Assoziation hervorrufen, und in nicht-wässrigen Lösungsmitteln mit kleiner Dielektrizitätskonstante wird die Assoziation zu kleineren oder grösseren Gruppen sehr bedeutend werden können.

Wir werden versuchsweise festsetzen, dass Ionenpaare mit einem inneren Abstand kleiner als demjenigen, dem das Minimum entspricht, als assoziiert und alle andere als frei zu bezeichnen sind. Man muss dabei natürlich nicht vergessen, dass diese Grenze zwischen freien und assoziierten Ionen recht willkürlich festgesetzt ist. Wir haben bei den durch Coulombsche Kräfte zwischen den Gesamtladungen der Ionen bewirkten Assoziationsphänomenen nicht die bei chemischen Prozessen gewöhnlich angenommene Diskontinuität. Während man bei der thermischen Dissoziation von Jodwasserstoff in Jod und Wasserstoff genau und unzweideutig den Dissoziationsgrad angeben kann, weil Übergangsformen zwischen undissoziierten und dissoziierten Molekülen nicht

in endlichen Konzentrationen auftreten (wenigstens hat man bisher nicht damit gerechnet)¹, so liegt die Sache ganz anders bei unseren freien und assoziierten Ionen, wo auch die Übergangsformen in endlichen Mengen auftreten, wenn auch in geringster Menge, wenn wir die Trennung gerade im Minimum der Häufigkeitskurve vornehmen.

In der Theorie von DEBYE und HÜCKEL ist die Anwesenheit von assoziierten Ionen im Allgemeinen nicht genügend berücksichtigt worden. Dieses steht damit in Verbindung, dass DEBYE und HÜCKEL in ihrer Differentialgleichung um eine Integration zu ermöglichen $\sin \frac{\varphi}{kT}$ mit $\frac{\varphi}{kT}$ ersetzen müssen. Da es zur Zeit nicht möglich erscheint die nicht vereinfachte Gleichung zu integrieren, so wird in der vorliegenden Arbeit versucht eine genauere, wenn auch noch nicht exakt richtige Berechnung über den Assoziationsgrad und seinen Einfluss auf die Aktivität der Ionen durchzuführen.

Für sehr verdünnte Lösungen und kleine Assoziationsgrade kann man ohne weiters den Assoziationsgrad durch Integration von (1) von a bis q erhalten (a = Summe der Ionenradien).

Für höhere Konzentrationen ist ausserdem zur Bestimmung des Assoziationsgrades das Massenwirkungsgesetz herangezogen. Es ist thermodynamisch erlaubt, dieses Gesetz auf das Gleichgewicht zwischen assoziierte und freie Ionen anzuwenden, wenn man nur angemessene Ausdrücke für die Aktivitäten dieser Körper einführt.

Es wurde angenommen, dass die Assoziation ausschliesslich binär ist, und die Aktivität des Assoziationsproduktes

¹ Vgl. doch G. N. LEWIS und M. RANDALL, Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 1151 (1921).

wurde gleich seiner Konzentration gesetzt. Für die freien Ionen wurde mit einer Aktivitätskoeffizient gerechnet, berechnet nach DEBYE und HÜCKEL für Ionen mit einem Durchmesser q (dem Minimum in der Assoziationskurve entsprechend) bei einer Ionenkonzentration gleich derjenigen der freien Ionen.

Zieht man den berechneten Assoziationsgrad von eins ab und multipliziert mit dem gerade besprochenen Aktivitätskoeffizienten der freien Ionen nach DEBYE-HÜCKEL, so erhält man den gesuchten Aktivitätskoeffizienten f .

Im speziellen Teil dieser Abhandlung sind die Einzelheiten dieser Berechnungen mitgeteilt.

Figur 2 zeigt die Resultate solcher Berechnungen. Man findet hier die Abhängigkeit des Ionenaktivitätskoeffizienten f von der Ionenkonzentration c für verschiedene Ionen-durchmesser angegeben teils nach den älteren DEBYE-HÜCKEL'schen Formeln (vollständig aufgezo-gene Kurven) und teils nach der neuen Berechnung (gestrichelten Kurven).

Für einwertige Ionen, deren Durchmesser gleich $3,52 \text{ \AA}$ oder grösser ist, sind in Wasser nach der Definition assoziierte Ionen ausgeschlossen, und die neuen Kurven fallen mit den DEBYE-HÜCKEL'schen zusammen. Noch bei Ionendurchmessern bis zu $1,76 \text{ \AA}$ herunter folgen die Kurven-systeme einander leidlich. Bei weiterer Abnahme des Ionendurchmessers zeigen sich aber grössere Unterschiede: die DEBYE-HÜCKEL-Kurven konvergieren langsam gegen eine recht hoch liegende Grenzkurve (entsprechend dem Ionendurchmesser $= 0 \text{ \AA}$), während die neuen Kurven richtig eine mit abnehmender Ionengrösse stark wachsende Abnahme des Aktivitätskoeffizienten f anzeigen.

Für den Ionendurchmesser $a = 1,01 \text{ \AA}$ ist neben der in gewöhnlicher Weise gestrichelt gezeichneten neuen Kurve

eine andere eingezeichnet, bestehend aus Punkten und Strichen, die abwechseln. Diese Kurve ist in der Weise berechnet, dass nur die Ionen, deren Abstand kleiner als $1,76 \text{ \AA}$ ist, als assoziiert und alle andere als frei betrachtet wurden. Der nur kleine Unterschied in den beiden Rechnungsverfahren zeigt an, dass es, wie man auch erwarten

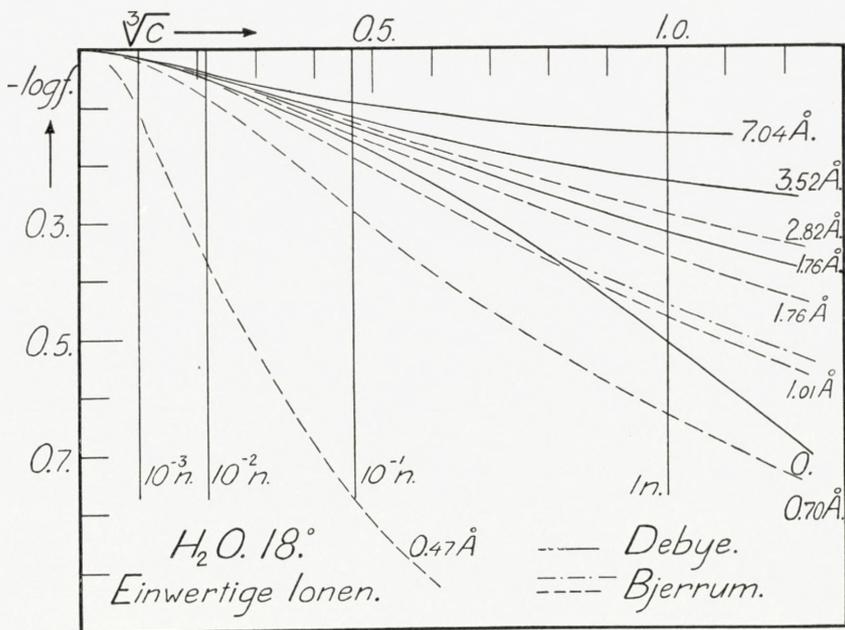


Fig. 2. Abhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten (f) von der Ionenkonzentration (c) für einwertige Ionen verschiedener Grösse in Wasser bei 18°.

konnte, recht irrelevant ist, ob man die Trennungsstelle zwischen freie und assoziierte Ionen etwas verschiebt.

Mit Hilfe von Figur 2 ist es möglich sich eine Vorstellung zu verschaffen über den Einfluss der von DEBYE und HÜCKEL in ihrer Differentialgleichung eingeführte Vereinfachung ($\sin \varphi/kT = \varphi/kT$). Man sieht, dass diese Vereinfachung unter ungünstigen Umständen die Resultate ganz entstellen kann.

Eine Voraussetzung für die Richtigkeit der aufgestellten

Formeln ist es, dass nur binäre Assoziation stattfindet, dass also Assoziationsprodukte, bestehend aus drei oder mehr Ionen nicht in bedeutender Menge vorhanden sind. Solange die binäre Assoziation nicht gross und die Lösung verdünnt ist, darf man diese Annahme machen. Doch hat man, besonders wenn das Kation und das Anion von verschiedener Wertigkeit sind, vorsichtig zu sein.

Um sich eine Vorstellung über die Grössenordnung der ternären Assoziation zu bilden kann man folgendermassen verfahren.

Wir werden die molare Konzentration der Ionen M^+ und S^- mit $[M^+]$ und $[S^-]$ und diejenige der Assoziationsprodukte MS und MS_2^- mit $[MS]$ und $[MS_2^-]$ bezeichnen und weiter annehmen, dass die Lösung so verdünnt ist, dass das »Assoziationsvolumen« der S^- -Ionen nur einen kleinen Bruchteil K des Gesamtvolumens der Lösung ausmacht. Mit dem Assoziationsvolumen ist hier das Volumen in der Umgebung der S^- -Ionen gemeint, innerhalb welchem wir M^+ als mit S^- assoziiert betrachten. Wir können dann schreiben:

$$\frac{[MS]}{[M^+]} = Ke^{\frac{\varphi}{kT}}, \quad (4)$$

wenn wir mit φ einen Mittelwert für die Trennungsarbeit der beiden Ionen innerhalb dem Assoziationsvolumen bezeichnen.

Für kugelförmige Ionen mit der Ladung in der Mitte wird die Trennungsarbeit für das zweite S^- -Ion im MS_2^- nur halb so gross sein wie für das erste, vorausgesetzt, dass die beiden Ionen in demselben Abstände von M^+ , aber diametral entgegengesetzt, sich befinden und nicht deformierbar sind. Wir können daher mit Annäherung setzen:

$$\frac{[MS_2^-]}{[MS]} = Ke^{\frac{1}{2} \frac{\varphi}{kT}}. \quad (5)$$

Aus (4) und (5) kann man schätzen, unter welchen Umständen die ternäre Assoziation neben der binären zu vernachlässigen ist. Ist z. B. in 0,1 molarer Lösung von gewissen einwertigen Ionen in Wasser bei 18° der binäre Assoziationsgrad 0,2 und setzen wir K gleich 0,0014, so berechnet sich aus (4) $e^{\frac{\varphi}{kT}} = 179$. Aus (5) ergibt sich dann weiter, dass die Konzentration des ternären Assoziationsproduktes 0,019-mal kleiner als diejenige des binären ist und somit nur einige Promille beträgt.

Ist die Valenz des einen Ions grösser als die des anderen, so liegen die Verhältnisse etwas weniger günstig als bei gleichwertigen Ionen. Betrachten wir z. Beisp. die Assoziation einwertiger Ionen an einem dreiwertigen, so ist die Trennungsarbeit für das zweite Ion unter denselben Voraussetzungen wie früher nicht $\varphi/2$, sondern $\varphi \cdot 5/6$. Ist hier in 0,01 molarer Lösung der binäre Assoziationsgrad des dreiwertigen Ions 0,2, so berechnet sich für den ternären Assoziationsgrad desselben Ions 0,02.

Nach (4) und (5) ist allgemein zu folgern, dass in genügend verdünnter Lösung die Bedeutung der ternären Assoziation gegenüber derjenigen der binären klein ist. Aus (4) und (5) ergibt sich nämlich:

$$\frac{[\text{MS}_2^-]}{[\text{M}^+]} = \left(\frac{[\text{MS}]}{[\text{M}^+]} \right)^2 \cdot e^{-\frac{1}{2} \frac{\varphi}{kT}}. \quad (6)$$

Ist der binäre Assoziationsgrad gemessen durch $\frac{[\text{MS}]}{[\text{M}^+]}$ selbst klein, so ist es nach (6) der ternäre Assoziationsgrad gemessen durch $\frac{[\text{MS}_2^-]}{[\text{M}^+]}$ um so mehr. Ist in einer verdünnter Lösung der binäre Assoziationsgrad noch so gross, dass $\frac{[\text{MS}]}{[\text{M}^+]}$ in der Nähe von 1 liegt, so ist nach (4) $e^{\frac{\varphi}{kT}} \ll 1$

(da in verdünnter Lösung $K \ll 1$). Folglich wird nach (6) der ternäre Assoziationsgrad dann auch klein sein.

Der im speziellen Teil durchgeführte Vergleich der neuen Berechnungen mit experimentellen Daten zeigt, dass man im Allgemeinen bei Berücksichtigung der Ionenassoziation eine ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung erhalten kann. Eine genügende Übereinstimmung lässt sich aber gewöhnlich auch nach den Formeln von DEBYE und HÜCKEL erhalten. Die Überlegenheit der neuen Berechnungen zeigt sich indessen darin, dass die nach ihnen erhaltenen Werte für die Ionendimensionen wahrscheinlicher sind als die Werte nach den Formeln von DEBYE und HÜCKEL.

In der folgenden Tabelle 1 sind einige berechneten Ionendimensionen zusammengestellt. Die Zahlen bedeuten die Abstände (in Ångström) zwischen den Ladungen der Ionen, wenn die Ionen sich berühren.

Tabelle 1.

Ionendimensionen in Wasser, berechnet aus
Aktivitätskoeffizienten.

	KJO ₃ NaJO ₃	KNO ₃	KCl	NaCl	K ₂ SO ₄	MgSO ₄ CdSO ₄ CuSO ₄	BaCl ₂	La(NO ₃) ₃
Neue Berechnung	1,33	1,57	3,40	4,02	3,8	4,2	5,8	6,4
Debye und Hückel	0	0,43	3,40	4,02	2,69	3,0		4,97

Ionendimensionen in Alkoholen, berechnet aus
Aktivitätskoeffizienten.

Neue Berechnung: In CH₃OH 4,1—6,5. In C₂H₅OH 2,4—7,8.

Wie man sieht, hat die neue Berechnung die Zahlen für die Ionendimensionen wahrscheinlicher gemacht. Namentlich findet man für die Iodate und Nitrate nicht mehr die früheren, unmöglichen, kleinen Werte.

Man kann gegen die in dieser Abhandlung angewandte Betrachtungsweise einwenden, dass wir über die Kraftgesetze, wenn kleine Ionen nahe an einander sind, nur schlecht unterrichtet sind, und dass die darüber gemachten Annahmen nicht sehr plausibel sind. Es ist deshalb nicht ohne Interesse hervorzuheben, dass selbst wenn als Kraftgesetz in der Nähe der Ionen nicht das Coulombsche angewandt werden kann und selbst wenn die Ionen nicht als Kugeln mit der Ladung in der Mitte betrachtet werden können, so werden die f -Kurven doch annähernd dieselbe Form behalten wie die berechneten. Nur werden die den verschiedenen Kurven zugeschriebenen Ionendimensionen dann nicht mehr die wahren Dimensionen sein, sondern nur effektive Dimensionen angeben, die kugelförmige Ionen mit der Ladung in der Mitte unter Gültigkeit der angenommenen Kraftgesetze haben müssen, um das Verhalten der wirklichen Ionen zu zeigen.

In Wirklichkeit hat es sich doch gezeigt, dass die berechneten Ionendimensionen recht plausibel sind. Wir dürfen hieraus schliessen, dass die gemachten Annahmen berechtigt gewesen sind. Damit soll natürlich nicht gesagt werden, dass die Ionen der starken Elektrolyte gar nicht deformiert werden, und dass das Coulombsche Kraftgesetz in der Nähe der Ionen exakt gilt, sondern nur dass diese Annahmen bei dieser Gelegenheit brauchbare Annäherungen darstellen.

Bei dem angewandten Verfahren wird der Einfluss der Kräfte zwischen entfernteren Ionen, der nach DEBYE und HÜCKEL berechnet werden kann, von dem Einfluss der Kräfte zwischen benachbarten Ionen getrennt. Die letzteren Kräfte sind wenig sicher bekannt. Trotzdem lässt sich aber nach dem thermodynamischen Verfahren des Massenwir-

kungsgesetzes die Konzentrationsabhängigkeit ihres Einflusses recht sicher berechnen. —

Während es bei den bisherigen Berechnungen genügend gewesen ist, die binäre paarenweise Assoziation zu berücksichtigen, muss man für Lösungsmittel mit sehr kleiner Dielektrizitätskonstante auch die höheren Assoziationen berücksichtigen. Macht man das, so eröffnet sich, so weit ich sehen kann, wirklich die Möglichkeit die in diesen Lösungsmitteln beobachteten charakteristischen Phänomene allein mit Hilfe der interionischen Kräfte zu erklären.

Ich denke hier besonders an den von WALDEN kryptoskopisch nachgewiesenen hohen Molekulargewichten und an dem von KRAUS ausführlich diskutierten anormalen Verhalten der molaren Leitfähigkeit bei hohen Elektrolytkonzentrationen.

Wahrscheinlich wird es in vielen Fällen auch möglich sein die Adsorption von kleinen Ionen an grossen hoch geladenen Kolloidionen allein mit Hilfe der interionischen elektrischen Kräfte zu erklären. Das osmotische und konduktometrische Verhalten von grossen Kolloidionen bietet ebenso ein interessantes Arbeitsfeld dar, wo die Berücksichtigung der Ionenassoziation neue Resultate verspricht. In geschmolzenen Salze und in Ionengittern haben wir Systeme von höchstem Assoziationsgrad, die teilweise schon eine der Ionenassoziationshypothese entsprechende Behandlung gefunden haben.

Ich hoffe in späteren Arbeiten auf diese verschiedene Phänomene und ihre Erklärung durch interionischen Kräfte zurückkommen zu können. —

Das Rechnen mit einem Assoziationsgrad nähert die neueren Anschauungen den klassischen, wo man mit einem Dissoziationsgrad arbeitet. Namentlich bei grossen Assozia-

tionsgraden wird die Ähnlichkeit bedeutend. Diese Ähnlichkeit erklärt uns, warum man früher beim Rechnen mit einem Dissoziationsgrad, wenn auch nicht ganz genaue, so doch oft brauchbare Bilder erhalten hat.

Der Unterschied zwischen alter und neuer Auffassung ist doch noch immer wesentlich. Erstens haben wir selbst bei grosser Assoziation nicht die scharfe Trennung zwischen freien und gebundenen Ionen, die nach der klassischen Auffassung vorhanden sein sollte. Es ist ja recht willkürlich freie und assoziierte Ionen gerade mit Hilfe des Minimums in der Assoziationskurve zu definieren. Zweitens ist es nach den neuen Anschauungen charakteristisch, dass die Assoziationsprodukte die Ionen ohne wesentliche Eigenschaftsänderungen enthalten, was man nach den klassischen Anschauungen von den, aus chemisch gebundenen Ionen gebildeten, undissoziierten Molekülen nicht erwarten durfte.

Man bezeichnet oft die neueren Anschauungen kurz als die Hypothese von der 100 %'igen Dissoziation der starken Elektrolyten.

Die oben besprochenen starken Assoziationsphänomene, die für viele Lösungen der starken Elektrolyte so charakteristisch sind, macht diese Definition weniger treffend. Ich würde vorziehen von einer 100 %'igen Ionisation der starken Elektrolyten zu sprechen. Diese Definition lässt sich nicht nur auf Lösungen, sondern auch auf feste Körper anwenden. Nach ihr ist Kaliumchlorid auch in kristallinen Zustand ein starker Elektrolyt.

Das für die starken Elektrolyte besonders charakteristische ist nicht die Freiheit ihrer Ionen. Diese Freiheit kann, z. B. in einem Kaliumchloridkristall, sehr klein sein. Nein das charakteristische besteht darin, dass die entgegengesetzt geladenen Ionen mit einander in Berührung sein

können, ohne mit einander chemisch sich umzusetzen, ja ohne ihre Eigenschaften bedeutend zu ändern.

Der typische starke Elektrolyt ist ein Elektrolyt, bestehend aus starren und unveränderlichen Ionen. Es ist die Theorie eines solchen Elektrolyten, die in den letzten Jahren in der Ausarbeitung ist, indem man versucht alle Eigenschaften der Elektrolyte aus den unveränderlichen Eigenschaften der Ionen mit Hilfe der interionischen Kräfte abzuleiten.

Aus einem Vergleich zwischen der Theorie des typischen starken Elektrolyten und den Erfahrungen an wirklichen Elektrolyten wird hervorgehen, in wie weit es erlaubt gewesen ist in der Theorie der starken Elektrolyte die Ionen-deformationen zu vernachlässigen.

Es muss noch als eine offene Frage bezeichnet werden, ob eine scharfe Trennung zwischen assoziierten Ionen und Ionen, die sich chemisch mit einander vereinigt haben, sich durchführen lässt. Von physikalischer Seite wird man wohl meistens behaupten, dass ein gradueller Übergang von Ionen, die sich gegenseitig bei Berührung nur wenig deformieren, über Ionen, die sich immer stärker deformieren, zu Ionen die sich chemisch verbinden, vorhanden ist. Dagegen wird man von chemischer Seite geneigt sein eine Diskontinuität bei der Bildung von chemischen Verbindungen zwischen den Ionen zu behaupten.

In einer folgenden Abhandlung soll auf diese wichtige Frage etwas näher eingegangen werden. Bei dieser Gelegenheit möchte ich nur hervorheben, dass eine grosse Anzahl von Elektrolyten durch das Verhalten ihrer Lösungen unzweifelhaft zeigen, nicht nur, dass ihre Ionen sich nicht oder nur ganz geringfügig chemisch verbinden, sondern

auch dass ihre Ionen sich nur ganz wenig deformieren. Die grosse Unabhängigkeit von der Salzkonzentration, die für viele Ioneneigenschaften charakteristisch ist, kann als ein deutliches Zeugnis dafür betrachtet werden. Ich möchte besonders die von HANTZSCH¹ und von BJERRUM² nachgewiesene Konstanz der Farbe von vielen Ionen nennen. Sie ist so überzeugend, weil gerade die Farbe eine konstitutiv recht empfindliche Eigenschaft ist. Die neuen, sehr exakt ausgeführten Untersuchungen über Lichtabsorption, die wir EBERT und v. HALBAN³ verdanken, haben die älteren Untersuchungen in der Hauptsache bestätigt, wenn auch kleinere Änderungen in der Ionenabsorption in mehreren Fällen gefunden wurden.

B. Spezieller Teil.

1. Assoziation und Aktivität von einwertigen Ionen in Wasser.

a. Theorie.

Wir werden im folgenden zuerst die wässrige Lösung eines einwertigen Elektrolyten betrachten, von der Molarität c und mit der Summe der Ionenradien gleich a Ångström.

In Übereinstimmung mit den Entwicklungen auf S. 5 werden wir Ionen, deren Abstand kleiner ist als

$$r = \frac{\epsilon^2 \cdot z_1 \cdot z_2}{2DkT} \quad (6a)$$

(dem Minimum in der Assoziationskurve entsprechend) als assoziiert und die anderen als frei bezeichnen.

¹ A. HANTZSCH, Ber. deut. chem. Ges. **41**, 1220, 4328 (1908).

² N. BJERRUM Zeitschr. anorg. Chem. **63**, 140 (1909).

³ H. v. HALBAN und L. EBERT, Zeitschr. physik. Chem. **112**, 321 (1924).

Ist der Assoziationsgrad α klein, kann man ihn einfach durch Integration von (1) bestimmen. Setzt man:

$$z_1 = z_2 = 1, \quad y = \frac{\varepsilon^2}{rDkT}, \quad b = \frac{\varepsilon^2}{aDkT} \quad (7)$$

(y und b sind die Trennungsarbeiten der Ionen im Abstände r , bzw. bei Berührung) und weiter:

$$\int_2^b e^y y^{-4} dy = Q(b), \quad (8)$$

so ergibt sich:

$$\alpha = c \cdot \frac{4\pi N}{1000} \left(\frac{\varepsilon^2}{DkT} \right)^3 \cdot Q(b). \quad (9)$$

Um auch bei grösseren Assoziationsgraden eine Berechnung durchführen zu können, kann man folgendermassen verfahren.

Es ist thermodynamisch erlaubt, das Massenwirkungsgesetz auf das Gleichgewicht zwischen den freien und den assoziierten Ionen anzuwenden, wenn nur die Aktivitäten dieser Ionen richtig und sachgemäss eingeführt werden. Ist a_1 und a_2 die Aktivitäten der freien Ionen und a_{12} die Aktivität des Assoziationsproduktes, so gibt das Massenwirkungsgesetz:

$$\frac{a_{12}}{a_1 \cdot a_2} = K. \quad (10)$$

Die Konzentration des Assoziationsproduktes ist $c\alpha$ und diejenige der freien Ionen $c(1-\alpha)$. Die paarweise assoziierten Ionen werden wir als neutrale Moleküle behandeln und somit ihren Aktivitätskoeffizienten gleich eins setzen. Es gilt dann:

$$a_{12} = c \cdot \alpha. \quad (11)$$

Für die Aktivitätskoeffizienten der freien Ionen, die wir f' nennen wollen, werden wir mit einem nach DEBYE und

HÜCKEL berechneten Wert rechnen und zwar mit dem Wert in einer Ionenlösung von der Konzentration $c(1-\alpha)$ und mit Ionen von der Grösse q . Sobald die Zentren zwei entgegengesetzt geladener Ionen näher an einander kommen als q , zählen wir nicht mehr die zwei Ionen zu den freien und rechnen damit, dass die Wirkungen ihrer Ladungen auf die freien Ionen sich gegenseitig aufheben. Bemerkte sei noch, dass man warten darf, dass DEBYES Formeln für Ionen mit einem Durchmesser q noch brauchbar sind. Wir setzen also:

$$a_1 = a_2 = c(1-\alpha)f'. \quad (12)$$

Aus (10), (11) und (12) ergibt sich dann:

$$\frac{\alpha c}{(c(1-\alpha)f')^2} = K. \quad (13)$$

Um K zu berechnen kann man folgendermassen vorgehen: Für genügend kleine Werte von α und c vereinfacht sich (13) zu

$$\alpha = Kc. \quad (14)$$

Aus (9) und (14) ergibt sich den Wert von K , und durch Einsetzen von diesem Wert in (13) erhält man die allgemeine Gleichung zur Berechnung des Assoziationsgrades:

$$\frac{\alpha}{(1-\alpha)^2} = (f')^2 c \cdot \frac{4\pi N}{1000} \cdot \left(\frac{\epsilon^2}{DKT}\right)^3 Q(b). \quad (15)$$

Da f' hier eine komplizierte Funktion von α ist, kann man diese Gleichung nicht explicit lösen. Durch einige successiven Annäherungen ist es jedoch leicht α zu berechnen.

Hat man α und f' bestimmt, ergibt sich endlich den Aktivitätskoeffizienten f des als vollständig dissoziiert betrachteten Elektrolyten zu:

$$f = f'(1-\alpha). \quad (16)$$

In Tabelle 2 und 2 a ist die Berechnung von α und f durchgeführt für Wasser bei 18° ($D = 81$).

Tabelle 2.

Der Assoziationsgrad α von monovalenten Ionen
in Wasser bei 18° .

$$q = 3,52 \text{ \AA.}$$

b	2,5	3	4	7	10	15
Summe der Ionenradien $a = 2q/b$	2,82 Å	2,35 Å	1,76 Å	1,01 Å	0,70 Å	0,47 Å
0,0001 m...	0	0	0	0	0,001	0,027
0,0002 - ...	0	0	0	0	0,002	0,049
0,0005 - ...	0	0	0	0,002	0,006	0,106
0,001 - ...	0	0,001	0,001	0,004	0,011	0,177
0,002 - ...	0,002	0,002	0,003	0,007	0,021	0,274
0,005 - ...	0,002	0,004	0,007	0,016	0,048	0,418
0,01 - ...	0,005	0,008	0,012	0,030	0,083	0,529
0,02 - ...	0,008	0,013	0,022	0,053	0,137	0,632
0,05 - ...	0,017	0,028	0,046	0,105	0,240	0,741
0,1 - ...	0,029	0,048	0,072	0,163	0,336	0,804
0,2 - ...	0,048	0,079	0,121	0,240	0,437	0,854
0,5 - ...	0,090	0,140	0,204	0,360	0,568	0,901
1 - ...	0,138	0,206	0,286	0,457	0,651	0,928
2 - ...	0,204	0,289	0,383	0,554	0,725	0,946

Tabelle 2 a.

Werte von $-\log f$ nach BJERRUM für monovalente
Ionen in Wasser bei 18° .

$$q = 3,52 \text{ \AA.}$$

b	2,5	3	4	7	10	15
Summe der Ionenradien $a = 2q/b$	2,82 Å	2,35 Å	1,76 Å	1,01 Å	0,70 Å	0,47 Å
0,0001 m...	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,017
0,0002 - ...	0,007	0,007	0,007	0,007	0,008	0,028
0,0005 - ...	0,011	0,011	0,011	0,012	0,013	0,059
0,001 - ...	0,015	0,016	0,016	0,017	0,020	0,098
0,002 - ...	0,022	0,022	0,023	0,025	0,030	0,157
0,005 - ...	0,034	0,035	0,036	0,040	0,053	0,262
0,01 - ...	0,047	0,048	0,050	0,057	0,081	0,360
0,02 - ...	0,064	0,066	0,070	0,085	0,121	0,474

Tabelle 2 a (fortgesetzt).

b	2,5	3	4	7	10	15
Summe der Ionenradien } a = 2 q/b	2,82 Å	2,35 Å	1,76 Å	1,01 Å	0,70 Å	0,47 Å
0,05 m.	0,095	0,100	0,107	0,133	0,200	0,637
0,1 -	0,127	0,135	0,146	0,188	0,278	0,769
0,2 -	0,164	0,179	0,198	0,255	0,371	0,907
0,5 -	0,230	0,251	0,282	0,366	0,516	1,092
1 -	0,285	0,317	0,360	0,463	0,635	1,244
2 -	0,351	0,395	0,447	0,574	0,760	1,387

Bei der Berechnung der Tabellen 2 und 2 a wurden für das bestimmte Integral Q(b) in (15) die Werte der Tabelle 3 entnommen.

Tabelle 3.

$$Q(b) = \int_2^b e^y \cdot y^{-4} \cdot dy.$$

b	Q(b)	b	Q(b)	b	Q(b)
1	— 1,090	4	0,550	9	2,950
1,5	— 0,316	5	0,755	10	4,547
2	0,000	6	1,041	12	13,41
2,5	0,188	7	1,417	15	101,8
3	0,325	8	1,996		

Bis b = 3 wurden diese Werte nach der folgenden Formel (17) berechnet:

$$\int_2^b \frac{e^y}{y^4} dy = -\frac{1}{3b^3} - \frac{1}{2b^2} - \frac{1}{2b} + \frac{2,303 \log b}{6} + \frac{b}{4!} + \frac{b^2}{2 \cdot 5!} + \frac{b^3}{3 \cdot 6!} + \frac{b^4}{4 \cdot 7!} + \frac{b^5}{5 \cdot 8!} + C. \quad (17)$$

Von b = 3 ab wurde die Formel (18) angewandt:

$$\int_2^b \frac{e^y}{y^4} dy = \frac{1}{6} \left(Ei(b) - e^b \frac{b^2 + b + 2}{b^3} \right) + C. \quad (18)$$

und die Werte von $Ei(b) = \int_0^b e^{-y} \cdot y \cdot dy$ den Tabellen von JAHNKE und EMDE entnommen.

Für $\frac{4\pi N}{1000} \left(\frac{\epsilon^2}{DkT} \right)^3$ wurde der Wert 2,74 angewandt.

Die bei den Rechnungen benutzten Aktivitätskoeffizienten nach DEBYE und HÜCKEL für Ionen mit dem Durchmesser q wurden der Tabelle 4 entnommen, wo auch die DEBYE-HÜCKEL-Werte für einige anderen Durchmesser zusammengestellt sind.

Tabelle 4.

Werte von $-\log f$ nach DEBYE und HÜCKEL für monovalente Ionen in Wasser bei 18°.

b	q = 3,52 Å.				
	1	2	4	8	∞
Summe der Ionenradien a = 2q/b	7,04 Å	3,52 Å	1,76 Å	0,88 Å	0
0,0001 m . . .	0,0049	0,0050	0,0050	0,0050	0,0050
0,0002 - . . .	0,0069	0,0070	0,0070	0,0071	0,0071
0,0005 - . . .	0,0106	0,0109	0,0111	0,0111	0,0112
0,001 - . . .	0,0147	0,0153	0,0156	0,0157	0,0158
0,002 - . . .	0,0202	0,0213	0,0219	0,0221	0,0224
0,005 - . . .	0,0305	0,0327	0,0340	0,0346	0,0354
0,01 - . . .	0,0406	0,0449	0,0473	0,0487	0,0501
0,02 - . . .	0,0533	0,0608	0,0655	0,0680	0,0708
0,05 - . . .	0,0735	0,0889	0,0992	0,1051	0,1120
0,1 - . . .	0,0904	0,116	0,134	0,145	0,158
0,2 - . . .	0,109	0,147	0,178	0,198	0,224
0,5 - . . .	0,131	0,193	0,251	0,294	0,354
1 - . . .	0,145	0,228	0,317	0,389	0,501
2 - . . .		0,262	0,388	0,503	0,708
5 - . . .		0,306	0,545	0,680	1,120

Die DEBYE-HÜCKEL'schen Formeln können folgendermassen geschrieben werden:

$$-\ln f_1 = \sqrt{\frac{\pi N \epsilon^6}{1000 k^3}} \frac{z_1^2}{(DT)^{3/2}} \sqrt{c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2} P \quad (19)$$

$$P = (2\chi + (1 - \nu_1 (c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2) : z_1^2) \sigma) : 3 \quad (20)$$

$$\chi = 3(1,5 + \ln(1+x) - 2(1+x) + 0,5(1+x)^2) : x^3 \quad (21)$$

$$\sigma = 3(1+x-1 : (1+x) - 2 \ln(1+x)) : x^3 \quad (22)$$

$$x = \sqrt{\frac{\pi N}{1000} \frac{\epsilon^2}{k} \frac{1}{DT} \sqrt{c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2}} 2a. \quad (23)$$

Dabei ist angenommen, dass die Lösung nur ein Kation und ein Anion enthält und zwar mit den molaren Konzentrationen c_1 und c_2 und den Valenzen z_1 und z_2 ; f_1 ist der Aktivitätskoeffizient, v_1 das Volumen eines Mols des betrachteten Ions in Liter gemessen und a die Summe der Ionenradien in cm.

Für monovalente Ionen in Wasser bei 18° ($D = 81$, $T = 291$), erhalten (19) und (23) die folgende Form:

$$-_{10} \log f_1 = 0,501 \sqrt{c} P \quad (24)$$

$$x = 0,327 \sqrt{c} a 10^8. \quad (25)$$

Die beiden Ionen besitzen in diesem Falle dieselbe mit c bezeichnete Konzentration.

Die durch das Ionenvolumen v_1 in (20) verursachte Korrektur ist nur unbedeutend. Für die kleinen Ionen (bis $a = 1,76 \text{ \AA}$) wurde von dieser Korrektur ganz abgesehen. Hierdurch vereinfachen sich (20), (21) und (22) ausserordentlich, indem sie sich durch folgende Gleichung ersetzen lassen:

$$P = 1 : (1 + x). \quad (26)$$

Für Ionen mit dem Durchmesser $3,52 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ ($a = q$) wurde die Grösse von v_1 berücksichtigt; die Ionen wurden als Kuben mit der Seitenlänge q betrachtet. Für die Ionen mit dem Durchmesser $7,04 \text{ \AA}$ ($a = 2q$) wurde mit demselben P -Werte gerechnet, was an und für sich nicht korrekt ist, wodurch aber die Zahlenwerte nicht wesentlich geändert werden. Aus Tabelle 5 kann man die geringe Bedeutung dieser Volumenkorrektur ersehen. P ist hier als

Funktion von x wiedergeben für einen monovalenten Elektrolyten und zwar sowohl für $v_1 = 0$, wie für $v_1 = N \cdot q^3 : 1000$, dem letzteren Falle entsprechen würffelförmige Ionen mit der Seitenlänge q . Berechnet man das Ionenvolumen nach kugelförmigen Ionen mit dem Durchmesser q , wird die Korrektion nur etwa halb so gross.

Tabelle 5.

x	0,1	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
$P (v_1 = 0)$	0,952	0,666	0,500	0,400	0,333	0,286	0,251
$P (v_1 = Nq^3 : 1000)$	0,952	0,664	0,495	0,393	0,324	0,275	0,238

In Fig. 2 (S. 9) sind die nach DEBYE-HÜCKEL und nach Formel (16) berechneten Aktivitätskoeffizienten mit einander verglichen.

Als Abscisse ist $\sqrt[3]{c}$ und als Ordinaten $-\log f$ benutzt. Wie man sieht, werden hierdurch die Kurven im Konzentrationsgebiet 0,01—1 molar recht nahe geradlinig. Die ausgezogenen Kurven sind nach DEBYE-HÜCKEL und die gestrichelten nach der neuen Formel berechnet.

Für $b = 4$ ($a = 1,76 \text{ \AA}$) folgen die DEBYE-HÜCKEL'sche und die neue Kurve einander noch leidlich. Bei weiterer Abnahme des Ionendurchmessers zeigen sich aber grössere Unterschiede. Wir können hieraus ersehen, dass die DEBYE-HÜCKEL'sche Annäherung mit ihrer Ersetzung von $\sin \varphi/kT$ durch φ/kT für Ionen, deren Durchmesser wesentlich kleiner als $1,76 \text{ \AA}$ ist, auch nicht annähernd zu richtige Zahlenwerte für f führen kann.

Da viele Beobachtungsdata für die Temperatur 0° C . gelten, so sind die für diese Temperatur geltenden neuen Werte von $-\log f$ in Tabelle 6 zusammengestellt, und in Tabelle 7 sind die Werte nach DEBYE-HÜCKEL für dieselbe Temperatur angegeben.

Tabelle 6.

Werte von $-\log f$ nach BJERRUM für einwertige Ionen
in Wasser bei 0° .

$$D = 88. \quad q = 3,46 \text{ \AA}.$$

b	2,5	3	4	7	10	15
Summe der Ionenradien $a = 2q/b$	2,77 \AA	2,31 \AA	1,73 \AA	0,99 \AA	0,69 \AA	0,46 \AA
0,0001 m...	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,016
0,0002 - ...	0,007	0,007	0,007	0,007	0,008	0,026
0,0005 - ...	0,011	0,011	0,011	0,011	0,013	0,055
0,001 - ...	0,015	0,015	0,015	0,016	0,019	0,093
0,002 - ...	0,021	0,021	0,022	0,023	0,029	0,148
0,005 - ...	0,033	0,034	0,035	0,038	0,051	0,251
0,01 - ...	0,045	0,046	0,048	0,054	0,078	0,347
0,02 - ...	0,062	0,064	0,067	0,081	0,116	0,460
0,05 - ...	0,092	0,097	0,103	0,128	0,192	0,622
0,1 - ...	0,123	0,130	0,141	0,181	0,268	0,753
0,2 - ...	0,159	0,173	0,191	0,247	0,359	0,890
0,5 - ...	0,224	0,245	0,275	0,356	0,503	1,075
1 - ...	0,278	0,309	0,351	0,450	0,620	1,225
2 - ...	0,343	0,376	0,428	0,560	0,745	1,369

Tabelle 7.

Werte von $-\log f$ nach DEBYE-HÜCKEL für einwertige
Ionen in Wasser bei 0° .

$$D = 88. \quad q = 3,46 \text{ \AA}.$$

b	1	2	4	8	∞
Summe der Ionenradien $a = 2q/b$	6,92 \AA	3,46 \AA	1,73 \AA	0,86 \AA	0 \AA
0,0001 m.....	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
0,0002 -	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007
0,0005 -	0,010	0,011	0,011	0,011	0,011
0,001 -	0,014	0,015	0,015	0,015	0,015
0,002 -	0,020	0,020	0,021	0,021	0,022
0,005 -	0,030	0,032	0,033	0,034	0,034
0,01 -	0,040	0,044	0,046	0,047	0,049
0,02 -	0,051	0,059	0,063	0,066	0,069
0,05 -	0,071	0,086	0,097	0,102	0,109
0,1 -	0,090	0,114	0,131	0,141	0,154
0,2 -	0,107	0,143	0,173	0,191	0,217
0,5 -	0,129	0,189	0,245	0,284	0,344
1 -	0,144	0,224	0,309	0,376	0,487
2 -	0,156	0,258	0,379	0,489	0,689

Sind in einer Lösung mehrere Kationen oder Anionen gleichzeitig vorhanden, so kann man, wenn die Kationen, bzw. die Anionen alle nur gleich gross sind, ohne weiter Tabelle 1 und 2, bzw. 6 zur Berechnung von Assoziationsgrad und Aktivitätskoeffizient der einzelnen Ionen benutzen. Haben dagegen die gleichgeladenen Ionen verschiedene Durchmesser, so komplizieren sich die Berechnungen. Es ist aber möglich in Erweiterung des Verfahren, das in dem einfachen Falle angewandt wurde, die Menge der verschiedenen möglichen assoziierten Ionenpaaren aus der Summe ihrer Ionenradien zu berechnen und daraus die Aktivitätskoeffizienten der einzelnen Ionen zu finden.

In diesem Falle ist die Berechnung nach DEBYE und HÜCKEL anscheinend viel einfacher. Dies steht aber nur damit in Verbindung, dass DEBYE und HÜCKEL nicht für jede Kombination von Kation und Anion mit einem besonderen a -Werte rechnen, sondern sich mit der Annäherung begnügen müssen, für jedes Ion mit einem Mittelwert zu rechnen, gebildet über die Kombinationen des betrachteten Ions mit allen anwesenden entgegengesetzt geladenen Ionen.

Nach den in dieser Abhandlung entwickelten Formeln müssen, ebenso wie nach DEBYE und HÜCKEL, in den Lösungen eines einzelnen Elektrolyten die beiden Ionen denselben Aktivitätskoeffizienten besitzen, abgesehen von Hydratationseinflüssen¹ und von den von LINDERSTRÖM-LANG² und von HÜCKEL³ näher studierten Effekten in konzentrierten Lösungen. Es ist vielleicht von Interesse zu be-

¹ N. BJERRUM, Diese Zeitschr. **109**, 275 (1920). Zeitschr. physik. Chem. **104**, 424 (1923).

² K. LINDERSTRÖM-LANG, Compt. rend. du Lab. Carlsberg, **15**, Nr. 4 (1924).

³ E. HÜCKEL, Phys. Zeitschr. **26**, 93 (1925).

merken, dass diese Gleichheit nur für Lösungen von einem Kation und einem Anion (beide natürlich einwertig oder jedenfalls von demselben Valenz) gewährleistet wird. In gemischten Lösungen können die einzelnen Ionen in derselben Lösung verschiedene Aktivitätskoeffizienten besitzen.

b. Vergleich mit der Erfahrung.

Elektrolyte wie Kaliumchlorid und Natriumchlorid haben so grosse Ionen, dass für ihre Aktivitätskoeffizienten die Formeln von DEBYE und HÜCKEL gültig sind.

In Tabelle 8 sieht man wie gut die nach DEBYE-HÜCKEL berechneten Aktivitätskoeffizienten mit den von SCATCHARD¹ aus vorliegenden Daten für diese Salze bestimmten Aktivitätskoeffizienten stimmen.

Tabelle 8.

c	— log f (NaCl)		— log f (KCl)	
	Scatchard	Debye-Hückel	Scatchard	Debye-Hückel
		b = 1,75		b = 2,07
0,001 m . . .	0,015	0,015	0,015	0,015
0,002 - . . .	0,021	0,021	0,022	0,021
0,005 - . . .	0,032	0,032	0,033	0,033
0,01 - . . .	0,044	0,044	0,046	0,046
0,02 - . . .	0,060	0,059	0,063	0,062
0,05 - . . .	0,086	0,086	0,092	0,090
0,1 - . . .	0,109	0,110	0,118	0,117
0,2 - . . .	0,134	0,138	0,146	0,149
0,5 - . . .	0,173	0,175	0,184	0,198
1 - . . .	0,198	0,200	0,218	0,237

Die kleinen Abweichungen, die in über 0,1 molarer Lösung bei Kaliumchlorid vorhanden sind, werden verständlich, wenn man bedenkt, dass in der hier angewandten Theorie die Wirkungen der von LINDERSTRÖM-LANG² und

¹ G. SCATCHARD, Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 660 (1925).

² K. LINDERSTRÖM-LANG, Compt. rend. des trav. du Lab. Carlsberg, Copenhagen **15**, Nr. 4 (1924).

besonders von HÜCKEL¹ studierten Änderung in den Eigenschaften des Mediums nicht berücksichtigt wurden.

Es ist davon abgesehen, dass die Werte von SCATCHARD für 25° und die Werte der Tabelle 4, die als Grundlage der berechneten Werte gedient haben, für 18° gelten. Der Temperaturkoeffizient von $\log f$ ist nämlich nur klein².

Den b -Werten, die für Natriumchlorid und Kaliumchlorid in Tabelle 8 benutzt wurden, entsprechen folgende Werte von a , der Summe der Ionenradien: für NaCl $a = 4,02 \text{ \AA}$, für KCl $a = 3,40 \text{ \AA}$. In den Krystallen ist der Abstand benachbarter Ionen: für NaCl $2,82 \text{ \AA}$, für KCl $3,14$. Für Kaliumchlorid ist die Übereinstimmung so gut, wie man wohl hoffen konnte. Für Natriumchlorid ist der zu grosse a -Wert vielleicht durch Hydratation zu erklären.

Lithiumchlorid, Alkalihydroxyde, Salzsäure repräsentieren Elektrolyte, deren Ionendimensionen nach ihren Aktivitätskoeffizienten zu urteilen noch grösser sind als diejenigen von Kaliumchlorid. Für diese Elektrolyte ist deshalb noch mehr als für KCl und NaCl zu erwarten, dass die DEBYE-HÜCKEL-Formeln gelten werden. Dagegen gehören Kaliumnitrat und die Alkalijodate zu einer Klasse von Elektrolyten, für welche die Aktivitätskoeffizienten so klein sind, dass man nach den Formeln von DEBYE und HÜCKEL zu unwahrscheinlich kleinen oder sogar negativen Ionendimensionen³ kommt und wo es deshalb notwendig ist, die in dieser Abhandlung entwickelte Theorie anzuwenden.

In Tabelle 9, Kol. 2 stehen Werte von $-\log f$ für Ka-

¹ E. HÜCKEL, Physik. Zeitschr. **26**, 93 (1925).

² Die relative Änderung in $\log f$ mit der Temperatur behält doch selbst bei den grössten Verdünnungen einen endlichen Wert.

³ Vgl. E. HÜCKEL, Physik. Zeitschr. **26**, 94 Note (1925).

liumnitrat, berechnet von LEWIS und RANDALL¹ aus vorliegenden kryoskopischen Messungen und in der 3. und 4. Kolumne die aus diesen Werten berechneten b -Werte nach DEBYE-HÜCKEL und nach BJERRUM. Weder nach DEBYE-HÜCKEL noch nach BJERRUM berechnen sich konstante b -Werte, und keine von den beiden Berechnungsverfahren scheinen sich somit hier zu bewähren.

Nach dem von LEWIS und RANDALL angewandten Berechnungsverfahren für f , ist es indessen möglich, dass alle Werte von $-\log f$ mit einer konstanten Grösse zu korrigieren sind. Ihre Differenzen sind sicher zuverlässig, der Wert für 0,01 molarer Lösung beruht aber auf eine recht unsichere Berechnung mit Hülfe einer Formel, die für ganz verdünnte Lösungen als gültig angenommen wird ohne genügend experimentell verifiziert zu sein. Durch Addition von 0,010 erhält man Werte (Kol. 5), die ausgezeichnet mit den nach BJERRUM für $b = 4,4$ berechneten Werte (Kol. 6) übereinstimmen. Um mit der DEBYE-HÜCKEL-Formeln Übereinstimmung zu erhalten muss man auch 0,010 addieren, aber mit $b = 16$ (Kol. 7) rechnen.

Der b -Wert nach DEBYE-HÜCKEL, 16, gibt $a = 0,43 \text{ \AA}$. Dieser Wert ist ganz unwahrscheinlich klein. Nach dem BJERRUM'schen b -Wert 4,4 ergibt sich $a = 1,57 \text{ \AA}$. Dieser Wert ist zwar auch klein. Sie kann sicher nicht als die Summe der Ionenradien von Kaliumion und Nitration betrachten werden. Für Ionen, die nicht Kugeln sind, und für welche die Ladung nicht in der Mitte sitzt, ist a indessen nicht ein Mass für die Summe der Radien, sondern eher ein Mass für den kleinstmöglichen Abstand, bis zu welchem die Ladungen der beiden Ionen sich nähern können. Der kleine a -Wert, der für Kaliumnitrat gefunden

¹ G. N. LEWIS und M. RANDALL, *Thermodynamics*, New-York 1923, S. 362.

wurde, lässt sich daher durch eine Lage der Ladung in der Nähe der Oberfläche des Nitrations erklären.

Tabelle 9.

KNO₃. 0°.

c	— log f Lewis- Randall	b Debye- Hückel	b Bjerrum	— log f Lewis- Randall	— log f Bjerrum	— log f Debye- Hückel
				+ 0,010	b = 4,4	b = 16
0,01 m . . .	0,038	< 1	< 1	0,048	0,047	0,048
0,02 - . . .	0,056	1,5	1,5	0,066	0,068	0,067
0,05 - . . .	0,094	3,1	2,7	0,104	0,105	0,105
0,1 - . . .	0,136	5,5	3,5	0,146	0,145	0,147

Es erübrigt sich nur noch zu zeigen, dass es erlaubt gewesen ist anzunehmen, dass die LEWIS-RANDALL'schen Werte 0,010 zu klein sind.

Für kleine Werte von c (bis ca. 0,01 m) kann man den aus (15) und (16) sich ergebenden Werte von — log f in folgender Weise entwickeln:

$$-\ln f = k\sqrt{c} - 2k^2\left(\frac{1}{2} - Q(b)\right)c + 6k^3\left(\frac{1}{6} - Q(b)\right)c\sqrt{c} \dots \quad (27)$$

wo

$$k^2 = \frac{2\pi N}{1000} \frac{\epsilon^6}{k^3 D^3 T^3} \quad \text{und} \quad Q(b) = \int_2^{b^q} e^y y^{-4} dy. \quad (28), (29)$$

Für den osmotischen Koeffizienten φ ergibt sich hieraus nach einer früher entwickelten Formel¹:

$$1 - \varphi = \frac{1}{3} k\sqrt{c} - k^2\left(\frac{1}{2} - Q(b)\right)c + \frac{18}{5} k^3\left(\frac{1}{6} - Q(b)\right)c\sqrt{c} \dots \quad (30)$$

Nach dieser Formel kann man durch Einsetzen von $b = 4,4$ den osmotischen Koeffizienten und daraus weiter die Gefrierpunktserniedrigung t nach folgender Formel berechnen:

$$t = c \cdot 3,716 \cdot \varphi. \quad (31)$$

¹) N. BJERRUM, Zeitschr. physik. Chem. **104**, 406 (1923).

Tabelle 10 zeigt, dass die in dieser Weise berechneten t -Werte mit den von LEWIS und RANDALL zu Grund gelegten experimentellen Bestimmungen von ADAMS¹ bis auf $0,0001^\circ$ übereinstimmen.

Tabelle 10.

Gefrierpunktserniedrigung von KNO_3 .

c	$1 - \varphi$ b = 4,4	t ber.	t beob. Adams
0,00443	0,025	0,0161	.0161
0,00817	0,033	0,0295	.0295
0,01565	0,045	0,0557	.0558

Daraus können wir schliessen, dass auch der aus (27) folgende Wert 0,048 für $-\log f$ in 0,01 m KNO_3 mit den ADAMS'schen Messungen verträglich ist.

In Tabelle 11 sind die Daten der Alkalijodate einer Berechnung unterworfen. Um für diese Salze zu konstanten b -Werte zu gelangen muss man von den Werten für $-\log f$ nach LEWIS und RANDALL² (Kol. 2) 0,006 abziehen (Kol. 3). Man erhält dann Werte, die mit den nach BJERRUM für $b = 5,2$ (Kol. 4) und nach DEBYE-HÜCKEL für $b = \infty$ (Kol. 5) berechneten Werte übereinstimmen.

Tabelle 11.

 KJO_3 und NaJO_3 . 0° .

c	$-\log f$	$-\log f$	$-\log f$	$-\log f$
	Lewis-Randall	Lewis-Randall — 0,006	Bjerrum b = 5,2	Debye-Hückel b = ∞
0,01.....	0,055	0,049	0,049	0,049
0,02.....	0,076	0,070	0,071	0,069
0,05.....	0,116	0,110	0,110	0,109
0,1.....	0,160	0,154	0,154	0,154

Dem Debye-Hückel'schen b -Wert ∞ entspricht der unmögliche Wert $a = 0$. Dagegen führt der Bjerrum'sche Wert

¹ L. H. ADAMS, Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 492 (1915).

² G. N. LEWIS und M. RANDALL, Thermodynamics, S. 362.

5,2 zu $a = 1,33 \text{ \AA}$, der zwar klein ist, sich aber durch excentrische Lage der Ladung in dem Jodation erklären lässt.

Tabelle 12 zeigt, dass man nach (27) und (30) mit $b = 5,2$ zu Gefrierpunktserniedrigungen für die Alkalijodate kommt, die mit den besten vorliegenden Messungen (von HARKINS und HALL)¹ bis auf ca. $0,0001^\circ$ übereinstimmen, und dass es also erlaubt gewesen ist anzunehmen, dass sich die LEWIS und RANDALL'sche Extrapolation von $-\log f$ um 0,006 zu gross ergeben hat.

Tabelle 12.

Gefrierpunktserniedrigung von Alkalijodaten.

c	$1 - \varphi$ b = 5,2	t berechnet	t beob.
0,00274 m KJO_3	0,020	0,0100	0,0099
0,00506 - —	0,027	0,0183	0,01815
0,00903 - —	0,036	0,0323	0,0322
0,01358 - —	0,044	0,0482	0,0481
0,00212 - NaJO_3 . . .	0,018	0,0077	0,0077
0,00499 - — . . .	0,027	0,0180	0,01785
0,00929 - — . . .	0,037	0,0332	0,0331
0,01502 - — . . .	0,050	0,0530	0,0530

2. Assoziation und Aktivität von mehrwertigen Ionen in Wasser, bzw. von einwertigen Ionen in nicht wässrigem Medium.

a. Theorie.

Für mehrwertige Ionen in Wasser, bzw. für einwertige Ionen in Lösungsmitteln mit kleinerer Dielektrizitätskonstanten muss das Anwendungsgebiet der DEBYE-HÜCKEL'schen Formeln beschränkter sein als für einwertige Ionen in Wasser. Betrachten wir die Ionen eines Elektrolyten, bestehend aus zwei z -wertigen Ionen, und zwar in Wasser,

¹ W. D. HARKINS und R. E. HALL, Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 2658 (1916).

so liegt das Minimum in der Assoziationskurve (vgl. Fig. 1 Kurve 3), wie man aus Formel (3) sieht, nicht mehr bei einem Ionenabstand $3,5 \text{ \AA}$, sondern bei einem z^2 -mal grösseren Abstand. Da die mehrwertigen Ionen gewöhnlich nicht in diesem Massstabe grösser als die einwertigen sind, so muss bei ihnen die Assoziation sich stärker geltend machen. Bei mehrwertigen Ionen muss man auch erwarten, dass die spezifischen Unterschiede zwischen verschiedenen gleichwertigen Ionen grösser sein werden als bei den einwertigen. Ihre Ionengrössen liegen nämlich nicht mehr in der Nähe des Minimum der Assoziationskurve, und die Variationen in den Ionengrössen müssen sich deshalb stärker geltend machen, als bei den einwertigen Ionen, wo dies der Fall ist.

Das Verhalten von einwertigen Ionen in Lösungsmitteln mit kleiner Dielektrizitätskonstante hat grosse Ähnlichkeit mit dem Verhalten von mehrwertigen Ionen in Wasser.

In Azeton ist z. Beisp. die Dielektrizitätskonstante annähernd 4-mal kleiner als in Wasser (21 statt 81). Die elektrischen Kräfte zwischen einwertigen Ionen müssen deshalb in Azeton etwa 4-mal grösser sein als in Wasser und somit von ähnlicher Grösse sein wie diejenigen zwischen zweiwertigen Ionen in Wasser. Sind die Ionen in beiden Fällen gleich gross, so müssen die Wirkungen der interionischen Kräfte auf Assoziation, Aktivität, Leitfähigkeit u. s. w. ähnlich sein. Vorliegende Leitfähigkeitsdaten zeigen, dass eine solche Gesetzmässigkeit vorhanden ist. Bei gleicher Molarität haben die Leitfähigkeitskoeffizienten (μ_v/μ_∞) für einwertige Ionen in Azeton und für zweiwertige Ionen in Wasser ähnliche Werte. Tabelle 13 gibt einen Auszug des vorliegenden Materials.

Tabelle 13.

Werte von Leitfähigkeitskoeffizienten ($f_{\mu} = \mu_v/\mu_{\infty}$)¹.

Mol. Konz. (c)	0,01	0,005	0,0025	0,00125	0,000625	
KJ in Azeton 25°	0,54	0,62	0,70	0,76	0,82	WALDEN 1907 ² .
KCNS in Azeton 25°	0,45	0,56	0,65	0,73	0,78	JONES u. VEAZEY ² .
N(CH ₃) ₄ CNS in Azeton 25°	0,47	0,56	0,64	0,71	0,77	WALDEN 1913 ² .
MgSO ₄ in Wasser 18°	0,55	0,64	0,70	0,75	0,82	KOHLRAUSCH ³ .
CaSO ₄ in Wasser 18°	0,54	0,61	0,68	0,74	0,80	MAC GREGORY u. MELCHER ³ .

Wir werden uns indessen bei dieser Gelegenheit nicht weiter mit der Leitfähigkeit beschäftigen, sondern sogleich zur Betrachtung von Assoziation und Aktivität übergehen.

Es ist zu erwarten, dass Elektrolyte mit mehrwertigen Ionen und Lösungsmittel mit kleiner Dielektrizitätskonstante für das Studium der Assoziationsphänomene besonders interessant sein werden, da man hier am ehesten grosse Assoziation ohne eigenschaftsändernde Deformation der Ionen oder Komplexbildung erwarten wird.

Um Assoziationsgrad und Aktivitätskoeffizient für einen Elektrolyten, bestehend aus zwei z-wertigen Ionen, in einer Lösung mit der Dielektrizitätskonstante D zu berechnen, kann man sich auf die für monovalente Elektrolyte in Wasser gegebenen Berechnungsdaten stützen.

Für alle Lösungen, in welchen

$$c \cdot \frac{z^6}{(DT)^3} \quad \text{und} \quad a \cdot \frac{DT}{z^2}$$

(c = molare Konzentration des Elektrolyten, a = Summe der Radien der zwei Ionen) dieselben Werte besitzen, wird man nämlich dieselben Zahlen für Assoziationsgrad und

¹ μ_{∞} ist in allen Fällen aus den μ_v -Werten nach dem Kubikwurzelgesetz berechnet um vergleichbare Werte zu erhalten.

² Nach P. WALDEN, das Leitvermögen der Lösungen, 1924 (OSTWALD-DRUCKER, Handbuch der allg. Chem. Bd. 4).

³ Nach KOHLRAUSCH-HOLBORN, Leitvermögen der Elektrolyte, 1916.

Aktivitätskoeffizient erhalten. Um diese zwei Grössen für einen z-z-wertigen Elektrolyten mit der Summe der Ionenradien gleich a in einem Medium mit Dielektrizitätskonstante D und Temperatur T zu bestimmen, hat man daher nur die Werte zu finden, die für einen monovalenten Elektrolyten in Wasser bei 18° C. ($D = 81$, $T = 291$)^{*} gelten und zwar für die molare Konzentration

$$c \cdot z^6 \left(\frac{81 \cdot 291}{DT} \right)^3$$

und den Ionendurchmesser

$$\frac{a}{z^2} \cdot \frac{DT}{81 \cdot 291}.$$

Um die Kurven in Fig. 2 auf den neuen Fall zu transformieren, hat man also den Abscissenmassstab $\left(\sqrt[3]{c}\right)$ im Verhältnis $z^2 \cdot \frac{81 \cdot 291}{DT}$ und die Angaben der einzelnen Kurven entsprechenden Radiensummen (Ionendurchmessern) im Verhältnis $z^2 \cdot \frac{81 \cdot 291}{DT}$ zu vergrössern.

Die Richtigkeit der obigen Angaben kann in folgender Weise bewiesen werden. Für einen Elektrolyten, zusammengesetzt aus zwei z-wertigen Ionen mit der Radiensumme a hat man in (15) ϵ^2 mit $z^2 \epsilon^2$ zu ersetzen. Weiter ist:

$$b = \frac{z^2}{aDT} \cdot \frac{\epsilon^2}{k}. \quad (32)$$

Führt man statt c die folgende Grösse C ein:

$$C = \frac{2 \pi N \epsilon^6}{1000 k^3} \cdot \frac{z^6}{(DT)^3} \cdot c \quad (33)$$

kann man (15) in folgender Form schreiben:

$$\frac{\alpha}{(1-\alpha)^2} = f'^2 \cdot 2 C \cdot Q(b). \quad (34)$$

Ausser C und b geht in dieser Ausdruck zur Bestimmung von α nur die Grösse f' ein.

f' ist der Aktivitätskoeffizient nach DEBYE-HÜCKEL für die Ionenmolarität $c(1-\alpha)$ und Ionen von einem Durchmesser gleich der q -Wert von (3): $q = \frac{z^2 \epsilon^2}{2DkT}$.

Nach Einführung von C erhalten die Gleichungen zur Bestimmung von f' folgende Form:

$$-\ln f' = \sqrt{C(1-\alpha)} \cdot P \quad (35)$$

$$P = \left(2\chi + \left(1 - \frac{x^2}{8\pi} \right) \sigma \right) : 3 \quad (36)$$

$$\chi = 3(1,5 + \ln(1+x) - 2(1+x) + (1+x)^2 : 2) : x^3 \quad (37)$$

$$\sigma = 3(1+x-1 : (1+x) - 2 \ln(1+x)) : x^3 \quad (38)$$

$$x = \sqrt{C(1-\alpha)} \quad (39)$$

f' ist somit nur Funktion von C und α .

Aus (34) dürfen wir daher schliessen, dass α durch C und b vollständig bestimmt ist. Für f, den Ionenaktivitätskoeffizienten des als vollständig dissoziiert betrachteten Elektrolyten, gilt:

$$f = f'(1-\alpha). \quad (40)$$

Folglich ist auch f vollständig bestimmt durch C und b.

Das gewonnene Resultat kann als Erweiterung und Präzisierung eines früher von O. KLEIN¹ erhaltenen Resultates betrachtet werden, wonach in dem osmotischen Koeffizienten eines Elektrolyten Konzentration, Temperatur und Dielektrizitätskonstante nur in der folgenden Kombination eingehen:

$$\sqrt[3]{c/DT}.$$

Sind in der Lösung mehrere z-wertige Ionen mit gleicher Ladung vorhanden, so können die auf Seite 26 über

¹ O. KLEIN, Medd. Vet. Akad. Nobelinstitut, Stockholm, 5, Nr. 6 (1919).

Mischungen von monovalenten Ionen angestellten Betrachtungen unverändert auf diesen Fall übergeführt werden.

b. Vergleich mit der Erfahrung.

Zwei-zweiwertige Elektrolyte in Wasser. LEWIS und RANDALL¹ haben die Aktivitätskoeffizienten für Magnesium-, Cadmium- und Kuprisulfat berechnet. Bis 0,01 molar sind die Werte gleich und selbst in 0,1 molarer Lösung variieren die Werte von $-\log f$ nur von 0,158 (für CdSO_4) bis 0,166 (für MgSO_4). Wir haben deshalb in Tabelle 14 mit Mittelwerten gerechnet.

Tabelle 14.

Mittelwerte für MgSO_4 , CdSO_4 , CuSO_4 . 0°.

c	$-\log f$ Lewis- Randall	b	$-\log f$ Bjerrum	$-\log f$ Bjerrum	$-\log f$ Lewis- Randall	$-\log f$ Debye- Hückel	$-\log f$ Lewis- Randall
			b = 7,1	b = 6,6	-0,016	b = 9,2	-0,058
0,1 · ¹ / ₆₄ m . .	0,194	7,75	0,183	0,174	0,176	0,143	0,136
0,2 — . .	0,251	7,1	0,250	0,237	0,235	0,194	0,193
0,5 — . .	0,356	7,0	0,360	0,343	0,340	0,291	0,298
1,0 — . .	0,455	7,1	0,455	0,436	0,439	0,388	0,397
2,0 — . .	0,563	7,05	0,565	0,542	0,547	0,513	0,505

Um für einen zwei-zweiwertigen Elektrolyten die Konzentration zu erhalten, die mit der Konzentration c eines einwertigen Elektrolyten zu vergleichen ist, hat man c mit $2^6 = 64$ zu teilen (Kol. 1). Die Werte von $-\log f$ in der 2. Kolumne sind für die betreffende Konzentrationen graphisch interpoliert. Aus diesen Werten sind mittels Tabelle 6 die b-Werte der 3. Kolumne berechnet. Die für $b = 7,1$ berechneten Werte von $-\log f$ (Kol. 4) zeigen, abgesehen von der kleinsten Konzentration (¹/₆₄₀ m), einen guten Ausschluss an die Zahlen von LEWIS und RANDALL

¹ G. N. LEWIS und M. RANDALL, Thermodynamics, S. 362.

(2. Kol.). Rechnet man mit $b = 6,6$ (5. Kol.) und vermindert die Werte von LEWIS und RANDALL mit 0,016 (6. Kol.), so erhält man selbst für die kleinste Konzentration Übereinstimmung. $b = 6,6$ gibt $a = 2^2 \cdot 6,92 / 6,6 = 4,2 \text{ \AA}$. Hiernach ist die Summe der Ionenradien in $(\text{Mg, Cd, Cu}) \text{SO}_4$ etwas grösser als in NaCl ($a = 4,02 \text{ \AA}$).

Um nach DEBYE-HÜCKEL Übereinstimmung zu erhalten muss man mit $b = 9,2$ rechnen (Kol. 7) und von LEWIS und RANDALLS Werten 0,058 ziehen (Kol. 8). Die dadurch erreichte Übereinstimmung ist doch nicht so gut wie die nach den neuen Formeln erhaltenen. Auch sollte in diesem Falle der Fehler in der Extrapolation von LEWIS und RANDALL fast 4-mal grösser sein. $b = 9,2$ gibt $a = 2^2 \cdot 6,92 : 9,2 = 3,0 \text{ \AA}$. Hiernach sollte die Summe der Ionenradien für die Sulfate der zweiwertigen Kationen noch kleiner sein als für KCl ($a = 3,4 \text{ \AA}$), was wohl auch wenig wahrscheinlich ist. In vielen Beziehungen führen die DEBYE-HÜCKEL'schen Gleichungen somit hier zu weniger plausiblen Resultaten als die neuen Gleichungen.

Einwertige Elektrolyte in Methylalkohol. Die Ionenaktivitätskoeffizienten in nicht-wässrigen Lösungen sind wenig bekannt. Sowohl nach der Theorie wie nach den Beobachtungen ist die folgende Kubikwurzelformel in 0,01—0,1 molaren Lösungen als Interpolationsformel brauchbar:

$$-\log f = k \cdot \sqrt[3]{c} \quad (41)$$

(c = Elektrolytmolarität). Die spärlichen vorliegenden Daten sind deshalb nach (33) berechnet, und die Werte von k , die Aktivitätskonstante, sind in Tabelle 16 zusammengestellt.

Berechnet man nach Tabelle 2 für Methylalkohol ($D = 31,6$, $t = 18^\circ$) die Werte von $-\log f$ in 0,01 und 0,1 molaren

Lösungen, so kann man daraus die theoretischen, für das Intervall 0,01—0,1 molar geltenden Aktivitätskonstanten k berechnen. Für die verschiedenen b -Werte erhält man dadurch die in Tabelle 15 angegebenen Werte.

Tabelle 15.

Theoretische Werte der Aktivitätskonstante k in Methylalkohol bei 18° ($D = 31,6$) berechnet für 0,01—0,1 molare Lösungen von einwertigen Ionen.

b	2,5	3	4	7	10	15
k	0,720	0,840	0,969	1,25	1,54	1,93

Mittels dieser Tabelle sind aus den experimentellen k (Tabelle 16, 1. Linie) b -Werte berechnet (Tabelle 16, 2. Linie) und daraus weiter Werte für die Summe der Ionenradien nach der Formel

$$a = \frac{7,04}{b} \cdot \frac{81}{31,6} \text{ \AA}. \quad (42)$$

Die gefundenen Werte variieren von 4,1 bis 6,5 Å und sind somit von der richtigen Grössenordnung.

Tabelle 16.

	Pikrinsäure ¹	Essigsäure ²	Amm.-acetat ²	Salzsäure ³
	25°	18°	18°	18°
k beob.	0,8	0,88	0,9	1,0
b	2,8	3,3	3,4	4,4
a	6,5 Å	5,5 Å	5,4 Å	4,1 Å

Einwertige Elektrolyte in Äthylalkohol. In Tabelle 17 sind die theoretischen Werte für die Aktivitätskonstante k in Äthylalkohol angegeben (für 18° und das Konzentrationsintervall 0,0064—0,064 mol.).

¹ N. BJERRUM, Z. Elektrochem. **24**, 326 (1918).

² BJERRUM, UNMACK und ZECHMEISTER, Kgl. Danske Vid. Selsk. mat.-fys. Medd., Kopenhagen, **5**, Nr. 11 (1924).

³ L. EBERT, Ber. deut. chem. Ges. **58**, 175 (1925).

Tabelle 17.

Theoretische Werte der Aktivitätskonstante k für einwertige Ionen in Äthylalkohol bei 18° ($D = 25,2$) im Konzentrationsgebiet $0,0064$ — $0,064$ mol.

b	2,5	3	4	7	10	15
k	0,87	1,005	1,16	1,48	1,81	2,23

Mit Hilfe dieser Tabelle sind aus den in Äthylalkohol beobachteten Aktivitätskonstanten (Tabelle 18, 1. Linie) die entsprechenden b -Werte und daraus weiter a berechnet. (Tabelle 18, 2. und 3. Linie).

Tabelle 18.

	HCl ¹ 25°	NaOC ₂ H ₅ ² 25°	Org. einbas. Säuren ³ 25°
k beob.	1,03	1,08	1,85
b	3,2	3,5	10,4
a	7,8 Å	7,2 Å	2,4 Å

Die experimentellen k -Werte sind hier sehr unsicher; merkwürdig erscheint namentlich der grosse Unterschied zwischen Chlorwasserstoff und organische Säuren. In Anbetracht der Ungenauigkeit der k -Werte muss zugegeben werden, dass die aus ihnen berechneten Ionendimensionen von der richtigen Grössenordnung sind.

3. Assoziation und Aktivität in Lösungen mit Ionen von verschiedener Wertigkeit.

a. Theorie.

Haben in einer Lösung die Ionen nicht alle dieselbe Wertigkeit, so werden die Verhältnisse etwas verwickelter.

¹ E. SCHREINER, Zeitschr. physik. Chem. **111**, 426.

² Berechnet nach P. S. DANNER, Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 2832 (1922).

³ E. LARSSON, Inaug. diss., Lund 1924, S. 21, 49, 54; E. SCHREINER, Zeitschr. physik. Chem. **111**, 420.

Doch ist es auch hier möglich mit Annäherung die Daten der Tabellen 2, 3 und 6 und die Kurven der Fig. 2 zu verwenden.

Wir werden einen Elektrolyten $M_{z_2}S_{z_1}$ betrachten, bestehend aus z_1 -wertigen Kationen M und z_2 -wertigen Anionen S. Es kann dann abgeleitet werden, dass der durch die folgende Gleichung definierte mittlere Aktivitätskoeffizient f:

$$f = \sqrt[z_1+z_2]{f_1^{z_2} f_2^{z_1}} \quad (43)$$

mit Annäherung gleich dem Aktivitätskoeffizient eines monovalenten Elektrolyten in Wasser bei 18° ist, wenn man mit einem Ionendurchmesser

$$\frac{a}{z_1 z_2} \frac{DT}{81 \cdot 291}$$

und einer molaren Konzentration

$$c \frac{z_1 + z_2}{2} (z_1 z_2)^3 \left(\frac{81 \cdot 291}{DT} \right)^3$$

rechnet. Hier ist wie gewöhnlich a die Summe der Radien des Kations und des Anions und c die molare Konzentration (Mol $M_{z_2}S_{z_1}$ pro Liter. Selbst wenn z_1 und z_2 einen gemeinsamen Faktor enthalten, werden wir bei der Definition von c mit der angegebenen Molekülformel rechnen). Die Grösse $c(z_1 + z_2)/2$ hat die einfache Bedeutung, die mittlere molare Konzentration der beiden Ionen zu sein.

Als assoziiert werden wir in natürlicher Fortsetzung unserer früheren Annahmen Ionen rechnen, die näher an einander sind als

$$q = \frac{\epsilon^2}{k} \frac{z_1 z_2}{DT} \frac{1}{2} \quad (44)$$

Nennt man die Assoziationsgrade der beiden Ionen α_1 und α_2 und führt die folgenden Bezeichnungen ein:

$$\frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2} = A, \quad \frac{z_1 \alpha_2 + z_2 \alpha_1}{z_1 + z_2} = A' \quad (45), (46)$$

$$\frac{2 \pi N \varepsilon^6}{1000 k^3} \left(\frac{z_1 z_2}{DT} \right)^3 \frac{z_1 + z_2}{2} c = C \quad (47)$$

$$\frac{\varepsilon^2}{k} \frac{z_1 z_2}{DT} \frac{1}{a} = b, \quad (48)$$

dann kann man (15) folgendermassen umformen:

$$\frac{A}{(1-A)^2} = \frac{f'_1 f'_2}{f'_{12}} 2 C Q (b) \quad (49)$$

f'_1 und f'_2 sind die Aktivitätskoeffizienten der freien Ionen und f'_{12} derjenige des binären Assoziationsproduktes. Für f'_1 und f'_2 setzen wir Werte nach DEBYE und HÜCKEL für z_1 - und z_2 -wertigen Ionen mit einem Durchmesser q und für f'_{12} DEBYE-HÜCKEL-Werte für z_1 - z_2 -wertige Ionen mit demselben Durchmesser, alle bei einer Ionalität¹ der Lösung $c z_2 (1 - \alpha_1) z_1^2 + c z_1 (1 - \alpha_2) z_2^2$. Sieht man von den kleinen DEBYE-HÜCKEL'schen Volumenkorrektur v_1 in (20) ab und rechnet mit (26), so erhält man nach einiger Umformung aus (19), (23) und (26):

$$-\ln \frac{f'_1 f'_2}{f'_{12}} = 2 \frac{\sqrt{C(1-A')}}{1 + \sqrt{C(1-A')}}. \quad (50)$$

Nach (45) und (46) sind A und A' zwei in verschiedener Weise gebildeten Mittelwerte der Assoziationsgrade der zwei Ionen. Mit Annäherung können wir diese Mittelwerte identifizieren, namentlich wenn z_1 und z_2 nicht zu verschieden sind.

Da $\alpha_1 z_2 = \alpha_2 z_1$, so gilt nämlich:

$$\frac{A}{A'} = \frac{(z_1 + z_2)^2}{4 z_1 z_2}. \quad (51)$$

¹ Die Ionalität einer Lösung gibt den Wert von $\Sigma z^2 c$ an.

Die folgende kleine Tabelle zeigt die Werte von A/A' für verschiedene Werte von z_1 und z_2 :

$z_1 \dots\dots$	1	2	3	4	2	3	4	3	4	4
$z_2 \dots\dots$	1	1	1	1	2	2	2	3	3	4
$A/A' \dots$	1	9/8	4/3	25/16	1	25/24	9/8	1	49/48	1

Rechnet man mit $A = A'$, so zeigt (49) und (50), dass man für alle Elektrolyttypen den mittleren Assoziationsgrad der Ionen in genau derselben Weise von C und b berechnen kann.

Für den mittleren Aktivitätskoeffizienten eines Elektrolyten f gilt nach (43):

$$f = \sqrt[z_1+z_2]{f_1^{z_2} f_2^{z_1} (1 - \alpha_1)^{z_2} (1 - \alpha_2)^{z_1}}. \quad (52)$$

Hieraus berechnet sich:

$$-\ln f = \frac{\sqrt{C(1-A')}}{1 + \sqrt{C(1-A')}} + A + \frac{1}{2}AA' + \dots \quad (53)$$

Identifizieren wir auch hier A und A' , so können wir schreiben:

$$-\ln f = \frac{\sqrt{C(1-A)}}{1 + \sqrt{C(1-A)}} + \ln(1-A). \quad (54)$$

Aus (54) zusammen mit (49) und (50) sieht man, dass der mittlere Aktivitätskoeffizient eines Elektrolyten in genau derselben Weise für alle Elektrolyttypen aus C und b berechnet wird. Hieraus ergibt sich die Richtigkeit der Behauptungen im Anfang dieses Abschnittes.

b. Vergleich mit der Erfahrung.

Wir werden zuerst die ternären Elektrolyte K_2SO_4 und $BaCl_2$ betrachten. Die in den Tabellen 19 und 20, 2. Kol.

stehenden Werte von $-\log f$ sind nach den Angaben von LEWIS und RANDALL¹ graphisch interpoliert.

Tabelle 19.

K₂SO₄. 0°.

c	— log f		— log f
	Lewis u. Randall	Lewis u. Randall	Bjerrum
			b = 3,6
		— 0,016	
0,05 ^{·1/12} m	0,117	0,101	0,101
0,1 —	0,153	0,137	0,137
0,2 —	0,198	0,182	0,185
0,5 —	0,278	0,262	0,265
1,0 —	0,353	0,337	0,335

Tabelle 20.

BaCl₂. 0°.

c	— log f		— log f
	Lewis u. Randall	Lewis u. Randall	Bjerrum
			b = 2,4
		— 0,015	
0,05 ^{·1/12} m	0,106	0,091	0,091
0,1 —	0,137	0,122	0,121
0,2 —	0,172	0,157	0,156
0,5 —	0,232	0,217	0,219
1,0 —	0,285	0,270	0,270

Um für Kaliumsulfat die beste Übereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung zu erhalten muss man von LEWIS und RANDALLS Werten für $-\log f$ 0,016 abziehen (Tab. 19, Kol. 3) und mit $b = 3,6$ rechnen (Kol. 4). Um bei Baryumchlorid Übereinstimmung zu erhalten muss man von LEWIS und RANDALLS Werten 0,015 abziehen (Tab. 20, Kol. 3) und mit $b = 2,4$ rechnen (Kol. 4).

Als Beispiel eines Elektrolyten mit dreiwertigem Ion kann Lanthannitrat angewandt werden (Tabelle 21).

¹ G. N. LEWIS und M. RANDALL, Thermodynamics, S. 342, 362.

Tabelle 21.

La(NO₃)₃. 0°.

c	— log f		— log f
	Lewis u. Randall	Lewis u. Randall	Bjerrum
			+ 0,017
			b = 3,25
0,2· ¹ / ₅₄ m.	0,162	0,179	0,178
0,5 —	0,237	0,254	0,254
1,0 —	0,302	0,319	0,321
2,0 —	0,374	0,391	0,390

Um bei Lanthannitrat Übereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung zu erhalten muss man annehmen, dass LEWIS und RANDALL bei ihrer Extrapolation auf die Konzentration Null einen Fehler von 0,017 gemacht haben. Kol. 3 und 4 zeigt die dann mit b = 3,25 erreichte Übereinstimmung (ternäre Assoziation hat doch sicher diese Zahl etwas entstellt).

Um aus den b-Werten die Ionendimensionen zu berechnen muss man für Kaliumsulfat und Baryumchlorid mit der Formel $a = 2 \cdot 6,92/b$ und für Lanthannitrat mit der Formel $a = 3 \cdot 6,92/b$ rechnen. Es ergibt sich dann: für K₂SO₄ a = 3,8 Å; für BaCl₂ a = 5,8 Å; für La(NO₃)₃ a = 6,4 Å. Von DEBYE und HÜCKEL¹ wurde für K₂SO₄ a = 2,69 und für La(NO₃)₃ a = 4,97 berechnet.

Da für KCl a = 3,40 Å und für NaCl a = 4,02 Å früher berechnet wurde, so ist hiernach das Baryumion bedeutend grösser als die Kalium- und Natriumionen. Das Sulfation ist etwas grösser als das Chloridion oder genauer gesprochen, (da das Sulfation ja kaum kugelförmig ist): Die elektrische Ladung liegt im Sulfation etwas ferner von der Oberfläche als im Chloridion. Da für KNO₃ a = 1,57 Å berechnet wurde, so muss das Lanthanion weit grösser als das Kaliumion sein. Der Unterschied ist so gross, dass

¹ P. DEBYE und E. HÜCKEL, Physik. Zeitschr. **24**, 185 (1923).

man vielleicht damit rechnen muss, dass der kleine Wert in Kaliumnitrat von einer Deformation des Nitrations herührt, die von dem kleinen, nicht hydratisierten Kaliumion, dagegen nicht vom grossen, hydratisierten Lanthanion trotz seiner dreimal grösseren Ladung hervorgerufen wird.

Zusammenfassung.

Nach neueren Anschauungen sind als starke Elektrolyte diejenige Elektrolyte zu bezeichnen, deren Ionen unter den betrachteten Umständen sich mit einander nicht messbar chemisch verbinden. Da die Ionen der starken Elektrolyte im allgemeinen sich gegenseitig nur wenig deformieren, so liegt es nahe als den idealen starken Elektrolyten einen aus nicht deformierbaren Ionen bestehenden Elektrolyten zu betrachten. Es ist das Verhalten eines solchen Elektrolyten, dass in den meisten neueren Arbeiten über starke Elektrolyte theoretisch behandelt wird und dass auch hier studiert wird.

Die elektrischen Kräfte zwischen den Ionenladungen eines idealen starken Elektrolyten müssen unter vielen Umständen eine sehr bedeutende Ionenassoziation hervorrufen. Man kann vorausberechnen, dass diese Ionenassoziation namentlich bei kleinen Ionen und bei hochwertigen Ionen gross sein wird. Weiter ist vorauszusehen, dass sie in nicht wässerigen Lösungsmitteln mit kleiner Dielektrizitätskonstante grösser als in Wasser sein wird. Diese Assoziation ist als ein rein physikalischer Prozess zu betrachten. Ihre Existenz macht es richtiger, bei starken Elektrolyten nicht von 100 %iger Dissoziation, sondern nur von 100 %iger Ionization zu sprechen.

Bei schwacher Assoziation werden die Ionen haupt-

sächlich paarweise assoziieren, bei stärkerer Assoziation bilden sich — besonders bei grösseren Konzentrationen — auch ternäre und höhere Komplexe in merkbarer Menge. In dieser Abhandlung sind die mittleren Assoziationszustände studiert, wo es genügt die binäre Assoziation zu berücksichtigen, und es ist besonders die Wirkung der Assoziation auf die Aktivität der Ionen betrachtet.

Es wird gezeigt, dass die von DEBYE und HÜCKEL entwickelten Formeln zur Berechnung der Ionenaktivität aus Ionenkonzentration und Ionengrösse für kleine Ionen und für höherwertige Ionen keine gute Approximation liefern, und ein Verfahren zur Erhaltung genauere Werte wird entwickelt.

Tabelle 2 (bzw. 6) gibt für einwertige Ionen in Wasser bei 18° (bzw. 0°) die neuen Werte von den Aktivitätskoeffizienten (f) für verschiedene Ionenkonzentrationen und verschiedene Ionengrössen an. In Fig. 2 kann man diese neuen Werte mit den alten vergleichen.

Durch eine einfache Transformation lässt sich die Tabelle 2 auf alle Elektrolytlösungen anwenden. Der Aktivitätskoeffizient der Ionen besitzt nämlich denselben Wert in allen Lösungen, für welche die Grössen

$$c \left(\frac{z_1 z_2}{DT} \right)^3 \quad \text{und} \quad a \frac{DT}{z_1 z_2}$$

dieselben Werte besitzen (c = mittlere molare Ionenkonzentration, D = Dielektrizitätskonstante, T = abs. Temp., z_1 und z_2 Valenz der zwei Ionen und a Summe ihrer Ionenradien, bzw. Abstand der Ionenladungen, wenn die Ionen sich berühren).

Für folgende Elektrolyte wurde aus vorliegenden ex-

perimentellen Daten nach diesen Verfahren die Summe der Ionenradien (a in Ångström) bestimmt:

	KNO ₃	KJO ₃ NaJO ₃	MgSO ₄ CuSO ₄ CdSO ₄	K ₂ SO ₄	BaCl ₂	La(NO ₃) ₃
a (Bjerrum).....	1,57	1,33	4,2	3,8	5,8	6,4
a (Debye und Hückel)	0,43	0	3,0	2,69		4,97

In Methylalkohol wurden nach demselben Verfahren Ionendimensionen von 4,1 bis 6,5 Ångström und in Äthylalkohol Ionendimensionen von 2,4 bis 7,8 Ångström berechnet.

Kopenhagen, Februar 1926.



Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

Mathematisk-fysiske Meddelelser **VII**, 10.

RECHERCHES SUR LES FONCTIONS
CYLINDRIQUES ET SUR CERTAINES
FONCTIONS ANALOGUES

PAR

NIELS NIELSEN



KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL

BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1926

Pris: Kr. 1,35.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskabs videnskabelige Meddelelser udkommer fra 1917 indtil videre i følgende Rækker:

Historisk-filologiske Meddelelser,
Filosofiske Meddelelser,
Mathematisk-fysiske Meddelelser,
Biologiske Meddelelser.

Hele Bind af disse Rækker sælges 25 pCt. billigere end Summen af Bogladepriserne for de enkelte Hefter.

Selskabets Hovedkommissionær er *Andr. Fred. Høst & Søn*, Kgl. Hof-Boghandel, København.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

Mathematisk-fysiske Meddelelser **VII**, 10.

RECHERCHES SUR LES FONCTIONS
CYLINDRIQUES ET SUR CERTAINES
FONCTIONS ANALOGUES

PAR

NIELS NIELSEN



KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1926

PREMIERE PARTIE

La fonction de Lommel.

I. Sur l'opération différentielle $R(x, y)$.

Dans ce qui suit, nous avons à étudier certaines équations différentielles linéaires et homogènes de la forme

$$(1) \quad P(x, y) \equiv x^n p_0(x) y^{(n)} + x^{n-1} p_1(x) y^{(n-1)} + \dots + p_n(x) y = 0,$$

où les coefficients $p_s(x)$ sont holomorphes aux environs de l'origine, de sorte qu'il existe des séries de puissances de la forme

$$(2) \quad p_s(x) = p_{s,0} + p_{s,1}x + p_{s,2}x^2 + \dots; \quad s = 0, 1, 2, \dots, n,$$

séries qui sont toutes convergentes, pourvu que $|x| < r$.

De plus, nous supposons

$$(3) \quad p_0(0) = p_{0,0} \neq 0.$$

Quant à l'équation (1), nous cherchons comme ordinairement une intégrale de la forme

$$(4) \quad y = c_k x^k + c_{k+1} x^{k+1} + c_{k+2} x^{k+2} + \dots$$

A cet effet, posons

$$(5) \quad A_s(k) = p_{0,s} \omega_n(k) + p_{1,s} \omega_{n-1}(k) + \dots + p_{n,s} \omega_0(k),$$

où les $\omega_m(k)$ désignent les factorielles ordinaires, savoir

$$\omega_0(k) = 1, \quad \omega_m(k) = k(k-1) \dots (k-m+1).$$

Dans ce qui suit, nous désignons comme fonction caractéristique de l'équation (1) le polynome $A_0(k)$, et l'exposant k est à déterminer comme racine de l'équation algébrique du n -ième degré

$$(6) \quad A_0(k) = 0,$$

équation que nous désignons comme équation caractéristique de l'équation différentielle (1).

Quant aux coefficients c_{k+s} de la série (4), ils se déterminent, pour $s > 0$, à l'aide des formules récursives

$$(7) \quad \sum_{\mu=0}^{\mu=s} A_{\mu}(k+s-\mu) c_{k+s-\mu} = 0.$$

Nous savons qu'il existe toujours au moins une racine k de l'équation (6), qui permet de déterminer tous les coefficients c_{k+s} , à l'aide de c_k qui est arbitraire. De plus, la série de puissances (4), ainsi déterminée, a le même rayon de convergence r que l'ensemble des séries (2).

Cela posé, la méthode ordinaire conduira à un système d'intégrales indépendantes

$$(8) \quad y_1 y_2 y_3 \cdots y_n$$

de l'équation (1).

Désignons maintenant par

$$(9) \quad \varrho_1 \varrho_2 \cdots \varrho_s$$

s paramètres quelconques, puis posons

$$Q_1(x, y) \equiv x D_x P(x, y) - \varrho_1 P(x, y)$$

$$Q_2(x, y) \equiv x D_x Q_1(x, y) - \varrho_2 Q_1(x, y)$$

.....

$$Q_s(x, y) \equiv x D_x Q_{s-1}(x, y) - \varrho_s Q_{s-1}(x, y),$$

je dis que $Q_s(x, y)$ est symétrique par rapport aux s paramètres q_μ .

En effet, un calcul direct donnera

$$Q_2(x, y) \equiv x^2 D_x^2 P(x, y) - (q_1 + q_2 - 1) x D_x P(x, y) + q_1 q_2 P(x, y),$$

et $Q_s(x, y)$ est à former de $Q_{s-2}(x, y)$ par le même procédé qui conduira de $P(x, y)$ à $Q_2(x, y)$.

Posons pour abrégé

$$(10) \quad R_m(x, y) = x y' - q_m y,$$

puis posons ensuite

$$(11) \quad Q_s(x, y) \equiv P R_1 R_2 \dots R_s(x, y)$$

les facteurs symboliques

$$R_1 R_2 \dots R_s$$

sont permutable.

Soit maintenant

$$(12) \quad \eta_\mu = c_{\mu,0} x^{q_\mu} + c_{\mu,1} x^{q_\mu+1} + c_{\mu,2} x^{q_\mu+2} + \dots$$

une intégrale de l'équation différentielle non homogène

$$(13) \quad P(x, \eta_\mu) = \varphi(q_\mu) x^{q_\mu},$$

les coefficients $c_{\mu,m}$ se déterminent généralement comme suit

$$(14) \quad c_{\mu,0} = \frac{\varphi(q_\mu)}{A_0(q_\mu)}$$

$$(14 \text{ bis}) \quad \sum_{\nu=0}^{\nu=m} A_\nu(q_s + m - \nu) c_{\mu, m-\nu},$$

et la série de puissances (12) a le même rayon de convergence r que la série (4).

Cela posé, il est évident que l'équation différentielle linéaire et homogène du $(n+1)$ -ième ordre

$$P R_\mu(x, \eta) = 0$$

a généralement les $n + 1$ intégrales indépendantes

$$y_1 y_2 \cdots y_n \eta_\mu.$$

Remarquons ensuite que les facteurs symboliques R_μ et R_ν sont permutables, l'équation du $(n + s)$ -ième ordre

$$(15) \quad Q_s(x, y) = 0$$

admet généralement les $n + s$ intégrales indépendantes

$$y_1 y_2 \cdots y_n \quad \eta_1 \eta_2 \cdots \eta_s.$$

Quant à l'équation (15), introduisons, dans cette équation, la série de puissances (4), je dis que le coefficient de la puissance x^{k+m} deviendra

$$(16) \quad (k - \varrho_1 + m)(k - \varrho_2 + m) \cdots (k - \varrho_s + m) \sum_{\mu=0}^{\mu=m} A_\mu (k + m + \mu) c_{k+m-\mu},$$

ce qui donnera immédiatement la formule récursive (14 bis).

En effet, posons

$$(17) \quad Q(x, y) \equiv PR(x, \eta) \equiv x D_x P(x, y) - \varrho P(x, y),$$

nous aurons

$$(18) \quad Q(x, \eta) \equiv \sum_{\mu=0}^{\mu=n+1} x^{n-\mu+1} q_\mu(x) y^{(n-\mu+1)},$$

où nous avons posé généralement, pour $1 \leq \mu \leq n$,

$$(19) \quad q_\mu(x) = p_\mu(x) + x p'_{\mu-1}(x) + (n - \mu - \varrho + 1) p_{\mu-1}(x),$$

tandis qu'il faut admettre

$$(19 \text{ bis}) \quad \begin{cases} q_0(x) = p_0(x) \\ q_{n+1}(x) = x p'_n(x) - \varrho p_n(x). \end{cases}$$

Posons ensuite

$$(20) \quad q_\mu(x) = q_{\mu,0} + q_{\mu,1}x + q_{\mu,2}x^2 + \cdots,$$

il résulte généralement, pour $1 \leq \mu \leq n$,

$$(21) \quad q_{\mu,m} = p_{\mu,m} + (n + m - \mu - \varrho + 1)p_{\mu-1,m},$$

tandis qu'il faut admettre

$$(21 \text{ bis}) \quad \begin{cases} q_{0,m} = p_{0,m} \\ q_{n+1,m} = (m - \varrho)p_{n,m}; \end{cases}$$

c'est-à-dire que nous avons à appliquer ici, au lieu des $A_m(k)$, les polynomes analogues

$$B_m(k) = \sum_{\mu=0}^{\mu=n+1} q_{\mu,m} \omega_{n-\mu+1}(k),$$

savoir, en appliquant les formules (21), puis ordonnant d'après les coefficients $p_{\mu,m}$,

$$B_m(k) = (k - \varrho + m)A_m(k),$$

ce qui conduira immédiatement à l'expression (16), parce que les facteurs symboliques $R_\alpha(x, y)$ et $R_\beta(x, y)$ sont permutables.

Nous avons encore à étudier l'hypothèse

$$\varrho_1 = \varrho_2 = \dots = \varrho_\mu = \varrho \pm \varrho_{\mu+\nu}, \quad \nu > 0;$$

dans ce cas, les intégrales

$$\eta_1 \eta_2 \dots \eta_\mu$$

deviennent identiques, mais on voit immédiatement que l'équation (15) admet généralement les μ intégrales indépendantes

$$\eta_1, D_\varrho \eta_1, D_\varrho^2 \eta_1, \dots, D_\varrho^{\mu-1} \eta_1.$$

II. Sur les fonctions hypergénométriques.

Malmstén¹ a étudié, le premier je le crois, les équations différentielles linéaires et homogènes de la forme

¹ Journal de Crelle, t. 39, p. 99—107; 1850.

$$(1) \quad P(x, y) \equiv \sum_{s=0}^{s=n} (a_s + b_s x) x^{n-s} y^{(n-s)} = 0,$$

où les a_s et les b_s sont des constantes par rapport à x , de sorte que

$$a_0 \neq 0.$$

Supposons tout d'abord

$$b_0 \neq 0,$$

nous avons à appliquer, dans ce cas spécial, les deux fonctions

$$(2) \quad A_0(k) = \sum_{s=0}^{s=n} a_s \omega_{n-s}(k) = a_0(k-\alpha_1)(k-\alpha_2)\dots(k-\alpha_n)$$

$$(3) \quad A_1(k) = \sum_{s=0}^{s=n} b_s \omega_{n-s}(k) = b_0(k-\beta_1)(k-\beta_2)\dots(k-\beta_n),$$

ce qui donnera les formules récursives

$$A_0(k+m)c_{k+m} + A_1(k+m-1)c_{k+m-1} = 0.$$

Appliquons ensuite la racine

$$k = \alpha_\mu$$

de l'équation caractéristique

$$A_0(k) = 0,$$

puis choisissons convenablement le coefficient c_k , les fonctions

$$(4) \quad y_\mu = \sum_{s=0}^{s=\infty} \left(-\frac{b_0}{a_0}\right)^s F_s(\alpha_\mu) x^{\alpha_\mu+s}, \quad \mu = 1, 2, 3, \dots, n,$$

où nous avons posé pour abrégé

$$(5) \quad F_s(\alpha_\mu) = \prod_{\nu=1}^{\nu=n} \frac{\Gamma(\alpha_\mu - \beta_\nu + s)}{\Gamma(\alpha_\mu - \alpha_\nu + s + 1)},$$

forment généralement un système d'intégrales indépendantes de l'équation (1).

Il saute aux yeux que le dénominateur de $F_s(\alpha_\mu)$ contient le facteur $s!$, provenu de la fonction gamma qui correspond à $\nu = \mu$.

Étudions maintenant l'équation non homogène

$$(6) \quad \sum_{s=0}^{s=n} (a_s + b_s x) x^{n-s} y^{(n-s)} = \varphi(\rho) x^\rho,$$

Frobenius¹ a démontré qu'il est possible de choisir la fonction $\varphi(\rho)$ de sorte que l'intégrale particulière de (6) se présente sous la forme

$$(7) \quad \eta = \sum_{s=0}^{s=\infty} \left(-\frac{b_0}{a_0}\right)^s F(\rho + s) x^{\rho+s},$$

où nous avons posé pour abrégier

$$(8) \quad F(\rho) = \prod_{\mu=1}^{\mu=n} \frac{\Gamma(\rho - \beta_\mu)}{\Gamma(\rho - \alpha_\mu + 1)};$$

c'est-à-dire que η est intégrale de l'équation du $(n+1)$ -ième ordre

$$(9) \quad PR(x, y) = 0, \quad R(x, y) \equiv xy' - \rho y.$$

C.-R. Ette², dans son édition danoise du Mémoire de Frobenius, a corrigé une faute qui défigure une formule fondamentale de l'éminent géomètre allemand.

Quant à l'hypothèse

$$b_0 = 0,$$

supposons

$$b_0 = b_1 = b_2 = \dots = b_{m-1} = 0, \quad b_m \neq 0,$$

¹ Journal de Crelle, t. 76, p. 228—230; 1873.

² Om Integration af lineære Differentialligninger ved Rækkeudviklinger; Kjøbenhavn 1903.

le polynome $A_1(k)$ se présente sous la forme

$$A_1(k) = b_m (k - \beta_1) (k - \beta_2) \dots (k - \beta_{n-m}),$$

de sorte que tous les séries hypergéométriques généralisées sont toujours convergentes.

Remarquons encore que nous obtenons des résultats analogues pour l'équation différentielle linéaire et homogène

$$(10) \quad P(x, y) \equiv \sum_{s=0}^{s=n} (a_s + b_s x^2) x^{n-s} y^{(n-s)} = 0$$

et pour l'équation non homogène correspondante

$$(11) \quad P(x, y) = \varphi(\rho) x^\rho.$$

Dans ce cas, il faut chercher une intégrale de la forme

$$(12) \quad y = \sum_{s=0}^{s=\infty} c_{k+2s} x^{k+2s}.$$

De plus, remarquons que plusieurs des équations différentielles qui jouent un rôle fondamental dans la théorie des fonctions cylindriques sont précisément de la forme (10).

1° L'équation des fonctions cylindriques

$$(13) \quad x^2 y'' + xy' + (x^2 - \nu^2) y = 0,$$

toujours satisfaite par la fonction cylindrique de première espèce

$$(14) \quad J^\nu(x) = \sum_{s=0}^{s=\infty} \frac{(-1)^s \left(\frac{x}{2}\right)^{\nu+2s}}{s! \Gamma(\nu + s + 1)},$$

et la seconde intégrale indépendante de (13) est généralement représentée par la fonction $J^{-\nu}(x)$.

Mais, soit ν égal à un entier n , on aura

$$J^{-n}(x) = (-1)^n J^n(x),$$

ce qui conduira à introduire la fonction cylindrique de seconde espèce

$$(15) \quad Y^\nu(x) = \frac{\cos \nu\pi J^\nu(x) - J^{-\nu}(x)}{\sin \nu\pi},$$

de sorte que nous aurons, pour $\nu = n \geq 0$,

$$(16) \quad \pi Y^n(x) = (D_\nu J^\nu(x))_{\nu=n} + (-1)^n (D_\nu J^\nu(x))_{\nu=-n}.$$

Or, posons comme ordinairement

$$\Psi(\nu) = D_\nu \log \Gamma(\nu) = \frac{\Gamma'(\nu)}{\Gamma(\nu)},$$

il résulte, pour $n \geq 0$

$$(17) \quad \left\{ \begin{aligned} & (D_\nu J^\nu(x))_{\nu=n} = \\ & = J^n(x) \log \frac{x}{2} - \sum_{s=0}^{s=\infty} \frac{(-1)^s \Psi(n+s+1)}{s!(n+s)!} \left(\frac{x}{2}\right)^{n+2s}, \end{aligned} \right.$$

ce qui donnera immédiatement, pour $n = 0$,

$$(18) \quad \frac{\pi}{2} Y^0(x) = J^0(x) \log \frac{x}{2} - \sum_{s=0}^{s=\infty} \frac{(-1)^s \Psi(s+1)}{s!s!} \left(\frac{x}{2}\right)^{2s}.$$

Quant au cas général, appliquons la valeur limite

$$D_\nu \left(\frac{1}{\Gamma(\nu)} \right)_{\nu=-r} = (-1)^r r; \quad r \geq 0,$$

nous aurons

$$(19) \quad \left\{ \begin{aligned} & (-1)^n (D_\nu J^\nu(x))_{\nu=-n} = \\ & = J^n(x) \log \frac{x}{2} - \sum_{s=0}^{s=\infty} \frac{(-1)^s \Psi(s+1)}{s!(n+s)!} \left(\frac{x}{2}\right)^{n+2s} - \\ & \quad - \sum_{s=0}^{s=n-1} \frac{(n-s-1)!}{s!} \left(\frac{2}{x}\right)^{n-2s}, \end{aligned} \right.$$

ce qui donnera immédiatement l'expression de $Y^n(x)$.

2° L'équation du troisième ordre

$$(20) \quad x^3 y''' + 3x^2 y'' + (4x^2 - 4\nu^2 + 1)xy' + 4x^2 y = 0$$

qui admet toujours les trois intégrales indépendantes

$$(21) \quad (J^\nu(x))^2, \quad J^\nu(x)Y^\nu(x), \quad (Y^\nu(x))^2.$$

3° L'équation du quatrième ordre

$$(22) \quad \left\{ \begin{array}{l} x^4 y^{IV} + 6x^3 y''' + (4x^2 + 7 - 2\nu^2 - 2\rho^2)x^2 y'' + \\ + (16x^2 + 1 - 2\nu^2 - 2\rho^2)xy' + (8x^2 - (\nu^2 - \rho^2)^2)y = 0, \end{array} \right.$$

satisfaite par les quatre produits

$$(23) \quad J^\nu(x)J^\rho(x), \quad J^\nu(x)Y^\rho(x), \quad Y^\nu(x)J^\rho(x), \quad Y^\nu(x)Y^\rho(x).$$

Les équations (20) et (22) sont développées dans mon *Traité des fonctions cylindriques*¹, tandis que la discussion des quatre intégrales (23) est établie dans une publication récente².

4° L'équation du quatrième ordre

$$(24) \quad x^4 y^{IV} + 4x^3 y''' + (1 - 4\nu^2)x^2 y'' + (1 - 4\nu^2)xy' + 4x^4 y = 0,$$

ayant les intégrales toujours indépendantes

$$(25) \quad J^\nu(x)J^\nu(ix), \quad J^\nu(x)Y^\nu(ix), \quad Y^\nu(x)J^\nu(ix), \quad Y^\nu(x)Y^\nu(ix),$$

équation que j'ai étudiée dans le *Mémoire récent susdit*.

Dans ce qui suit, nous avons à appliquer cette autre équation du quatrième ordre

$$(26) \quad \left\{ \begin{array}{l} x^4 y^{IV} + 6x^3 y''' + (7 - \nu^2 - \rho^2 + 2x^2)x^2 y'' + \\ + (1 - \nu^2 - \rho^2 + 6x^2)xy' + [\nu^2 \rho^2 + (4 - \nu^2 - \rho^2)x^2 + x^4]y = 0, \end{array} \right.$$

étudiée dans le *Mémoire susdit*, où le second terme du premier membre est par erreur d'écriture indiqué comme $4x^3 y'''$.

¹ *Handbuch der Theorie der Cylinderfunktionen*; Leipzig 1904.

² *Bulletin des Sciences Mathématiques*, 1925.

Dans le cas général $\nu \neq \rho$, l'équation (26) admet toujours les quatre intégrales indépendantes

$$(27) \quad J^\nu(x), Y^\nu(x), J^\rho(x), Y^\rho(x).$$

Soit, au contraire, $\nu = \rho$, ν n'étant pas un nombre entier, l'équation (26) a les quatre intégrales indépendantes

$$(28) \quad J^\nu(x), J^{-\nu}(x), D_\nu J^\nu(x), D_\nu J^{-\nu}(x),$$

tandis que l'hypothèse $\nu = n$, n étant un positif entier, donnera les intégrales indépendantes

$$(29) \quad \left\{ \begin{array}{l} J^n(x), (D_\nu J^\nu(x))_{\nu=n}, (D_\nu J^\nu(x))_{\nu=-n}, \\ [D_\nu^2 J^\nu(x) - (-1)^n D_\nu^2 J^{-\nu}(x)]_{\nu=n}. \end{array} \right.$$

Reste encore le cas particulier $\nu = 0$.

Posons pour abréger

$$(30) \quad J^0(x) = j(x), (D^n J^\nu(x))_{\nu=0} = j_n(x),$$

les quatre intégrales indépendantes deviennent

$$(31) \quad j(x), j_1(x), j_2(x), j_3(x).$$

III. Sur la fonction de Lommel.

Posons pour abréger

$$(1) \quad P(x, y) \equiv x^2 y'' + xy' + (x^2 - \nu^2) y,$$

puis appliquons l'identité évidente

$$(2) \quad P(x, x^k) = 4 \frac{k + \nu}{2} \frac{k - \nu}{2} x^k + x^{k+2},$$

il saute aux yeux que l'équation différentielle linéaire et non homogène

$$(3) \quad x^2 y'' + xy' + (x^2 - \nu^2) y = \frac{4}{\Gamma\left(\frac{\rho + \nu}{2}\right) \Gamma\left(\frac{\rho - \nu}{2}\right)} \left(\frac{x}{2}\right)^\rho$$

admet l'intégrale particulière

$$(4) \quad \Pi^{\nu, \varrho}(x, y) = \sum_{s=0}^{s=\infty} \frac{(-1)^s \left(\frac{x}{2}\right)^{\varrho+2s}}{\Gamma\left(\frac{\varrho+\nu}{2} + s + 1\right) \Gamma\left(\frac{\varrho-\nu}{2} + s + 1\right)},$$

fonction que nous désignons comme fonction de Lommel, parce que l'éminent géomètre et physicien allemand a introduit une fonction obtenue de $\Pi^{\nu, \varrho}(x)$, en y supprimant un facteur simple, facteur qui est néanmoins essentiel pour l'étude systématique de la fonction en question.

Du reste, j'ai donné, dans mon *Traité fonctions des cylindriques*, les fondements d'une théorie de $\Pi^{\nu, \varrho}(x)$.

Quant à la fonction de Lommel, elle est une généralisation de la fonction cylindrique de première espèce $J^{\nu}(x)$, car on aura, n étant un entier non négatif,

$$(5) \quad \Pi^{\nu, \nu-2n}(x) = (-1)^n J^{\nu}(x)$$

$$(6) \quad \Pi^{\nu, -\nu-2n}(x) = (-1)^n J^{-\nu}(x).$$

De plus, désignons par n un positif entier, puis posons

$$(7) \quad A_n^{\varrho, \nu}(x) = \sum_{s=0}^{s=n-1} \frac{(-1)^s \left(\frac{x}{2}\right)^{\varrho+2s}}{\Gamma\left(\frac{\varrho+\nu}{2} + s + 1\right) \Gamma\left(\frac{\varrho-\nu}{2} + s + 1\right)},$$

nous aurons immédiatement, en vertu de (4),

$$(8) \quad \Pi^{\nu, \nu+2n}(x) = (-1)^n [\Pi^{\nu, \varrho}(x) - A_n^{\nu, \varrho}(x)].$$

Supposons ensuite que la série de puissances

$$(9) \quad f(x) = \sum_{s=0}^{s=\infty} \frac{a_s \left(\frac{x}{2}\right)^{\varrho+s}}{\Gamma\left(\frac{\varrho+\nu+s}{2} + 1\right) \Gamma\left(\frac{\varrho-\nu+s}{2} + 1\right)}$$

ait, abstraction faite du facteur x^ϱ , le rayon de convergence r , il résulte, en vertu de l'identité différentielle (2),

$$(10) \quad P(x, f(x)) = \sum_{s=0}^{s=\infty} \frac{4(a_s + a_{s-2})}{\Gamma\left(\frac{\varrho + \nu + s}{2}\right) \Gamma\left(\frac{\varrho - \nu + s}{2}\right)} \left(\frac{x}{2}\right)^{\varrho+s},$$

où l'accent fixé au signe sommatoire indique qu'il faut supprimer les coefficients a_{-1} et a_{-2} , ce qui donnera

$$(11) \quad f(x) = a_0 H^{\nu, \varrho}(x) + a_1 H^{\nu, \varrho+1}(x) + \sum_{s=0}^{s=\infty} (a_s + a_{s-2}) H^{\nu, \varrho+s}(x),$$

développement qui est également convergente pourvu que $|x| < r$.

Cela posé, il est évident que ces formules permettent de développer en série de fonctions de Lommel une série de puissances quelconque

$$(12) \quad F(x) = b_0 + b_1 x + b_2 x^2 + \dots,$$

ayant le rayon de convergence $r > 0$.

A cet effet, posons

$$(13) \quad a_s = 2^s \Gamma\left(\frac{\varrho + \nu + s}{2} + 1\right) \Gamma\left(\frac{\varrho - \nu + s}{2} + 1\right) b_s,$$

le coefficient A_s de la série

$$(14) \quad F(x) = \left(\frac{2}{x}\right)^\varrho \sum_{s=0}^{s=\infty} A_s H^{\nu, \varrho+s}(x)$$

se présente sous la forme

$$(15) \quad A_0 = a_0, \quad A_1 = a_1, \quad A_s = a_s + a_{s-2}.$$

Posons ensuite

$$H^{\nu, \varrho+n}(x) = \frac{\left(\frac{x}{2}\right)^{\varrho+n}}{\Gamma\left(\frac{\varrho + \nu + n}{2} + 1\right) \Gamma\left(\frac{\varrho - \nu + n}{2} + 1\right)} (1 + \delta_n),$$

nous démontrerons sans peine que la série (14) est convergente, pourvu que $|x| < r$ et seulement dans ce cas.

Nous aurons par exemple le développement toujours convergente

$$(16) \quad \Pi^{\nu, \sigma}(x) = \left(\frac{x}{2}\right)^{\sigma - \varrho} \left(A_0 \Pi^{\nu, \varrho}(x) + \frac{\varrho - \sigma}{2} \sum_{s=1}^{s=\infty} A_s \Pi^{\nu, \varrho + 2s}(x) \right),$$

où nous avons posé pour abrégé

$$(17) \quad A_0 = \frac{\Gamma\left(\frac{\varrho + \nu}{2} + 1\right) \Gamma\left(\frac{\varrho - \nu}{2} + 1\right)}{\Gamma\left(\frac{\sigma + \nu}{2} + 1\right) \Gamma\left(\frac{\sigma - \nu}{2} + 1\right)}$$

$$(17 \text{ bis}) \quad A_n = (\varrho + \sigma + n) \frac{\Gamma\left(\frac{\varrho + \nu}{2} + n\right) \Gamma\left(\frac{\varrho - \nu}{2} + n\right)}{\Gamma\left(\frac{\sigma + \nu}{2} + n + 1\right) \Gamma\left(\frac{\sigma - \nu}{2} + n + 1\right)}.$$

Du reste, on voit immédiatement que les séries de fonctions $\Pi^{\nu, \varrho}(x)$ sont entièrement différentes des séries neumanniennes et des séries kapteyniennes, étudiées dans mon Traité des fonctions cylindriques.

Partons par exemple de la série

$$(18) \quad \varphi(x) = a_0 \Pi^{\nu, \varrho}(x) + \sum_{s=1}^{s=\infty} (a_{2s} + a_{2s-2}) \Pi^{\nu, \varrho + 2s}(x)$$

puis supposons

$$(19) \quad \lim_{n=\infty} a_{2n} = 0,$$

il résulte, en vertu de (8), un développement de la forme

$$(20) \quad \varphi(x) = \sum_{s=1}^{s=\infty} (-1)^{s-1} (a_{2s} + a_{2s-2}) A_s^{\nu, \varrho}(x),$$

ayant le même rayon de convergence que la série de puissances qui représente $\varphi(x)$.

DEUXIÈME PARTIE

Équations différentielles.

IV. Équation du troisième ordre.

Revenons maintenant à l'équation différentielle qui définit la fonction de Lommel, savoir

$$(1) \quad P(x, y) \equiv x^2 y'' + xy' + (x^2 - \nu^2)y = \frac{4}{\Gamma\left(\frac{\varrho + \nu}{2}\right)\Gamma\left(\frac{\varrho - \nu}{2}\right)} \left(\frac{x}{2}\right)^\varrho,$$

puis posons

$$(2) \quad R(x, y) = xy' - \varrho y,$$

l'équation différentielle linéaire et homogène du troisième ordre

$$(3) \quad PR(x, y) = 0,$$

savoir

$$(4) \quad \begin{cases} x^3 y''' + (3 - \varrho)x^2 y'' + (1 - \varrho - \nu^2 + x^2)xy' + \\ + [\varrho\nu^2 + (2 - \varrho)x^2]y = 0 \end{cases}$$

a généralement les trois intégrales indépendantes

$$(5) \quad J^\nu(x), Y^\nu(x), H^{\nu, \varrho}(x).$$

Étudions tout d'abord le cas spécial

$$\varrho = \nu + 2n,$$

n étant un positif entier, puis posons pour abrégé

$$(6) \quad A_n^\nu(x) = \sum_{s=0}^{s=n-1} \frac{(-1)^s \left(\frac{x}{2}\right)^{\nu+2s}}{s! \Gamma(\nu + s + 1)},$$

il résulte, en vertu de la formule (8) de l'article III, que les fonctions

$$(7) \quad J^\nu(x), Y^\nu(x), A_n^\nu(x)$$

représentent généralement trois intégrales indépendantes de (4).

Soit ν égal au nombre entier p , plus grand que $-n$, $A_n^p(x)$ est un polynome entier de x ; soit ensuite $\nu = -p$, $p \geq n$, la fonction $A_n^\nu(x)$ s'annule; mais, pour une valeur quelconque de ν , la fonction

$$\frac{\pi A_n^\nu(x)}{\sin \nu\pi} = \sum_{s=0}^{s=n-1} \frac{\pi \left(\frac{x}{2}\right)^{\nu+2s}}{s! \Gamma(\nu+s+1) \sin \pi(\nu+s)},$$

ou, ce qui est la même chose,

$$\frac{\pi A_n^\nu(x)}{\sin \nu\pi} = \sum_{s=0}^{s=n-1} \frac{\Gamma(-\nu-s)}{s!} \left(\frac{x}{2}\right)^{\nu+2s}$$

est certainement intégrale de (4), de sorte que la valeur limite obtenue, en posant $\nu = -p$, savoir

$$(8) \quad \sum_{s=0}^{s=n-1} \frac{(p-s-1)!}{s!} \left(\frac{x}{2}\right)^{-p+2s}$$

représente la troisième intégrale de (4).

Dans le cas spécial $p = n$, la fonction (8) est, en vertu des formules (16) et (19) de l'article II, la partie rationnelle de la fonction cylindrique de seconde espèce $\pi Y^n(x)$, de sorte que cette fonction rationnelle est intégrale de l'équation différentielle du troisième ordre obtenue de (4), en y posant

$$\nu = -n, \quad \rho = -3n.$$

Quant à la partie fractionnaire de cette fonction rationnelle, Schläfli¹ a démontré que cette fonction satisfait à

¹ Mathematische Annalen, t. 3; 1871.

une équation différentielle linéaire et homogène du troisième ordre, équation qui est de forme différente selon que n est pair ou impair.

Dans une publication récente¹, j'ai démontré que la partie fractionnaire susdite satisfait toujours à une équation du quatrième ordre, quelle que soit la parité de n .

Il est évident que l'hypothèse

$$\varrho = -\nu + 2n,$$

n étant un positif entier quelconque, conduira à des résultats analogues aux précédents.

Revenons maintenant à l'équation (4), puis désignons par n un entier non négatif, nous aurons

$$\Pi^{\nu, \pm\nu-2n}(x) = (-1)^n J^{\pm\nu}(x),$$

de sorte qu'il faut étudier plus profondément ces valeurs spéciales de ϱ .

Posons tout d'abord

$$\varrho = \nu - 2n,$$

la fonction

$$(9) \quad \frac{\Pi^{\nu, \varrho}(x) - (-1)^n J^\nu(x)}{\varrho - \nu + 2n}$$

est, pour des valeurs quelconques de ν et ϱ , certainement intégrale de l'équation (4), ce qui donnera la troisième intégrale

$$(10) \quad (D_\varrho \Pi^{\nu, \varrho}(x))_{\varrho=\nu-2n} = -(D_\nu \Pi^{\nu, \varrho}(x))_{\varrho=\nu-2n} + (-1)^n D_\nu J^\nu(x).$$

Multiplions ensuite par $(-1)^n 2$ ces valeurs limites, l'intégrale cherchée se présente sous la forme

¹ Bulletin des Sciences Mathématiques, 1925.

$$(11) \quad G'_0(x) = 2J^\nu(x) \log \frac{x}{2} - \sum_{s=0}^{s=\infty} \frac{(-s)^s \left(\frac{x}{2}\right)^{\nu+2s}}{s! \Gamma(\nu+s+1)} [\psi(\nu+s+1) + \psi(s+1)]$$

$$(12) \quad G'_n(x) = G'_0(x) - \sum_{s=0}^{s=n-1} \frac{(n-s-1)!}{\Gamma(\nu-n+s+1)} \left(\frac{x}{2}\right)^{\nu-2n+2s},$$

selon que n est zéro ou positif entier, et cette intégrale est certainement indépendante des deux fonctions cylindriques, pourvu que ν ne soit pas un nombre entier.

Étudions tout d'abord l'hypothèse $\nu = p > n$, nous aurons

$$(13) \quad G'_n(x) = \pi Y^p(x) + \sum_{s=0}^{s=p-n-1} \frac{(p-s-1)!}{s!} \left(\frac{x}{2}\right)^{-p+2s};$$

c'est-à-dire que la troisième intégrale est représentée par la fonction rationnelle

$$(14) \quad \sum_{s=0}^{s=p-n-1} \frac{(p-s-1)!}{s!} \left(\frac{x}{2}\right)^{-p+2s},$$

ce qui deviendra, pour $n = 0$, la partie rationnelle de $\pi Y^p(x)$.

Soit ensuite $\nu = p \leq n$, nous aurons

$$G'_n(x) = \pi Y^p(x),$$

de sorte qu'il faut étudier la fonction

$$\frac{H^{p,q}(x) - (-1)^n J^p(x) - \pi(q-p+2n) Y^p(x)}{(q-p+2n)^2},$$

étant, pour une valeur quelconque de q , intégrale de l'équation obtenue de (4), en y posant $\nu = p$, ce qui donnera l'intégrale particulière

$$(15) \quad (D_q^2 H^{p,q}(x))_{q=p-2n},$$

toujours indépendante des deux fonctions cylindriques $J^p(x)$ et $Y^p(x)$.

Et il est évident que l'hypothèse

$$\varrho = -\nu - 2n$$

conduira à des résultats analogues.

Dans le cas spécial $\nu = \varrho = 0$, l'équation (4), savoir l'équation

$$(16) \quad x^3 y''' + 3x^2 y'' + (1 + x^2)xy' + 2x^2 y = 0,$$

admet les trois intégrales indépendantes

$$(17) \quad \Pi^{0,0}(x), \quad (D_\varrho \Pi^{0,\varrho}(x))_{\varrho=0}, \quad (D_\varrho^2 \Pi^{0,\varrho}(x))_{\varrho=0}.$$

V. Équation du quatrième ordre.

Soit

$$R_1(x, y) = xy' - \sigma y,$$

nous avons, en appliquant les désignations de l'article précédent, à étudier l'équation différentielle linéaire et homogène du quatrième ordre

$$PRR_1(x, y) = 0,$$

ou, ce qui est la même chose,

$$(1) \quad \left\{ \begin{array}{l} x^4 y^{IV} + (6 - \varrho - \sigma)x^3 y''' + (7 - \nu^2 + \varrho\sigma - 3\varrho - 3\sigma + x^2)x^2 y'' + \\ \quad + [(\nu^2 - 1)(\varrho + \sigma - 1) + (5 - \varrho - \sigma)x^2]xy' + \\ \quad + [(4 - 2\varrho - 2\sigma + \varrho\sigma)x^2 - \varrho\sigma\nu^2]y = 0, \end{array} \right.$$

équation qui admet généralement les quatre intégrales indépendantes

$$(2) \quad J^\nu(x), \quad Y^\nu(x), \quad \Pi^{\nu,\varrho}(x), \quad \Pi^{\nu,\sigma}(x).$$

Supposons inégaux les deux paramètres ϱ et σ , puis posons

$$\sigma - \varrho = \alpha + i\beta,$$

nous pouvons admettre ou $\alpha > 0$ ou $\alpha = 0$, $\beta > 0$.

Dans l'article précédent, nous avons discuté les trois premières des intégrales (2), et ces intégrales sont toujours indépendantes de $\Pi^{\nu, \sigma}(x)$, ce qui est évident, pourvu que $\sigma - \varrho$ ne soit pas un positif entier pair. Soit maintenant

$$\sigma = \varrho + 2n,$$

n étant un positif entier, la quatrième intégrale de l'équation (2) est représentée par la fonction

$$(3) \quad A_n^{\nu, \varrho}(x) = \sum_{s=0}^{s=n-1} \frac{(-1)^s \left(\frac{x}{2}\right)^{\varrho+2s}}{\Gamma\left(\frac{\varrho+\nu}{2} + s + 1\right) \Gamma\left(\frac{\varrho-\nu}{2} + s + 1\right)},$$

introduite dans l'article III et discutée dans l'article précédent.

Soit maintenant $\sigma = \varrho$, il s'agit de l'équation différentielle

$$(5) \quad \left\{ \begin{array}{l} x^4 y^{IV} + (6-2\varrho)x^3 y''' + (7-\nu^2+\varrho^2-6\varrho+x^2)x^2 y'' + \\ \quad + [(1-\nu^2)(1-2\varrho) + (5-2\varrho)x^2]xy' + \\ \quad + [(4-4\varrho-\varrho^2)x^2 - \nu^2\varrho^2]y = 0, \end{array} \right.$$

équation qui a généralement les quatre intégrales indépendantes

$$(5) \quad J^{\nu}(x), Y^{\nu}(x), \Pi^{\nu, \varrho}(x), D_{\varrho}\Pi^{\nu, \varrho}(x),$$

ce qui a toujours lieu, à moins que

$$\varrho = \pm \nu - 2n,$$

n étant un entier non négatif.

Dans ce cas, nous aurons, en supposant $\varrho = \nu - 2n$, les quatre intégrales

$$(6) \quad J^\nu(x), Y^\nu(x), (D_\rho H^{\nu, \rho}(x))_{\rho=\nu-2n}, (D_\rho^2 H^{\nu, \rho}(x))_{\rho=\nu-2n},$$

qui sont toujours indépendantes, pourvu que ν ne soit pas égal à un nombre entier $p \leq n$.

Nous ne nous arrêtons pas à des calculs assez longs exigés par cette dernière hypothèse.

VI. Équation du cinquième ordre.

Revenons maintenant à la fonction cylindrique de seconde espèce. Posons

$$(1) \quad \pi Y^n(x) = 2J^n(x) \log \frac{x}{2} - H^n(x),$$

nous avons à étudier la fonction $H^n(x)$, transcendante entière pour $n = 0$, mais méromorphe pour $n > 0$.

A cet effet, introduisons, dans l'équation différentielle des fonctions cylindriques

$$x^2 y'' + xy' + (x^2 - n^2)y = 0,$$

l'expression (1), il résulte, pour la fonction

$$z = H^n(x),$$

l'équation non homogène

$$(2) \quad x^2 z'' + xz' + (x^2 - n^2)z = 4xD_x J^n(x).$$

Cela posé, nous avons à étudier l'équation différentielle linéaire non homogène

$$(3) \quad P_\nu(x, y) \equiv x^2 y'' + xy' + (x^2 - \nu^2)y = xD_x J^\rho(x),$$

ν et ρ étant des paramètres quelconques.

A cet effet, posons

$$z = J^\rho(x),$$

puis différentions par rapport à x l'équation

$$P_\varrho(x, z) \equiv x^2 z'' + xz' + (x^2 - \varrho^2)z = 0,$$

il résulte

$$x^2 z''' + 3xz'' + (1 - \varrho^2 + x^2)z' + 2xz = 0.$$

Divisons ensuite par x les deux membres de cette équation, puis différentions de nouveau par rapport à x , nous aurons, en multipliant par x ,

$$x^3 z^{IV} + 4x^2 z''' + (x^2 + 1 - \nu^2)xz'' + (\nu^2 - 1 + 3x^2)z' = 0;$$

c'est-à-dire que la fonction

$$(4) \quad y = D_x J^\varrho(x)$$

satisfait toujours à l'équation différentielle linéaire et homogène du troisième ordre

$$(5) \quad x^3 y''' + 4x^2 y'' + (x^2 - 1 + \nu^2)xy' + (\varrho^2 - 1 + 3x^2)y = 0.$$

Mais, dans le cas spécial $\varrho = 0$, on aura

$$D_x J^0(x) = -J^1(x),$$

de sorte qu'il faut remplacer l'équation (5) par cette autre du second ordre

$$(5 \text{ bis}) \quad P_1(x, y) \equiv x^2 y'' + xy' + (x^2 - 1)y = 0.$$

Revenons maintenant à l'équation (3), nous avons à transformer (5), en y posant

$$y = \frac{z}{x},$$

ce qui conduira à l'équation

$$(6) \quad \left\{ \begin{array}{l} Q_\varrho(x, z) \equiv x^3 z''' + x^2 z'' + (x^2 - 1 - \varrho^2)xz' + \\ \quad + 2(\varrho^2 + x^2)z = 0, \end{array} \right.$$

équation qui admet toujours les deux intégrales particulières

$$(7) \quad xD_x J^\varrho(x), \quad xD_x Y^\varrho(x).$$

Or, remarquons que l'équation (6) appartient à la classe d'équations étudiées dans l'article II, et que nous aurons ici

$$\begin{aligned} A(k) &= (k-2)(k^2 - \varrho^2) \\ A_1(k) &= k+2, \end{aligned}$$

la troisième intégrale de (6) se présente généralement sous la forme

$$(7 \text{ bis}) \quad xD_x H^{0,\varrho}(x) = \sum_{s=1}^{s=\infty} \frac{(-1)^s (2s) \left(\frac{x}{2}\right)^{2s}}{\Gamma\left(s+1+\frac{\varrho}{2}\right) \Gamma\left(s+1-\frac{\varrho}{2}\right)}.$$

Dans le cas spécial $\varrho = -2n$, n étant un entier non négatif, l'intégrale (7 bis) et la première des intégrales (7) sont identiques, et nous aurons les trois intégrales indépendantes

$$(8) \quad xD_x J^{2n}(x), \quad xD_x Y^{2n}(x), \quad xD_x (D_\varrho^2 H^{0,\varrho}(x))_{\varrho=-2n}.$$

Combinons maintenant les équations (3) et (6), il résulte l'équation différentielle linéaire et homogène du cinquième ordre

$$(9) \quad P_\nu Q_\varrho(x, y) = 0,$$

toujours satisfaite par les deux fonctions cylindriques $J^\nu(x)$ et $Y^\nu(x)$.

Quant à l'équation (9), sa fonction caractéristique est

$$A(k) = (k-2)(k^2 - \nu^2)(k^2 - \varrho^2);$$

c'est-à-dire que (9) admet comme intégrale particulière une transcendante entière, toujours indépendante de $J^\nu(x)$, à moins que $\nu = 2$.

Soit maintenant

$$\nu = \varrho = n,$$

n étant un positif entier, la fonction méromorphe $H^n(x)$, définie par (1), satisfait toujours à l'équation différentielle linéaire et homogène du cinquième ordre

$$(10) \quad P_n Q_n(x, y) = 0.$$

VII. Équation du sixième ordre.

Nous avons encore à démontrer que la fonction

$$(1) \quad \eta = D_\nu H^{\nu, \varrho}(x)$$

satisfait à une équation différentielle homogène et linéaire du sixième ordre.

A cet effet, partons de l'équation différentielle de $H^{\nu, \varrho}(x)$, savoir

$$(2) \quad P(x, y) \equiv x^2 y'' + xy' + (x^2 - y^2)y = \frac{4\left(\frac{x}{2}\right)^\varrho}{\Gamma\left(\frac{\varrho + \nu}{2}\right)\Gamma\left(\frac{\varrho - \nu}{2}\right)},$$

nous aurons immédiatement, pour η , une équation non homogène de la forme

$$(3) \quad P(x, \eta) \equiv x^2 \eta'' + x\eta' + (x^2 - \nu^2)\eta = aH^{\nu, \varrho}(x) + bx^\varrho,$$

a et b étant des constantes par rapport à x .

Cela posé, éliminons tout d'abord la fonction $H^{\nu, \varrho}(x)$, il résulte, en vertu de (2),

$$(4) \quad PP(x, \eta) = a_1 x^\varrho + b_1 x^{\varrho+2},$$

a_1 et b_1 étant des constantes par rapport à x .

Posons ensuite

$$(5) \quad R(x, y) \equiv xy' - \varrho y, \quad R_1(x, y) = xy' - (\varrho + 2)y,$$

il résulte immédiatement, en vertu de (4), l'équation cherchée

$$(6) \quad PPRR_1(x, \eta) = 0.$$

Revenons maintenant à l'équation (3), puis éliminons x^{ρ} , il résulte

$$(7) \quad PR(x, \eta) = a(xD_x H^{\nu, \rho}(x) - \rho H^{\nu, \rho}(x)),$$

a étant une constante par rapport à x ; c'est-à-dire qu'il faut déterminer l'équation différentielle linéaire et homogène du troisième ordre

$$(8) \quad S(x, y) = 0$$

qui a les trois intégrales particulières

$$(9) \quad xy' - \rho y,$$

y étant une quelconque des trois fonctions

$$J^{\nu}(x), Y^{\nu}(x), H^{\nu, \rho}(x).$$

A cet effet, remarquons tout d'abord que la fonction caractéristique de l'équation (8) est

$$(k - \nu)(k + \nu)(k - \rho - 2),$$

tandis que les séries de puissances qui représentent une quelconque des trois fonctions (9) se déterminent à l'aide des formules récursives

$$(k - \rho)(k - \nu + 2)(k + \nu + 2)c_{k+2} + (k - \rho + 2)c_k = 0,$$

il est évident que l'expression différentielle $S(x, y)$ se présente sous la forme

$$S(x, y) \equiv x^3 y''' + ax^2 y'' + (b + x^2)xy' + (c + \gamma x^2)y,$$

a, b, c, γ étant des constantes par rapport à x , ce qui donnera les identités algébriques

$$k(k-1)(k-2) + ak(k-1) + bk + c = (k+\nu)(k-\nu)(k-\varrho-2)$$

$$k + \gamma = \varrho - k + 2,$$

savoir

$$a = 1 - \varrho, \quad b = 1 - \varrho - \nu^2, \quad c = \nu^2(\varrho + 2), \quad \gamma = 2 - \varrho,$$

et nous aurons finalement

$$(10) \quad \begin{cases} S(x, y) \equiv x^3 y''' + (1 - \varrho)x^2 y'' + (x^2 - 1 - \nu^2 - \varrho)xy' + \\ \quad + [(\varrho + 2)\nu^2 + (2 - \varrho)x^2]y. \end{cases}$$

Cela posé, il est évident que l'équation (6) se présente aussi sous la forme

$$(11) \quad PRS(x, y) = 0,$$

de sorte que nous aurons l'identité différentielle curieuse

$$(12) \quad PPRR_1(x, y) \equiv PRS(x, y).$$

Quant à l'équation différentielle (6) ou (11), elle admet généralement les six intégrales indépendantes

$$(13) \quad J^\nu(x), Y^\nu(x), D_\nu J^\nu(x), D_\nu J^{-\nu}(x), II^{\nu, \varrho}(x), D_\nu II^{\nu, \varrho}(x).$$

Dans le cas spécial $\nu = 0$, la dernière de ces intégrales s'évanouira, parce que $II^{\nu, \varrho}(x)$ est une fonction paire de ν ; mais, pour une valeur quelconque de ν , la fonction

$$\frac{1}{\nu} D_\nu II^{\nu, \varrho}(x)$$

est aussi intégrale de (6), de sorte que nous aurons généralement, pour $\nu = 0$, les six intégrales indépendantes

$$(14) \quad j(x), j_1(x), j_2(x), j_3(x), II^{\nu, \varrho}(x), (D_\nu^2 II^{0, \varrho}(x))_{\nu=0}.$$

Et, quels que soient les deux paramètres ν et ϱ , nous connaissons toujours cinq intégrales indépendantes de l'équation (6).

Nous avons déjà remarqué que l'équation non homogène

$$(15) \quad PP(x, y) = x^{\varrho}$$

n'appartient pas aux équations étudiées dans l'article II; mais nos développements précédents permettent d'intégrer immédiatement l'équation (13).

A cet effet, posons

$$z = \Gamma\left(\frac{\varrho + \nu}{2}\right) \Gamma\left(\frac{\varrho - \nu}{2}\right) II^{\nu, \varrho}(x),$$

il résulte, en vertu de (2),

$$(16) \quad x^2 z'' + xz' + (x^2 - \nu^2)z = 4\left(\frac{x}{2}\right)^{\varrho};$$

posons ensuite

$$y = \frac{D_{\nu} z}{\Gamma\left(\frac{\varrho + \nu}{2}\right) \Gamma\left(\frac{\varrho - \nu}{2}\right)},$$

il résulte, en vertu de (16),

$$P(x, y) \equiv x^2 y^2 + xy' + (x^2 - \nu^2)y = 4\nu II^{\nu, \varrho}(x),$$

de sorte que nous aurons finalement

$$(17) \quad PP(x, y) = \frac{8\nu \left(\frac{x}{2}\right)^{\varrho}}{\Gamma\left(\frac{\varrho + \nu}{2}\right) \Gamma\left(\frac{\varrho - \nu}{2}\right)},$$

équation non homogène qui admet généralement l'intégrale particulière

$$(18) \quad \eta = D_{\nu} II^{\nu, \varrho}(x) - \left[\psi\left(\frac{\varrho + \nu}{2}\right) - \psi\left(\frac{\varrho - \nu}{2}\right) \right] II^{\nu, \varrho}(x),$$

de sorte que l'équation différentielle linéaire et homogène du cinquième ordre

$$(19) \quad PPR_1(x, y) = 0$$

admet généralement les cinq intégrales indépendantes

$$(20) \quad J', Y'(x), D_\nu J'(x), D_\nu Y'(x), \eta.$$

Soit $\nu = 0$, la fonction (18) s'évanouira, de sorte qu'il faut admettre, dans ce cas,

$$(21) \quad \eta = (D_\nu^2 H^{\nu, \varrho}(x))_{\nu=0} - \psi' \left(\frac{\varrho}{2} \right) H^{0, \varrho}(x).$$



TABLE DES MATIÈRES

PREMIÈRE PARTIE

La fonction de Lommel.

	Pages
I. Sur l'opération différentielle $R(x, y)$	3
II. Sur les fonctions hypergéométriques	7
III. Sur la fonction de Lommel	13

DEUXIÈME PARTIE

Équations différentielles.

IV. Équation du troisième ordre	17
V. Équation du quatrième ordre	21
VI. Équation du cinquième ordre	23
VII. Équation du sixième ordre	26

MATHEMATISK-FYSISKE MEDDELELSER

UDGIVNE AF

DET KGL. DANSKE VIDENSKABERNES SELSKAB

5. BIND (KR. 13,10):

Kr. Ø.

1. NIELSEN, NIELS: Recherches sur les Équations de Lagrange. 1923	3.20
2. KAMPÉ DE FÉRIET, J.: Sur une formule d'addition des Polynomes d'Hermite. 1923	0.50
3. HANSEN, H. M., TAKAMINE, T., and WERNER, SVEN: On the Effect of Magnetic and Electric Fields on the Mercury Spectrum. With two plates and figures in the text. 1923	2.25
4. NIELSEN, NIELS: Recherches sur certaines Équations de Lagrange de formes spéciales. 1923.	3.00
5. NIELSEN, NIELS: Sur le genre de certaines Équations de Lagrange. 1923.	2.25
6. KLOOSTERMAN, H. D.: Ein Satz über Potenzreihen unendlich vieler Variablen mit Anwendung auf Dirichletsche Reihen. 1923.	1.00
7. NIELSEN, NIELS: Notes supplémentaires sur les Équations de Lagrange. 1923.	0.75
8. HANSEN, H. M. and WERNER, S.: The Optical Spectrum of Hafnium. 1923.	0.60
9. GJALDBÆK, J. K.: Über das Potential zwischen der 0.1 n und 3.5 n Kalomelelektrode. 1924.	0.60
10. HARTMANN, JUL.: Undersøgelser over Gnisten ved en Kvægsølvstraaalekommutator. 1924.	1.25
11. BJERRUM, NIELS, UNMACK, AUGUSTA und ZECHMEISTER, LÁSZLÓ: Die Dissoziationskonstante von Methylalkohol. 1924.	1.10
12. NIELSEN, JAKOB: Die Gruppe der dreidimensionalen Gittertransformationen. 1924.	1.00

6. BIND (KR. 17,00):

1. NIELSEN, NIELS: Sur l'opération itérative des Équations de Lagrange. 1924.	3.10
2. UREY, H. G.: On the Effect of perturbing Electric Fields on the Zeeman Effect of the Hydrogen Spectrum. 1924	0.65
3. BØGGILD, O. B.: On the Labradorization of the Feldspars. With one plate. 1924	3.00
4. PEDERSEN, P. O.: Om elektriske Gnister. II. Eksperimentelle Undersøgelser over Gnistforsinkelse og Gnistdannelse. Med 7 Tavler. 1924	4.30

	Kr. Ø.
5. JUEL, C.: Über Flächen von Maximalindex. 1924.....	1.25
6. NIELSEN, NIELS: Sur une Équation de Lagrange. 1924.....	1.25
7. HEVESY, G. DE: Recherches sur les propriétés du Hafnium. Avec 2 planches. 1925.....	6.25
8. BOHR, HARALD: Neuer Beweis eines allgemeinen Kronecker'schen Approximationssatzes. 1924.....	0.50
9. BJERRUM, NIELS and EBERT, LUDWIG: On some recent Investigations concerning Mixtures of Strong Electrolytes (Transference Numbers and Amalgam Equilibria). 1925.....	0.75
10. LANDAU, EDM.: Die Ungleichungen für zweimal differentiierbare Funktionen. 1925.....	1.60

7. BIND (under Pressen):

1. BOHR, HARALD: Unendlich viele lineare Kongruenzen mit unendlich vielen Unbekannten. 1925.....	1.40
2. HARTMANN, JUL., and TROLLE, BIRGIT: On Beat-phenomena in Cylindrical Tubes exposed to Sound-waves. With three plates. 1925.....	2.85
3. PAULI, W. jr.: Ueber die Intensitäten der im elektrischen Feld erscheinenden Kombinationslinien. 1925.....	0.65
4. HARDY, G. H. and LITTLEWOOD, J. E.: A theorem concerning series of positive terms, with applications to the theory of functions. 1925.....	0.90
5. STEFFENSEN, J. F.: On a Generalization of Nörlund's Polynomials. 1926.....	1.00
6. HARTMANN, JUL., and TROLLE, BIRGIT: New investigation on the air jet generator for acoustic waves. 1926.....	2.40
7. MOLLERUP, JOHS.: Sur l'approximation d'un nombre irrationnel par des carrés rationnels. 1926.....	0.80
8. NIELSEN, NIELS: Sur certains développements d'une fonction holomorphe. 1926.....	0.75
9. BJERRUM, NIELS: Untersuchungen über Ionenassoziation. I. Der Einfluss der Ionenassoziation auf die Aktivität der Ionen bei mittleren Assoziationsgraden. 1926.....	2.00
10. NIELSEN, NIELS: Recherches sur les fonctions cylindriques et sur certaines fonctions analogues. 1926.....	1.35
11. HEVESY, G.: On the Missing Element 87. 1926.....	0.60

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

Mathematisk-fysiske Meddelelser. **VII**, 11.

ON THE
MISSING ELEMENT 87

BY

G. HEVESY



KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL

BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1926

Pris: Kr. 0,60.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskabs videnskabelige Meddelelser udkommer fra 1917 indtil videre i følgende Rækker:

Historisk-filologiske Meddelelser,
Filosofiske Meddelelser,
Mathematisk-fysiske Meddelelser,
Biologiske Meddelelser.

Hele Bind af disse Rækker sælges 25 pCt. billigere end Summen af Bogladepriserne for de enkelte Hefter.

Selskabets Hovedkommissionær er *Andr. Fred. Høst & Søn*, Kgl. Hof-Boghandel, København.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

Mathematisk-fysiske Meddelelser. **VII**, 11.

ON THE
MISSING ELEMENT 87

BY

G. HEVESY



KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL

BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1926

Between hydrogen and uranium three elements are still missing, namely those of atomic numbers 61, 85 and 87. Whilst the first element¹ belongs to the rare earth group, the two later ones lie in a part of the periodic system which contains only radioactive elements. Mercury is the heaviest element composed only of inactive isotopes; of the next three elements thallium, lead and bismuth, both radioactive and inactive isotopes are known, while from polonium upwards all the known isotopes show radioactive properties. When searching for the missing elements 85 and 87 we have thus first of all to consider the known series of radioactive disintegration and to investigate if the elements can be found as branch products. Let us first consider the element 87, which can either be the product of an α -disintegration and have then its origin in the element 89, or the product of a β -disintegration in which case the parent element would have the atomic number 86. We have consequently to investigate if any of the known isotopes of 89 emit α -rays, or any of the element 86 β -rays. Only two isotopes of 89 are known,

¹ Several fractions prepared by crystallisation of samarium and of neodymium preparations sent by Baron AUER VON WELSBACH, Dr. PH. HÖRNESS and Prof. L. ROLLA were investigated in this laboratory by the X-ray method. The very careful investigation carried out by Dr. NISHINA failed to reveal the presence of the element 61 in these fractions.

namely mesothorium and actinium and three of the element 86, namely radon, thoron and acton.

The search for α -particles emitted by MsTh2.

MsTh 2 emits during its disintegration, which has a half-value period $T = 5,89$ hours¹, hard β - and γ -rays. We purified by chemical methods this radio-element of all its disintegration products and tested whether any scintillations produced by α -rays possibly emitted by the MsTh 2 could be observed. We have then to compare the number of the observed scintillations with those calculated on the assumption that the scintillations observed are solely due to the emission of α -particles by the RaTh produced and its successive products. In the first few hours it is sufficient to take into account the α -particles emitted by RaTh alone, after the lapse of three hours for example the number of α -particles emitted by ThX will only be 1 % of those emitted by RaTh. But it has to be noticed that ThX comes practically at once into radioactive equilibrium with ThEm ($T = 54,5$ sec.) and ThA ($T = 0,14$ sec.) and therefore both these elements will increase the number of scintillations due to RaTh by 1 %. The number of ThX atoms (X) present after time t can be calculated from the formula

$$X = A\lambda_1\lambda_2 \left[\frac{e^{-\lambda_1 t}}{(\lambda_2 - \lambda)(\lambda_3 - \lambda_1)} + \frac{e^{-\lambda_2 t}}{(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_2)} + \frac{e^{-\lambda_3 t}}{(\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_2 - \lambda_3)} \right]$$

where A is the number of MsTh2 atoms originally present, λ_1 , λ_2 and λ_3 are the radioactive constants of MsTh 2, RaTh and ThX ($3,2 \cdot 10^{-5}$, $1,16 \cdot 10^{-8}$ and $2,2 \cdot 10^{-6}$ sec.⁻¹). The number of scintillations caused by α -particles expelled by ThX is proportional to X .

¹ W. P. WIDDOWSON and A. S. RUSSELL, *Phil. Mag.* **49**, 137, 1925.

So long as we consider only the first few hours after the preparation of the pure MsTh 2, the curve indicating the rise of the number of scintillations will be identical

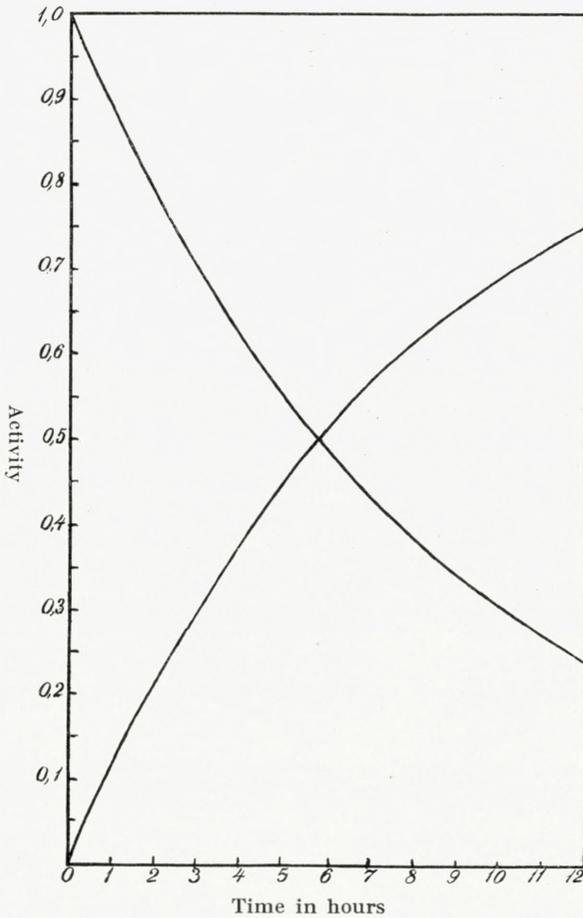


Fig. 1.

with the rise curve of MsTh 2, shown by Fig. 1. This clearly follows from the fact that the decay of every MsTh 2 atom gives rise to the formation of a RaTh atom and that the rise and decay curve of an element are reciprocal. The number of scintillations calculated on the assumption that they are solely due to the emission of α -particles from the disintegration products of MsTh 2 and the number

of scintillations observed are seen in table 1, the later being the average of 10 sets of counting.

Time in hours	Scintillations observed	Scintillations calculated
1,23	13	13 (assumed)
2,16	22	20
3,05	32	35
4,32	45	40

From the good agreement between the observed and calculated values we can conclude that our MsTh 2 preparation emitted practically no α -particles immediately after its purification. To be able to make a more definite statement let us compare the number of scintillations observed after 1 hour with the number we should have observed if MsTh 2 could disintegrate with emission of α -particles. The emission of α -particles will in the later case be proportional to $0,89 \lambda_1$, and in the former to $0,11 \lambda_2$, the ratio of these values being equal to $2 \cdot 10^4$. Should therefore only $1/20000$ of the MsTh 2 atoms present disintegrate with expulsion of α -particles, we should have observed twice as many scintillations as we did. Allowing for an error of experiment of 10 %, we can conclude that, if any MsTh 2 atoms disintegrate with expulsion of α -particles, their number must be less than $1/200000$ of the disintegrating atoms.

We shall now describe shortly the preparation of the MsTh 2. A preparation of mesothorium, the γ -activity of which corresponded to that of about 1 mg. of radium, was dissolved in very dilute nitric acid and some 30 mg. of nitrate of thorium and the same amount of nitrate of barium was added. Then, by adding carbonate-free ammonia to this solution, all the radioelements present, except MsTh 1 and ThX, were precipitated. After the lapse of 6 hours, first 30 mg.

$\text{La}(\text{NO}_3)_3$ were added to the solution containing the MsTh 1 and then carbonate-free ammonia. The precipitate of MsTh 2 obtained was redissolved twice in acid and precipitated with ammonia to ensure a perfect absence of MsTh 1. The MsTh 2 was then dissolved in dilute nitric acid containing some thorium purified from disintegration products and the latter precipitated with H_2O_2 . Then in the presence of some barium salt the ThX present was removed as sulphate and, after adding some $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ and $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, by leading a stream of H_2S through the solution we removed also the ThB and ThC present. Every operation was repeated three times and carried out as quickly as possible. The solution ultimately obtained containing MsTh 2 only was evaporated very quickly and the scintillations produced by the preparation were counted in the usual way.

In the experiment described we did not search for the element 87 directly but tried to ascertain if the disintegration of some MsTh 2 atoms leads to the formation of atoms of the element 87. This method has the advantage that if at least $1/200000$ of the MsTh 2 atoms gives rise to an 87 atom, we can prove the existence of the latter, independently of the period of decay of the element 87. Another line of attack is to try to find the presence of a radioactive body in a solution of a mesothorium preparation from which all known radioelements have been removed by chemical treatment. Quite recently O. HAHN¹ has carried out such experiments. A strong mesothorium preparation, corresponding to 45 mg. radium, was used, and the solution contained a caesium salt, to prevent the removal of the element looked for by adsorption and similar processes. HAHN concludes that if the half value

¹ O. HAHN, Die Naturwissenschaften **14**, 158, 1926.

of the product sought for is not shorter than 2 hours and the branching ratio of MsTh 2 $\left(\frac{\alpha}{\beta}\right)$ is not more than 10^{-4} , the element 87 would not have escaped detection, while assuming a half value of 10 years he would have detected the product even if the branching had been less than 10^{-7} . Besides from MsTh 2, the element 87 could also originate from actinium by an α -disintegration. Lacking a suitable actinium preparation the author could not determine the scintillation rise curve of actinium purified of all disintegration products.

Search for the element 87 as a disintegration product of radon.

If some of the decaying radon atoms emitted β instead of α -particles, atoms of the element 87 would be produced. Since the decay of radon gives rise to a series of products emitting also β -rays there is very great difficulty in proving the possible presence of a very slight β -radiation due to the transformation of radon into 87. We have therefore abandoned the course followed in the case of MsTh 2 and tried to find directly a β -disintegration product of radon. A tube containing about 100 mg. radon has been pulverised after 3 days and treated with boiling diluted nitric acid, containing 50 mg each of $\text{Cs}(\text{NO}_3)$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ and $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$. By boiling the solution the last traces of radon were removed and the solution was then treated with H_2S . To the filtered solution more lead and bismuth salt was added and the treatment with H_2S repeated twice more. The activity of the evaporated solution was $1/10^6$ that of the active deposit removed and the remaining activity decayed with a period of 27 minutes, very nearly that of

RaB. If only $1/10^6$ part of the radon had disintegrated into a body having a half value not less than a few minutes, and if this were not an element emitting β -rays with a life of more than a few years¹, we would have had no difficulties in ascertaining its presence. No similar experiments were carried out with thoron and acton. Should the disintegration of these lead to a β -product $\text{Tn} \xrightarrow{\beta} 87 \xrightarrow{\beta} \dots$, the life of the element would be (comp. footnote 1) so short, that there would be very little hope of ascertaining its presence.

Some remarks on the element 85.

The element 87 disintegrating by emission of α -rays would lead at once to the formation of 85. The other way by which this element could be produced would be a β -emission by the nucleus of a polonium isotope. Trials to prove the existence in the case of polonium failed, in the case of the short-living polonium isotopes such an investigation encounters very great difficulties on account of the presence of several β -radiating bodies.

Remarks on the existence of a stable isotope of 87.

Of none of the elements preceding radon are inactive isotopes known, for such an isotope exhaustive search was made in the case of radon (84) by F. W. ASTON using the method of positive rays. It is therefore improbable that a stable isotope of an element of higher atomic number than radon can be found especially if the atomic number is

¹ As the second β -product emitted by successive disintegration has a shorter life than the first one which has in the above hypothetical case $T = 3,8$ days, the later possibility must be considered as a very improbable one.

odd as in the case of 87. Exhaustive trials to find this element in caesium minerals by chemical methods failed. D. DRUCE and F. H. LORING¹ recently claimed to have discovered the element 87 by means of X-rays in manganese sulphate. We have to wait for further evidence as the presence of a few very faint X-lines coinciding more or less with the calculated values cannot be considered as conclusive for the presence of an element.

The above argument, though with less certainty, applies also to the element 85, which precedes emanation. The limit where the elements with only stable isotopes known cease and the series of elements with both kinds of isotopes begins is well known and is seen from the table below, but the exact limit between the latter and the elements with only radioactive isotopes is still unknown². We cannot say if polonium is found in stable form or not, and it would be of great importance to search for stable polonium isotopes in tellurium, bismuth or antimony minerals.

Table 1.

Au, Hg.	Tl, Pb, Bi.	Po, 87,85,Em. Ra...
only stable isotopes.	stable and radioactive isotopes.	?? Only radioactive isotopes.

Summary.

1. As only radioactive isotopes of the elements succeeding radon (86) are known, it is not probable that inactive isotopes of the missing element 87 can be discovered. This element having an odd atomic number we can only expect to find it as a comparatively short living body.

¹ F. H. LORING, *Nature*, **117**, 153, 1926.

² O. HAHN (l. c.) considers the existence of a stable isotope of radium and polonium to be possible.

2. Trials were made to discover by the scintillation method an α -radiation emitted by MsTh 2. The emission of an α -particle by this element 89 would lead to the formation of the element 87. It was found that, if such a disintegration occurs at all, fewer than $1/200000$ atoms of MsTh 2 can disintegrate in this way.

3. Trials to find 87 as a β product of radon, by removing chemically all the known members of the active deposit of 100 millicurie failed.

4. It is known that the series of elements having both radioactive and inactive isotopes begins after mercury. Of thallium, lead and bismuth both kinds of isotopes are known. The limit between those with both kinds of isotopes and these with only radioactive isotopes known is uncertain. It is suggested that it may be possible to find an inactive isotope of polonium and the possible formation of the element 85 is discussed.

Universitetets Institut for teoretisk Fysik.

Copenhagen.

MATHEMATISK-FYSISKE MEDDELELSER

UDGIVNE AF

DET KGL. DANSKE VIDENSKABERNES SELSKAB

5. BIND (KR. 13,10):

Kr. Ø.

1. NIELSEN, NIELS: Recherches sur les Équations de Lagrange. 1923	3.20
2. KAMPÉ DE FÉRIET, J.: Sur une formule d'addition des Polynomes d'Hermite. 1923	0.50
3. HANSEN, H. M., TAKAMINE, T., and WERNER, SVEN: On the Effect of Magnetic and Electric Fields on the Mercury Spectrum. With two plates and figures in the text. 1923	2.25
4. NIELSEN, NIELS: Recherches sur certaines Équations de Lagrange de formes spéciales. 1923	3.00
5. NIELSEN, NIELS: Sur le genre de certaines Équations de Lagrange. 1923	2.25
6. KLOOSTERMAN, H. D.: Ein Satz über Potenzreihen unendlich vieler Variablen mit Anwendung auf Dirichletsche Reihen. 1923	1.00
7. NIELSEN, NIELS: Notes supplémentaires sur les Équations de Lagrange. 1923	0.75
8. HANSEN, H. M. and WERNER, S.: The Optical Spectrum of Hafnium. 1923	0.60
9. GJALDBÆK, J. K.: Über das Potential zwischen der 0.1 n und 3.5 n Kalomelelektrode. 1924	0.60
10. HARTMANN, JUL.: Undersøgelser over Gnisten ved en Kvægsolvastraalekommutator. 1924	1.25
11. BJERRUM, NIELS, UNMACK, AUGUSTA und ZECHMEISTER, LÁSZLÓ: Die Dissoziationskonstante von Methylalkohol. 1924	1.10
12. NIELSEN, JAKOB: Die Gruppe der dreidimensionalen Gittertransformationen. 1924	1.00

6. BIND (KR. 17,00):

1. NIELSEN, NIELS: Sur l'opération itérative des Équations de Lagrange. 1924	3.10
2. UREY, H. C.: On the Effect of perturbing Electric Fields on the Zeeman Effect of the Hydrogen Spectrum. 1924	0.65
3. BØGGILD, O. B.: On the Labradorization of the Feldspars. With one plate. 1924	3.00
4. PEDERSEN, P. O.: Om elektriske Gnister. II. Eksperimentelle Undersøgelser over Gnistforsinkelse og Gnistdannelse. Med 7 Tavler. 1924	4.30

	Kr. Ø.
5. JUEL, C.: Über Flächen von Maximalindex. 1924.....	1.25
6. NIELSEN, NIELS: Sur une Équation de Lagrange. 1924.....	1.25
7. HEVESY, G. DE: Recherches sur les propriétés du Hafnium. Avec 2 planches. 1925.....	6.25
8. BOHR, HARALD: Neuer Beweis eines allgemeinen Kronecker'schen Approximationsatzes. 1924.....	0.50
9. BJERRUM, NIELS and EBERT, LUDWIG: On some recent Investigations concerning Mixtures of Strong Electrolytes (Transference Numbers and Amalgam Equilibria). 1925.....	0.75
10. LANDAU, EDM.: Die Ungleichungen für zweimal differentiierbare Funktionen. 1925.....	1.60

7. BIND (under Pressen):

1. BOHR, HARALD: Unendlich viele lineare Kongruenzen mit unendlich vielen Unbekannten. 1925.....	1.40
2. HARTMANN, JUL., and TROLLE, BIRGIT: On Beat-phenomena in Cylindrical Tubes exposed to Sound-waves. With three plates. 1925.....	2.85
3. PAULI, W. jr.: Ueber die Intensitäten der im elektrischen Feld erscheinenden Kombinationslinien. 1925.....	0.65
4. HARDY, G. H. and LITTLEWOOD, J. E.: A theorem concerning series of positive terms, with applications to the theory of functions. 1925.....	0.90
5. STEFFENSEN, J. F.: On a Generalization of Nörlund's Polynomials. 1926.....	1.00
6. HARTMANN, JUL., and TROLLE, BIRGIT: New investigation on the air jet generator for acoustic waves. 1926.....	2.40
7. MOLLERUP, JOHS.: Sur l'approximation d'un nombre irrationnel par des carrés rationnels. 1926.....	0.80
8. NIELSEN, NIELS: Sur certains développements d'une fonction holomorphe. 1926.....	0.75
9. BJERRUM, NIELS: Untersuchungen über Ionenassoziation. I. Der Einfluss der Ionenassoziation auf die Aktivität der Ionen bei mittleren Assoziationsgraden. 1926.....	2.00
10. NIELSEN, NIELS: Recherches sur les fonctions cylindriques et sur certaines fonctions analogues. 1926.....	1.35
11. HEVESY, G.: On the Missing Element 87. 1926.....	0.60

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

Mathematisk-fysiske Meddelelser. **VII**, 12.

DIE STÄRKE DER
ANOMALEN DISPERSION IN NICHT
LEUCHTENDEM DAMPFE VON
THALLIUM UND CADMIUM

VON

W. KUHN

MIT 1 TAFEL



KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL

BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1926

Pris: Kr. 3,75.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskabs videnskabelige Meddelelser udkommer fra 1917 indtil videre i følgende Rækker:

Historisk-filologiske Meddelelser,
Filosofiske Meddelelser,
Mathematisk-fysiske Meddelelser,
Biologiske Meddelelser.

Hele Bind af disse Rækker sælges 25 pCt. billigere end Summen af Bogladepriserne for de enkelte Hefter.

Selskabets Hovedkommissionær er *Andr. Fred. Høst & Søn*, Kgl. Hof-Boghandel, København.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

Mathematisk-fysiske Meddelelser. **VII**, 12.

DIE STÄRKE DER
ANOMALEN DISPERSION IN NICHT
LEUCHTENDEM DAMPFE VON
THALLIUM UND CADMIUM

VON

W. KUHN

MIT 1 TAFEL



KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL

BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1926

Einleitung.

Unter den Dispersionserscheinungen versteht man seit langem diejenige Gruppe von Effekten, welche erhalten werden, wenn Atome oder Moleküle von Licht irgendwelcher Frequenz und Polarisationsart getroffen werden. Sie nehmen unter den Erscheinungen, in welchen das Verhalten von Atomen und Molekülen gegenüber äusseren Einflüssen zum Ausdrucke kommt, eine in mehrfacher Hinsicht interessante Stellung ein.

Auf der einen Seite lassen sie sich ja in engem Anschluss an die Begriffe der klassischen Theorie beschreiben, wenigstens für den Fall, dass die Frequenz des einfallenden Lichtes nicht gerade mit einer Absorptionsfrequenz des betroffenen Stoffes zusammenfällt; eine solche Beschreibbarkeit mittels klassischer Begriffe ist bei der Reaktion der Atome auf anders geartete Störungen, z. B. auf Stösse nicht oder oft nur in geringerem Masse vorhanden und es stimmt mit einer gewissen Sonderstellung der Dispersion überein, dass sich hier korrespondenzmässige Betrachtungen in besonders eingehendem und tief greifendem Masse haben durchführen lassen.

Auf der andern Seite besteht aber eben der besonders wichtige Fall, wo die Frequenz der störenden Wellen mit einer der Absorptionsfrequenzen des Systems zusammenfällt, ein Fall, für den eine Beschreibung der eintretenden Vorgänge mittels klassischer Begriffe bisher nicht möglich

gewesen ist, wenn auch ein Parallelismus zwischen den klassisch zu erwartenden und den in Wirklichkeit eintretenden Erscheinungen nicht zu verkennen ist. Es ist nun auch gerade dieser Parallelismus, welcher, in quantitativer Weise gefasst, ein Hilfsmittel bietet, um aus den übersichtlichen und verhältnismässig leicht messbaren Dispersionserscheinungen in der Umgebung von Spektrallinien auf die Grössen zu schliessen, durch welche die Intensität der Spektrallinien nach der Sprache der Quantentheorie zu definieren wäre. Es scheint in der Tat möglich zu sein, das ganze Verhalten einer Spektrallinie, was deren Intensität in Absorption sowohl wie in Emission betrifft, durch Angabe einer einzigen Konstanten, welche auch für die Dispersion charakteristisch ist, zu kennzeichnen.

Es ist nun klar, dass die somit messbare absolute und relative Intensität der verschiedenen Spektrallinien in hohem Masse durch die Eigenschaften der stationären Zustände der Atome bedingt sein muss und dass darum umgekehrt die Kenntnis der Linienintensitäten Rückschlüsse auf die Art der stationären Zustände gestatten wird. Wenn es auch gegenwärtig nicht ganz klar ist, in welcher Weise solche Schlüsse gezogen werden sollen, indem das Korrespondenzprinzip in diesem Falle nur recht qualitative Gesichtspunkte zu geben vermag, so ist es vielleicht gerade angesichts der Wichtigkeit des vorliegenden Problems wünschenswert, derartige, etwa vorhandene Gesichtspunkte an Hand von Versuchen zu erhärten oder aber durch neue zu ersetzen.

Der spezielle Zweck der vorliegenden Untersuchung wird eine Bestimmung der absoluten und relativen Intensität einiger Linien von *Tl* und *Cd* sein, und zwar ist als Methode für die Intensitätsmessung eine Bestimmung der

anomalen magnetischen Rotationsdispersion in der Nähe der Absorptionslinien der nicht leuchtenden Dämpfe dieser Metalle verwendet worden. Ueber die Hauptresultate ist bereits in zwei kürzlich erschienenen Mitteilungen berichtet worden.¹

In einem ersten Abschnitt soll eine kurze Darstellung der einfachen Voraussetzungen vorausgeschickt werden, welche der Benutzung dieser Methode zu Grunde liegen, d. h. es soll der Zusammenhang zwischen der magnetischen Rotationsdispersion und der gewöhnlichen Dispersion des Brechungsindex dargestellt werden. Ein solcher Zusammenhang ist schon vor vielen Jahren von W. Voigt angegeben und von diesem unter anderem in seinem Buche über Elektro- und Magneto-optik dargestellt worden. Bis zu einem gewissen Grade würde es genügen, hier die von Voigt gefundenen Formeln anzugeben und mit Bezug auf ihre Entstehung und Interpretation auf jene Arbeiten hinzuweisen. Es sind aber, insbesondere in Bezug auf die Aufspaltungs- und Intensitätsverhältnisse beim anomalen Zeemaneffekt in neuerer Zeit gewisse Fortschritte erzielt worden und dies bringt es mit sich, dass auch der Zusammenhang zwischen Dispersion und Magnetorotation in einigen Beziehungen etwas weiter entwickelt werden kann. Gleichzeitig wird sich dabei auch Gelegenheit bieten, über den Zusammenhang der Dispersion mit der Absorption der Spektrallinien, über den oben bereits andeutungsweise Bemerkungen gemacht wurden, das Notwendigste hinzuzufügen.

Da über das in Frage stehende Gebiet auch eine bereits ziemlich ausgedehnte Literatur vorhanden ist, so erschien es zweckmässig, auf die bisher erzielten Resultate in einem

¹ W. KUHN, Naturwissenschaften 13. 725 (1925); 14. 48 (1926).

besonderen Abschnitte einzutreten und diese Resultate, auf die selben Einheiten umgerechnet, neben einander zu stellen und zu diskutieren.

Es wird darauf in den folgenden Abschnitten auf die genaue experimentelle Anordnung für die Messung der Magnetorotation und dann auf die Angabe und Diskussion der ausgeführten Versuche und deren Resultate eingegangen werden.

ERSTER ABSCHNITT

Zusammenhang zwischen Dispersion (Absorption) und Magnetorotation.

Es ist bekannt, dass die Dispersion in einem homogenen Medium im Allgemeinen dargestellt werden kann¹ durch:

$$n^2 - 1 = \frac{N e^2}{\pi m} \sum_k \frac{f_k}{\nu_k^2 + i \nu \nu_k' - \nu^2}. \quad (1)$$

Hierbei ist n der Brechungsindex, N die Anzahl von Atomen pro Volumeneinheit, e die Ladung, m die Masse

¹ Man sucht die Interpretation dieser Beziehung sowohl in der klassischen Theorie wie in der Quantentheorie durch die Vorstellung zu geben, dass die Atome unter Einwirkung des Lichtes Schwingungen ausführen, welche zu einer Emission von sekundären Kugelwellen Anlass geben. Zuzufolge einer Arbeit von H. A. KRAMERS und W. HEISENBERG, in welcher eine Untersuchung der von monochromatischem Licht an einem bedingt periodischen System von mehreren Freiheitsgraden bewirkten Störungen und eine quantentheoretische Transskription der erhaltenen Beziehungen gegeben wurde, ist die Darstellbarkeit der Dispersion durch (1) eigentlich als ein Spezialfall zu betrachten, indem das im Atom induzierte Streumoment im Allgemeinen nicht die selbe Richtung wie der elektrische Vektor des einfallenden Lichtes zu haben braucht. Dieser letztere Fall ist aber für die Gültigkeit von (1) gerade wesentlich; er dürfte jedoch, zumal in Gasen, wo für die geradlinige Lichtfortpflanzung nicht die einzelnen atomaren Streumomente, sondern die Vektorsumme einer grossen Anzahl von solchen massgebend ist, sehr wohl erfüllt sein.

eines Elektrons, ν_k die Frequenz der verschiedenen Absorptionslinien, f_k eine für die Stärke der Dispersion charakteristische Konstante; ν'_k ist die Halbwertsbreite der Linie.

Formel (1) ist nur gültig, solange $n^2 - 1 \ll 1$ bleibt. Wenn dieses nicht der Fall ist, so ist die linke Seite durch einen anderen Ausdruck, nach der Theorie von Lorenz-Lorentz etwa durch $3 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$ zu ersetzen. Der Zweck der vorliegenden Versuche ist nun zwar, die Dispersion bis in möglichst grosse Nähe der Absorptionsfrequenz hin zu verfolgen, d. h. in Gebiete, wo der Nenner in (1) recht klein, der Wert von $n^2 - 1$ also möglichst gross wird. Da indessen die Absorption, insbesondere bei höheren Dampfdrucken, infolge der Verbreiterung der Linie schon merklich ausserhalb der eigentlichen Linie beginnt, konnte, z. B. im Falle der *Tl*-Linie $2p_2 - 2s$ bei einem Drucke von 10 mm *Hg* und einer Temperatur von 1000° C. im höchsten Falle bis auf 1 Å an die Linie heran gemessen werden, sodass sich durch Einsetzen der verschiedenen Bestimmungsstücke in (1) für $n^2 - 1$ ein Höchstwert von ca. 10^{-3} ergibt. Da für die anderen untersuchten Linien die Verhältnisse ganz ähnlich liegen, genügt es also hier, den weiteren Entwicklungen die Formel (1) zu Grunde zu legen.

In der Umgebung einer isoliert liegenden Linie, d. h., wenn ν nicht stark von einem bestimmten ν_k , sehr stark dagegen von allen übrigen Eigenfrequenzen des Systems abweicht, kann im Weiteren die Summation auf die Linie k , bzw. auf deren Komponenten beschränkt und die Grösse $\nu_k^2 - \nu^2$ im Nenner von (1) durch $2\nu(\nu_k - \nu) = 2\nu\delta$ ersetzt werden, womit (1) übergeht in

$$n^2 - 1 = \frac{N f_k e^2}{\pi m \nu} \frac{1}{2(\nu_k - \nu) + i\nu'_k}. \quad (2)$$

Auch diese Formel kann in dem Gebiete, auf welches unsere Messungen sich beziehen, noch vereinfacht werden, da der Imaginärteil im Nenner rechts vernachlässigbar ist:

Wenn man nämlich den Absorptionskoeffizienten ϵ_ν dadurch definiert, dass ein Strahl von der Intensität J_0 beim Durchgang durch eine Schicht von der Dicke x auf die Intensität $J = J_0 e^{-\epsilon_\nu x}$ abgeschwächt werden soll, so ist ϵ_ν proportional dem imaginären Teil ($-iz$) des Brechungsindex, indem in der eben benutzten Näherung

$$\epsilon_\nu = \frac{4\pi\nu z}{c} = \frac{2Nf_k e^2}{m \cdot c} \frac{\nu'_k}{4(\nu_k - \nu)^2 + \nu_k'^2} \quad (2a)$$

ist, ein Ausdruck, aus dem die Bedeutung von ν'_k als Halbwertsbreite der Linie unmittelbar ersichtlich ist.¹ Die Richtigkeit dieser Beziehung, welche den Verlauf der Absorption innerhalb des Gebietes wahrer Absorption festlegt, ist wiederholt geprüft und in ungefährer Uebereinstimmung mit der Erfahrung befunden worden. Die Schätzung der Absorption (ϵ_ν) an irgend einer Stelle z. B. die Bestimmung des Randes der Absorptionslinie gestattet darum, wenn die Grösse von Nf_k bekannt ist, einen ungefähren Wert für die Halbwertsbreite ν'_k der Linie zu finden. Dieser Wert soll später bei Diskussion der Versuchsergebnisse gelegentlich erwähnt werden.

¹ Für die spätere Anwendung auf die Besprechung einiger in der Literatur beschriebener Versuche, sollen noch drei weitere Formeln angegeben werden, welche direkt aus 2a herauszulesen sind:

$$z_{\text{maximum}} = \frac{Nf_k e^2}{2\pi m} \frac{1}{\nu_k \nu'_k} \quad \text{oder} \quad Nf_k = \frac{2\pi m}{e^2} \nu_k z_{\text{max}} \nu'_k \quad (2b)$$

$$\int z d\nu = \frac{Nf_k e^2}{4\nu_k m} \quad \text{oder} \quad Nf_k = \nu_k \frac{4m}{e^2} \int z d\nu \quad (2c)$$

$$z_{\text{max}} \cdot \nu'_k = \frac{2}{\pi} \int z d\nu \quad (2d)$$

Bei Einsetzung der in der besprochenen Weise bestimmten Werte von ν'_k in die Dispersionsformel (2) zeigt es sich dann, wie übrigens leicht verständlich, dass selbst die kleinsten Werte von $\nu_k - \nu$, für welche noch Beobachtungen gemacht werden konnten, noch gross gegenüber ν'_k sind. In dem ganzen Gebiete, in der Nähe einer Absorptionslinie, in welchem sich Dispersionsmessungen bei der in unserem Falle vorliegenden Versuchsanordnung noch durchführen liessen, ist also der Brechungsindex wesentlich reell und ist dargestellt durch:

$$n = 1 + \frac{N f_k e^2}{4 \pi m \nu} \frac{1}{\delta}. \quad (3)$$

Voigt hat gezeigt, wie aus den Dispersionsformeln (1) bis (3) für den Fall der Anwesenheit eines Magnetfeldes sofort die Drehung der Polarisationssebene hervorgeht für einen Lichtstrahl, der sich parallel zu den Kraftlinien fortpflanzt. Man hat hierbei nur zu bedenken, dass die Frequenzen des Systems gegenüber rechts- und links zirkularem Lichte etwas von einander verschieden sein werden (Zeemaneffekt); es hat dies ja zur Folge, dass auch die Grösse der Brechungsindizes für rechts und links zirkuläres Licht verschieden ausfällt, was nach Fresnel eine Drehung der Polarisationssebene bewirkt.

Wenn wir nun wirklich den Brechungsindex für rechts zirkuläres Licht, das sich parallel zu den Kraftlinien eines Magnetfeldes von der Stärke H fortpflanzt, quantitativ angeben wollen, so haben wir im Allgemeinen zu beachten, dass an Stelle der ungestörten Linie mit der Frequenz ν_k und der Stärke f_k die verschiedenen rechts zirkulären Zeeman-komponenten mit den Intensitäten $f_k \beta_s$ und den Frequenzen $\nu_k + \alpha \alpha_s$ treten werden; dabei soll der Index s sich auf die verschiedenen Komponenten beziehen, deren Gesamtzahl gleich

z sein soll, und die normale Zeemanaufspaltung soll durch α , der Aufspaltungsfaktor der s 'ten Komponente durch α_s bezeichnet werden. Die Dispersion für rechts zirkulares Licht ergibt sich dann sofort aus (3) zu:

$$n_- - 1 = \frac{Nf_k e^2}{4\pi m\nu} \sum_{s=1}^z \frac{\beta_s}{\nu_k + \alpha\alpha_s - \nu} = \frac{Nf_k e^2}{4\pi m\nu} \sum_s \frac{\beta_s}{\delta + \alpha\alpha_s} \quad (4)$$

wobei die normale Zeemanaufspaltung α viel kleiner als ν_k angenommen und wo $\nu_k - \nu$ der Frequenzunterschied zwischen ν und der ungestörten Linie wieder gleich δ gesetzt ist.

Der Zusammenhang der β_s mit der Intensität der Zeemankomponenten wird sofort klar, wenn man das besonders von Heisenberg in weiterem Masse verwendete Postulat der spektroskopischen Stabilität einer Linie auf die Dispersion des betrachteten Lichtstrahls anwendet. Darnach muss nämlich die Dispersion in einigem Abstände von der Linie für schwache magnetische Felder ($\alpha \ll \delta$) merklich denselben Betrag erhalten wie die Dispersion bei Abwesenheit des Feldes. Der Vergleich von (3) und (4) ergibt dann sofort, dass die β_s -Werte für die einzelnen Zeemankomponenten so zu normieren sind, dass $\sum_s \beta_s = 1$ wird. β_s bezeichnet darum die relative Intensität der s -ten (rechts-) Zirkularkomponente zur Gesamtintensität aller (rechts-) Zirkularkomponenten.

Die Dispersion für links zirkulares Licht ergibt sich analog zu (4).

$$n_+ - 1 = \frac{Nf_k e^2}{4\pi m\nu} \sum_s \frac{\beta_s}{\delta - \alpha\alpha_s}$$

Der Winkel φ , um den die Polarisationssebene pro durchlaufene Längeneinheit in positiver Richtung (entgegen dem

Sinne des Uhrzeigers gedreht wird, bestimmt sich schliesslich aus n_+ und n_- durch die Beziehung:

$$\begin{aligned} \varphi &= \frac{\pi\nu}{c}(n_- - n_+) = \frac{Nf_k e^2}{4mc} \sum_s \left(\frac{\beta_s}{\delta + \alpha\alpha_s} - \frac{\beta_s}{\delta - \alpha\alpha_s} \right) = \\ &= -\frac{Nf_k e^2 \alpha}{2mc} \sum_s \frac{\alpha_s \beta_s}{\delta^2 - \alpha^2 \alpha_s^2}. \end{aligned} \quad (5)$$

Die normale Zeemanaufspaltung ist gegeben durch $\alpha = \frac{He}{4\pi mc}$; sie entsprach bei der von uns benutzten Feldstärke und für die Gegend von 4000 Å einem Unterschied in Wellenlängen von 0,04 Å. Da δ wie bereits erwähnt bei den z. B. auf die *Tl*-Linie 3776 bezüglichen Messungen immer einer Wellenlängendifferenz von mindestens 1 Å entsprach, kann weiterhin $\alpha_s^2 \alpha^2$ in (5) gegenüber δ^2 vernachlässigt werden, so dass man schliesslich für den Drehwinkel pro Längeneinheit erhält:

$$\varphi = -\frac{Nf_k He^3}{8\pi m^2 c^2 \delta^2} \sum_s \alpha_s \beta_s. \quad (6)$$

Im Falle des normalen Zeemaneffekts beschränkt sich $\sum_s \alpha_s \beta_s$ auf ein einziges Glied, für welches $\alpha = \beta = 1$ ist. (5) und (6) gehen dann in Formeln über, welche schon von Voigt gegeben worden sind. Für die magnetische Drehung im Falle des anomalen Zeemaneffekts hat Voigt ebenfalls Formeln entwickelt, indem er Kopplungskräfte zwischen den streuenden Elektronen annahm. Bei geeigneter Wahl dieser Kräfte werden sie selbstverständlich das selbe Ergebnis liefern wie die eben gegebenen, vielleicht etwas übersichtlicheren Formeln (5) und (6).

Eine analoge Betrachtung wie die eben angedeutete würde sich natürlich ergeben, wenn die von (1) zu (3) führenden Vereinfachungen nicht gestattet wären. Die aus

(1) sich für den Fall einer isoliert liegenden Linie ergebende Drehung pro Längeneinheit wäre z. B.

$$\varphi = \frac{N f_k e^2 \nu}{2 m c} \sum_s \beta_s \left[\frac{(\nu_k + \alpha \alpha_s)^2 - \nu^2}{((\nu_k + \alpha \alpha_s)^2 - \nu^2)^2 + \nu_s'^2 \nu^2} - \frac{(\nu_k - \alpha \alpha_s)^2 - \nu^2}{((\nu_k - \alpha \alpha_s)^2 - \nu^2)^2 - \nu_s'^2 \nu^2} \right].$$

Eine praktische Anwendung der letzteren Formel dürfte allerdings nicht leicht zu finden sein, indem es schwierig ist, einen Fall zu realisieren, wo der Brechungsindex komplex ist in der Weise, dass der Imaginärteil von gleicher Grössenordnung wird wie der Realteil, und wo der letztere trotzdem noch gemessen werden kann; und wenn ein solcher Fall sich dennoch etwa durch künstliche Verbreiterung der Linie (hoher Druck) realisieren liesse, so wäre die Gültigkeit dieser Beziehung fraglich, indem dann die Halbwertsbreite ν' so viel grösser als die natürliche Halbwertsbreite, das heisst als die Halbwertsbreite in verdünnten Dämpfen sein würde, dass die ursprüngliche physikalische Bedeutung von ν' als Mass der Dämpfung der schwingenden Atome wahrscheinlich nicht mehr existieren würde.

$\sum_s \alpha_s \beta_s$ in (6) gibt an, wie viel mal grösser die beobachtete magnetische Drehung in der Nähe einer Spektrallinie mit anomalem Zeemaneffekt (charakterisiert durch die Aufspaltungen α_s und die relativen Intensitäten β_s der zirkularen Komponenten) sein wird als die magnetische Drehung in der Umgebung einer Linie von der selben Stärke aber normalem Zeemaneffekt. Da man jetzt die Aufspaltungen und die relativen Intensitäten der Zeemankomponenten für alle normalen Multipletts genau kennt, lassen sich die $\sum_s \alpha_s \beta_s$ für alle diese Linien angeben, bezw. die Werte von α_s und β_s in (5) einsetzen. Eine Uebersicht über solche

Werte von im Folgenden uns interessierenden Linien ist in der nachstehenden Zusammenstellung gegeben.

Bei Kombinationen zwischen den Termen eines Dublett-spektrums (Fall des Tl) ergibt sich:

$p_2 - s$	$\alpha; \beta = \frac{4}{3}; 1$	$\sum \alpha_s \beta_s = \frac{4}{3}$
$p_2 - d_2$	$\frac{13}{15}; \frac{3}{4}, \frac{11}{15}; \frac{1}{4}$	$\frac{5}{6}$
$p_1 - s$	$\frac{3}{3}; \frac{3}{4}, \frac{5}{3}; \frac{1}{4}$	$\frac{7}{6}$
$p_1 - d_1$	$\frac{15}{15}; \frac{10}{20}, \frac{17}{15}; \frac{6}{20}, \frac{19}{15}; \frac{3}{20}, \frac{21}{15}, \frac{1}{20}$	$\frac{11}{10}$
$p_1 - d_2$	$\frac{24}{15}; \frac{3}{10}, \frac{16}{14}; \frac{4}{10}, \frac{8}{15}; \frac{3}{10}$	$\frac{16}{15}$

Bei Kombinationen zwischen Singuletttermen, bezw. Singuletttermen mit Triplett-termen (Fall des Cd):

$S - P$	$\alpha; \beta = 1; 1$	$\sum \alpha_s \beta_s = 1$
$S - p_2$	$\frac{3}{2}; 1$	$\frac{3}{2}$

Man kann nun, um $\sum \alpha_s \beta_s$ zu bilden, auch die Landé'schen Formeln für die Aufspaltung und die von KRONIG, GOUDSMIT und HÖNL gegebenen Formeln¹ für die Intensitäten benutzen und erhält dann für $\sum \alpha_s \beta_s$ Ausdrücke, welche Beziehungen nur zwischen den Quantenzahlen J_1, K_1, R_1 und J_2, K_2, R_2 des Anfangs- und des Endzustandes des der Linie entsprechenden Ueberganges darstellen, sodass also das spezielle Bild des Zeemaneffektes der Linie nicht erst überlegt zu werden braucht. Die Formeln lauten beispielsweise für den Fall, dass

¹ S. GOUDSMIT u. R. DE L. KRONIG, Naturw. 13. 90, 1925; Versl. Akad. Amsterdam 34, 278, 1925. H. HÖNL, Zs. f. Phys. 31. 340, 1925.

$$J_2 = J_1 \quad \sum \alpha_s \beta_s = \frac{1}{2} (g_1 + g_2) \quad (7)$$

$$J_2 = J_1 + 1; K_2 = K_1 + 1 \quad \sum \alpha_s \beta_s = g_2 - \frac{1}{2} (g_1 - g_2) (J_1 - \frac{1}{2}) \quad (8)$$

$$J_2 = J_1 - 1; K_2 = K_1 + 1 \quad \sum \alpha_s \beta_s = g_2 + \frac{1}{2} (g_1 - g_2) (J_1 + \frac{1}{2}) \quad (9)$$

g_1 und g_2 sind dabei die auf Anfangs- und Endzustand bezüglichen Landé'schen g -Werte, gegeben durch:

$$g_i = 1 + \frac{J_i^2 - \frac{1}{4} + R_i^2 - K_i^2}{2(J_i^2 - \frac{1}{4})}.$$

Die Summenwerte in (7) und (8) nähern sich für den Fall grosser Quantenzahlen J und K immer mehr der Einheit, während die Summe in (9) für diesen Fall dem Werte 2 zustrebt; die zu (9) führende Kombination $J_2 = J_1 - 1$; $K_2 = K_1 + 1$ verschwindet indessen nach den für die Multipletts geltenden Intensitätsregeln für den Fall hoher Quantenzahlen gegenüber den anderen Kombinationen wie $\frac{1}{J^4}$, sodass also die beobachtbare magnetische Drehung in den Fällen, wo die Linie nicht überhaupt korrespondenzmässig verschwindet, bei hohen Quantenzahlen gleich der im Falle eines normalen Zeemaneffektes zu erwartenden Drehung wird.

Da die Formel (6) für die magnetische Drehung der Polarisationssebene aus der Formel (3) ganz einfach durch Anwendung dieser letzteren auf die Zeemankomponenten der Linie entstanden ist, kann eine Messung des Drehwinkels bei bekannter magnetischer Feldstärke als vollständig äquivalent mit einer direkten Messung des Brechungsindex betrachtet werden. Währenddem eine Messung des Brechungsindex oft sehr umständlich ist, wenn sie genaue Werte liefern soll, lässt sich die Messung der magnetischen Drehung auch bei Stoffen, die erst bei hohen Temperaturen zur Verdampfung gebracht werden können, verhältnismässig einfach und mit hinreichender Genauigkeit durchführen.

Bevor auf die Besprechung der Literatur und auf die Beschreibung der experimentellen Anordnung eingegangen wird, soll noch kurz einiges über die Bedeutung der Grösse f_k , auf deren Bestimmung die Versuche hinauslaufen, beigefügt werden. f_k würde für ein isotrop elastisch gebundenes, mit der Eigenfrequenz ν_k schwingendes Elektron gleich 1 sein und gibt somit im allgemeinen Falle an, wie viel mal grösser die dispergierende Wirkung eines Atomes in der Nähe der Frequenz ν_k ist als die dispergierende Wirkung eines elastisch mit jener Frequenz gebundenen Elektrons. Mit anderen Grössen, durch welche die Intensität von Spektrallinien ebenfalls charakterisiert werden kann, steht es nach den Ansätzen, die zuerst von LADENBURG¹ gemacht wurden, in der folgenden Beziehung:

Mit dem Integral des Absorptionskoeffizienten ε_ν über den Bereich der wahren Absorption ist f_k verknüpft durch:

$$\int \varepsilon_\nu d\nu = N f_k \frac{\pi e^2}{mc}.$$

Durch Vergleich dieses (Ladenburg'schen) Ansatzes mit den Beziehungen 2a bis 2d, welche auch unter den Voraussetzungen der klassischen Dispersionstheorie gewonnen werden können, sieht man, dass die Verknüpfung der dispergierenden mit der absorbierenden Tätigkeit eines Atoms in der Quantentheorie das selbe Ergebnis liefern soll wie in der klassischen Theorie. Es stellt dies die Grundannahme dar, aus welcher dann die übrigen Beziehungen des f_k mit quantentheoretischen Grössen durch einfache Ueberlegungen in unzweideutiger Weise erhalten werden. Wenn so z. B. die Uebergangswahrscheinlichkeit B_0^k nach EINSTEIN² dadurch definiert wird, dass von N Atomen im Zustande 0 bei Bestrah-

¹ R. LADENBURG, ZS. f. Phys. 4. 451, 1921; R. LADENBURG u. F. REICHE, Naturw. 11, 584, 1923.

² EINSTEIN, Phys. ZS. 18, 121, (1917).

lung mit Licht von der Frequenz ν_k und der spezifischen Strahlungsdichte u_{ν_k} pro Zeiteinheit $N \cdot B_0^k \cdot u_{\nu_k}$ Atome unter Absorption der Energiemenge $h\nu_k$ nach dem Zustande k übergeführt werden, so folgt durch Vergleich der absorbierten Energien sofort

$$B_0^k = f_k \cdot \frac{\pi e^2}{m h \nu_k}. \quad (7)$$

Die Beziehungen des f_k mit der Grösse B_0^k , der induzierten Uebergangswahrscheinlichkeit oben—unten, sowie mit A_k^0 , der spontanen Uebergangswahrscheinlichkeit oben—unten ergeben sich hieraus sofort durch die bekannten Relationen $g_0 B_0^k = g_k B_k^0$ bzw. $A_k^0 = \frac{g_0}{g_k} B_0^k \frac{8\pi h \nu^3}{c^3}$ (g_0 und g_k bezeichnen die statistischen Gewichte der Zustände 0 und k). Die Lebensdauer τ_k im Zustande k ist schliesslich mit A_k^0 verknüpft durch $\tau_k = \frac{1}{A_k^0}$ sodass man hat:

$$\tau_k = \frac{g_k}{g_0} \frac{m c^3}{8 \pi^2 e^2 \nu_k^2} \frac{1}{f_k} = \frac{g_k}{g_0} \frac{c^2}{8 \pi \nu_k^2} \int \epsilon_\nu d\nu.$$

Es ist noch darauf hinzuweisen, dass von manchen Autoren auch $\frac{f_k}{3}$ statt f_k zur Definition der Stärke der Linien verwendet wird.

ZWEITER ABSCHNITT

Ueber Resultate von älteren Untersuchungen.

Es soll im Folgenden eine Zusammenstellung gegeben werden über Resultate von wichtigeren Untersuchungen, die bisher angestellt worden sind, um das Verhalten verschiedener gasförmiger Stoffe in Bezug auf die anomale Dispersion und auf deren Zusammenhang mit der Absorption und Emission zu charakterisieren. Um einen Vergleich der verschiedenen Angaben zu ermöglichen, sind die Versuchsergebnisse, insofern sie sich durch Zahlen darstellen

lassen, auf dieselben Einheiten umgerechnet und in Tabellen zusammengestellt. In vielen Fällen sind auch die Ergebnisse auf Grund der von den jeweiligen Autoren angegebenen Versuchsdaten mit Hilfe von späteren Bestimmungen von Dampfdrucken und dergl. ergänzt oder verbessert. Da auch in den verschiedenen Arbeiten oft Gesichtspunkte wahrgenommen wurden, die sich nicht leicht in ein und derselben Zahlentabelle zum Ausdrucke bringen lassen, so sollen teils ergänzende, teils kritische Ausführungen in dem nachfolgenden Texte beigefügt werden.

Die in den Tabellen aufgeführten Grössen beziehen sich sämtlich auf die Dispersionsformel (1), die ja für den Fall einer einzelnen Linie lautet:

$$n^2 - 1 = \frac{N f_k e^2}{\pi m} \frac{1}{\nu_k^2 - \nu^2 + i \nu_k' \nu}$$

Speziell ist auch hervorzuheben, dass die Halbwertsbreite der Linien in Schw./sec. und nicht wie in den meisten der besprochenen Arbeiten in Kreisfrequenzen oder irgend welchen anderen Einheiten angegeben sind.

Tabelle 1 enthält eine Zusammenstellung über solche Beobachtungen über Dispersion und Magnetorotation an Na, bei welchen im Allgemeinen dem ersten Dublett der Hauptserie die grösste Aufmerksamkeit zugewendet wurde. Dabei findet sich in der dritten Kolonne eine Angabe über den Bereich, auf den die Messungen Bezug haben. Für die Dispersionsmessungen sind dies die Extremwellenlängen, für die der Brechungsindex noch gemessen wurde, für die Magnetorotation ist es entsprechend ein Winkelbereich in Graden.

Tabelle 2 gibt eine ähnliche Uebersicht über andere Metalle. Im Texte finden sich gelegentlich Angaben darüber,

Tabelle 1. (Text S. 17).

	Methode	Bereich	Nf	$\frac{f_{1s-np_1}}{f_{1s-np_2}}$	$f_{D_1+D_2}$	ν'		
$Na D_1; D_2$	Magneto-rotation	45—270°		2,0			Flamme	Becquerel 1898
$Na D_1; D_2$	Dispersion prismat.			2,0			Flamme	Becquerel 1898/99
$Na D_1; D_2$	Dispersion Prisma, In- terfermtr.	2260—7500 Å. E.	$3,6 \cdot 10^{17}$		0,82		Nicht leucht. Dampf	Wood 1903
5896 Na 5890	Magneto-rotation		$7 \cdot 10^{13}$	1,7		$2 \cdot 10^{10}$	Flamme	Hallo 1905
$Na D_1; D_2$	Magneto-rotation	90—1450°		2,06—2,14 (2,06—2,3)			n. lcht. Dampf	Wood 1905
Na 5896 5890 3303 3302	Magneto-rotation	40—130 40—130 40 40	$4,7 \cdot 10^{13}$ $9,5 \cdot 10^{13}$ $4,7 \cdot 10^{13}$ $5,7 \cdot 10^{13}$	2,0 1,2		$1,6 \cdot 10^{10}$ $1,3 \cdot 10^{10}$ $1,3 \cdot 10^{10}$ $1,4 \cdot 10^{10}$	Flamme	Geiger 1907

Na 5896 5890	Dispersion Interfmtr.	5693—5870 5912—6145 Å E.	$2,3 \cdot 10^{14}$ $3 \cdot 10^{14}$	1,3	(0,15)		n. lcht. Dampf	Loria 1908	7
Na 5896	Magneto- rotation		$2,0 \cdot 10^{14}$			$6,4 \cdot 10^{10}$	Flamme	Iwanow 1912	8
Na 5896 5890	Magneto- rotation	Zwischen d. Zeeman Komponen- ten	$3,2 \cdot 10^{13}$ $9,2 \cdot 10^{13}$	2,24—2,8		$0,2 \cdot 10^{10}$	Flamme	Hansen 1914	9
Na 5896 5890	Magneto- rotation	20—170° 20—170°	$3,8 \cdot 10^{13}$ $8,1 \cdot 10^{13}$	$2,06 \pm 0,13$			Flamme	Senfleben 1915	10
Na 5896 5890	Dispersion Interfmtr.		10^{15}	$1,98 \pm 0,02$			Bogen	Roschdest- wensky	11
Na 5896 5890	Dispersion Interfero- meter	5700 bis 6080 Å. E.	$0,68 \cdot 10^{14}$ $1,36 \cdot 10^{14}$	2,0		4 bis 15 mal 10^7	n. lcht. Dampf	Roschdest- wensky 1912	12
Na 5896 5890	Magneto- rotation	10—360° 10—360°	$4,04 \cdot 10^{14}$ $7,73 \cdot 10^{14}$	$2,03 \pm 0,09$	$1,0$ $\pm 0,03$	ca. $2 \cdot 10^6$	n. lcht. Dampf	Minkowski 1921	13

Tabelle 2.
Dispersion und Magnetrotation bei *Li*, *K* und *H*.

	Methode	Bereich	Nf	$\frac{f_{1s-np_1}}{f_{1s-np_2}}$	ν'		
<i>Li</i> 6708	Magneto-rotation	20—40°	26 · 10 ¹³		0,17 · 10 ¹⁰	Flamme	Geiger 1907
<i>Li</i> 6708	Magneto-rotation	Zwischen Zeeman- komp.	(1,5-9) 10 ¹²			Flamme	Hansen 1914
<i>K</i> 7702	Magneto-rotation	50—110°	42 · 10 ¹³	} 2,3	1,1 · 10 ¹⁰ 0,8 · 10 ¹⁰ 2,6 · 10 ¹⁰ 2,0 · 10 ¹⁰	Flamme	Geiger 1907
7669		50—110°	95 · 10 ¹³				
4047		11—31°	1,6 · 10 ¹³	} 1,5			
4044		11—31°	2,4 · 10 ¹³				
<i>H</i> 6563 4861	Dispersion und Magnetrot.	30—120°	2 · 4 · 10 ¹²		ca. 10 ¹¹	Geissler- röhren	Ladenburg 1908—12

nach welcher der drei vorhandenen Methoden die Messungen der Magnetorotation jeweils ausgeführt wurden. Diese Methoden finden sich im Zusammenhang beschrieben bei H. SENFTLEBEN¹. Für unsere eigenen Messungen wurde nur die Methode der Savart'schen Platte (Abschnitt 3) benützt und deshalb sollen die anderen Methoden hier nicht explizite besprochen werden.

Tabelle 3 enthält eine Zusammenstellung über Messungen, bei welchen die Absorptionslinien von Metaldämpfen durch Zusatz von fremden Gasen verbreitert worden sind, um die Messung des Absorptionskoeffizienten im Gebiete der eigentlichen Spektrallinie zu erleichtern.

In Tabelle 4 sind schliesslich Beobachtungen über die relativen Intensitäten der verschiedenen Glieder der Hauptserien der Alkalien zusammengestellt, wobei unter anderem der Inhalt vorangehender Tabellen, der besseren Uebersichtlichkeit halber, teilweise wiederholt ist.

1. H. BECQUEREL² wiederholt in mehr quantitativer Weise die Versuche von MACALUSO und CORBINO³. Es wird für gleiche Drehwinkel $\frac{\delta_{D_1}}{\delta_{D_2}} = 0,75$ angegeben. Man erhält vermöge dieser Angabe bei Berücksichtigung der anomalen Zeemaneffekte: $\frac{f_{D_2}}{f_{D_1}} = \frac{4}{3} \cdot \frac{4}{3} \cdot \frac{8}{7} = \frac{128}{63} = 2,0$.

2. H. BECQUEREL konstatiert⁴ in einer prismatisch geformten *Na*-Flamme eine Anomalie des Brechungsindex (Ablenkung). Sie lässt sich darstellen durch $n - 1 = \frac{K_1}{\lambda - \lambda_{D_1}} + \frac{K_2}{\lambda - \lambda_{D_2}}$ wobei $\frac{K_2}{K_1} = \frac{14}{7} = 2,0$ ist.

¹ H. SENFTLEBEN, Ann. d. Phys. 47, 949, 1915.

² H. BECQUEREL, C.r. 127, 847, 1898.

³ MACALUSO u. CORBINO, C.r. 127, 548, 1898.

⁴ H. BECQUEREL, C.r. 127, 899, 1898; 128, 145, 1899.

Tabelle 3.
Absorption an druckverbreiterten Linien.

	P	N	Nf	f	ν'	κ_{\max}	t	
Na 5896 5890	1733 mm	$6,7 \cdot 10^{11}$	$3,04 \cdot 10^{11}$	0,45	$0,57 \cdot 10^{11}$	$2,09 \cdot 10^{-7}$	174°,3	Füchtbauer und Schell 1913
	1733 mm	$6,7 \cdot 10^{11}$	$6,15 \cdot 10^{11}$	0,90	$0,52 \cdot 10^{11}$	$4,24 \cdot 10^{-7}$	174°,3	
Cs 4555 4593	2360 mm	$8,5 \cdot 10^{13}$	$12,1 \cdot 10^{11}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$6,4 \cdot 10^{10}$	$2,14 \cdot 10^{-7}$	122°,2	Füchtbauer und Hofmann 1913
	1600 mm						148°,9	
	2360 mm						129°,76	
	1600 mm	$6,4 \cdot 10^{10}$	129°,76					
	1600 mm	$8,5 \cdot 10^{13}$	$4,03 \cdot 10^{11}$	$0,48 \cdot 10^{-2}$	$6,23 \cdot 10^{10}$	$3,90 \cdot 10^{-7}$	148°,9	
1600 mm	$4,38 \cdot 10^{15}$	$6,9 \cdot 10^{12}$ ($9,9 \cdot 10^{12}$)	$2,26 \cdot 10^{-3}$ ($1,55 \cdot 10^{-3}$)	$5,8 \cdot 10^{10}$ ($6,1 \cdot 10^{10}$)	$2,25 \cdot 10^{-7}$ $2,72 \cdot 10^{-7}$	144°,86		
2370 mm						129°,6		
2370 mm						144°,86		
3877	30 Atm.				$13,4 \cdot 10^{11}$	$3,74 \cdot 10^{-7}$	233°,25	

3612		$0,098 \cdot 10^{16}$	$6,0 \cdot 10^{11}$	$6,1 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{11}$	$0,799 \cdot 10^{-7}$	190°,9	Füchtbauer und Bartels 1921	17
3612		$0,14 \cdot 10^{16}$	$8,8 \cdot 10^{11}$	$6,3 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{11}$	$1,165 \cdot 10^{-7}$	199°,2		
3617	4 Atm.	$0,14 \cdot 10^{16}$	$1,7 \cdot 10^{11}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{11}$	$0,233 \cdot 10^{-7}$	199°,2		
3612		$0,17 \cdot 10^{16}$	$10,9 \cdot 10^{11}$	$6,4 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{11}$	$1,460 \cdot 10^{-7}$	204°,7		
3617		$0,17 \cdot 10^{16}$	$2,05 \cdot 10^{11}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{11}$	$0,274 \cdot 10^{-7}$	204°,7		
3612		$0,405 \cdot 10^{16}$	$2,7 \cdot 10^{12}$	$6,7 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{11}$	$3,638 \cdot 10^{-7}$	232°,3		
<i>Hg</i> 2537	z. B. 25 Atm.	$1,06 \cdot 10^{14}$	$1,76 \cdot 10^{12}$	$1,66 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{11}$	$1,75 \cdot 10^{-7}$		Füchtbauer und Joos 1920	18
2537	z. B. 50 Atm.			$2,2 \cdot 10^{-2}$	$3,94 \cdot 10^{11}$	$2,84 \cdot 10^{-7}$	37°,5	Füchtbauer und Joos 1922	19
2537				$2,86 \cdot 10^{-2}$				Füchtbauer, Joos und Dinckel- acker 1923	19

P ist der Druck des verbreiternden Gases.

N ist die Zahl von absorbierenden Atomen pro cem.

ν' ist die Halbwertsbreite in Schw/sec.

α_{\max} ist der Maximalwert des Absorptionsindex (Formel 2 a bis 2 d S. 8).

Tabelle 4.
Relative Intensitäten in den Hauptserien der
Alkalien.

λ	$f_{\text{rel. nach Bevan}}^{20}$ 1910/11	$f_{\text{rel. nach Trumphy}}^{21}$ 1925	$f_{\text{rel. nach Harrison}}^{22}$ 1925	λ	$f_{\text{rel. nach Bevan}}^{20}$ 1910/11
Na 5896 } 5890 }	16'300—11'200			Rb 7800	19'700
				7948	6'500
3303 } 3302 }	200—203		73,5	4202	191
				4216	64
2853	35	35	35	3587	35
				3592	11,5
2680		17,9	22,5	3349	12,1
				3351	4,0
2594		11,1	16,3	3228	10,7
				3229	3,5
2544		7,13	12,4	3159	6,8
				3158	2,3
2512		4,74	10,10		
2491		3,41	8,77		
2475		2,54	7,24		
2464		2,07	6,32		
2456		1,67	5,57		
2449		1,43	4,94		
2444			4,37		
2440			3,94		
2437			3,52		
2434			3,14		

Tabelle 4 (Forts.)

λ	$f_{\text{rel.}}$ nach Geiger ⁶ 1907	$f_{\text{rel.}}$ nach Bevan ²⁰ 1910/11	λ	$f_{\text{rel.}}$ nach Füchtbauer ^{16,17} 1921—23	$f_{\text{rel.}}$ nach Roschdestwensky ²³
K 7699 } 7665 }	5'000	72000—18'000	Cs 8528 } 8950 }		13'000
4048 } 4044 }	250	171—355	4555 } 4593 }	210	210
3447		35	3877 } 3889 }	35	35
3217		10	3612 } 3617 }	10	

In den senkrechten Kolonnen sind die von den verschiedenen Autoren gefundenen relativen f -Werte eingetragen. Die Proportionalitätskonstanten sind dabei so gewählt worden, dass die Masszahl für das dritte Glied der Hauptserie bei jedem der 4 Alkali-metalle und bei jeder Kolonne immer den selben Wert erhält.

3. WOOD¹ weist die anomale Dispersion in unhomogenem Na -Dampf dadurch nach, dass ein Lichtstrahl, ähnlich wie in einem Prisma, je nach seiner Wellenlänge in verschiedenem Masse und in verschiedenem Sinne abgelenkt wird. Das Prinzip ist also das selbe wie bei BECQUEREL (Nr. 2). Die Anomalie des Brechungsindex ist in der Nähe der D -Linien sehr viel grösser als in der Nähe des folgenden Gliedes der Hauptserie des Na ($\lambda = 3303\text{\AA}$) und wird bei $\lambda = 2852$ sogar ganz minimal. In einem auf $644^\circ C$. gehaltenen Rohr wird sodann der Brechungsindex interferometrisch gemessen. Er lässt sich in nicht allzu grosser

¹ R. W. WOOD, Phil. Mag. 8, 293, 1904. Vgl. auch schon Phil. Mag. 1, 551, 1901 und 3, 128, 1902.

Nähe der D -Linien¹ darstellen durch: $n = 1 + \frac{5,5 \cdot 10^{-5} \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2}$.
Dieser Formel entsprechend ist der Wert von Nf in der Tabelle eingetragen. Der Wert von N ist nach einer von R. LADENBURG¹ und R. MINKOWSKI abgeleiteten Dampfdruckformel berechnet.

4. HALLO² misst die longitudinale magnetische Doppelbrechung an Na -gefärbten Flammen nach der Methode der gekreuzten Nicols. Er gibt an, dass bei seinen Versuchen im Mittel $(\chi \delta^2)_{D_2} = 1,5 (\chi \delta^2)_{D_1}$ gefunden werde; das in der Tabelle genannte Verhältnis $\frac{f_{D_2}}{f_{D_1}}$ ergibt sich hieraus unter Berücksichtigung der anomalen Zeemaneffekte. Für ν' setze HALLO auf Grund eines willkürlichen Ansatzes ($\nu' = \frac{1}{6}$ der wahrgenommenen Breite) den Wert $1,4 \cdot 10^9$; aus seinen Versuchsdaten und (2a) würde sich $\nu' = 5 \cdot 10^9$ ergeben.

5. Es wird von WOOD³ die anomale magnetische Drehung in nicht leuchtendem Na -Dampf nach der Methode der gekreuzten Nicols gemessen, wobei Drehwinkel bis zu 1440° gemessen werden. Temperatur, Dampfdruck und Stärke des Magnetfeldes werden allerdings nicht gemessen, sodass sich nur das Verhältnis $\frac{f_{D_2}}{f_{D_1}}$ angeben lässt. Dieses lässt sich berechnen, bei der ersten Arbeit aus der Angabe, dass die magnetische Drehung sich darstellen lasse durch $\chi = \frac{a\lambda^2}{(\lambda^2 - \lambda_{D_2}^2)^2} + \frac{b\lambda^2}{(\lambda^2 - \lambda_{D_1}^2)^2}$ wo $\frac{a}{b} = 1,8 - 2,03$ wird, bei der zweiten Arbeit aus der Angabe, dass sich $\frac{a}{b} = 1,81 - 1,88$ ergibt.

6. Bei GEIGER⁴ wird die anomale magnetische Drehung

¹ R. LADENBURG und R. MINKOWSKI, ZS. f. Phys. 6, 153, 1921.

² J. J. HALLO. Arch. Néerl. Ser. II, Bd. 10, 148, 1905; Phys. ZS. 4, 545, 1903.

³ R. W. WOOD, Phil. Mag. 10, 408, 1905; 14, 145, 1907.

⁴ L. GEIGER, Ann. d. Phys. 23, 758, 1907; 24, 597, 1907.

an Flammen gemessen, in welche durch Zerstäubung von Lösung oder Pulver Salze von den zu untersuchenden Stoffen hineingebracht sind. Die Messung erfolgt nach der Methode der Quarzkeile und der gekreuzten Nicols. Die Drehung wird bei konstant gehaltener Feldstärke und Beschaffenheit der Flamme etwa proportional der zugeführten Salzmenge gefunden; ebenso ist die Breite der D -Linien (Umkehr) proportional der Salzkonzentration der Flamme. Die absolute Salzkonzentration in der Flamme lässt sich allerdings nicht angeben, sodass sich über das Verhältnis der Zahl von Na -Atomen und Na -Jonen in der Flamme nichts aussagen lässt. Da die Zeemanaufspaltungen an den von Geiger untersuchten Linien zu jener Zeit noch ungenau gemessen waren, sind in der Tabelle nicht die Geiger'schen Nf -Werte eingetragen, sondern solche, die sich aus den Geiger'schen Versuchsdaten ergeben, wenn der weiteren Berechnung die gegenwärtig als richtig betrachteten Zeemaneffekte zu Grunde gelegt werden. Es ist interessant, darauf hinzuweisen, dass bei Berücksichtigung dieser Korrektur aus den Geiger'schen Messungen z. B. für $\frac{f_{D_2}}{f_{D_1}}$ der als richtig zu betrachtende Wert 2 folgt, während bisher meistens der von Geiger selbst berechnete Wert 2,9 angegeben wurde. Es ist in der Zusammenstellung ferner eine Uebersicht über die aus den Geiger'schen Beobachtungen folgenden Halbwertsbreiten gegeben; diese entsprechen auch wieder nicht den von Geiger selbst gegebenen Halbwertsbreiten, sondern sie sind aus der wahrgenommenen scheinbaren »Breite« berechnet unter der Annahme, dass die Absorption $\frac{J_0 - J}{J_0}$ am »Rande« der Linie 90 % betrug. Die Berechnung erfolgte dann auf Grundlage von Formel 2a, wobei es, wie man sieht, wesentlich ist, dass ausser dem

Absorptionskoeffizienten auch die Nf -Werte für die verschiedenen Linien gleichzeitig gemessen sind. Es ist noch beizufügen, dass das Verhältnis $\frac{f_{1s-2p}}{f_{1s-3p}}$ bei K unter Berücksichtigung der bei den Versuchen an den beiden Dubletts verwendeten relativen Salzkonzentrationen gleich 20 wird.

7. ST. LORIA¹. Es handelt sich um eine Messung der anomalen Dispersion in nicht leuchtendem Na -Dampf (bei 385° C.) in einem Rohr mit kalten Enden, das fortwährend evakuiert wird. Da die Definition der Dampfdichte unter solchen Umständen nicht sehr gut sein wird, ist wohl dem aus dieser Messung folgenden absoluten f -Werte keine sehr grosse Genauigkeit zuzumessen.² Auf Grund der Dampfdruckmessungen von Jewett, die Loria bei seiner Berechnung der f -Werte benützt, erhält er $f_{D_1+D_2} = \frac{1}{80}$. Inzwischen sind genauere Messungen z. B. von Zisch ausgeführt worden und sie gestatten, mit den Dispersionmessungen von R. Minkowski kombiniert, eine genaue Dampfdruckberechnung in grossem Temperaturintervall. Aus einer so gewonnenen Dampfdruckformel³ ergibt sich: $p_{385} = 0,23$ mm; $N = 0,34 \cdot 10^{16}$, sodass $f_{D_1+D_2} = \frac{1}{6,4}$ wird.

8. Bei IWANOW⁴ wird die Absorption der D_1 -Linie in einer mit Salz gefärbten Flamme im Magnetfeld untersucht; es wird hierbei zirkulares Licht verwendet, wobei, in Uebereinstimmung mit der Theorie nur die eine der zirkularen Komponenten des longitudinalen Dubletts absorbiert wird. Bei der Ausphotometrierung der Absorptionskurve wird für ν' ein Wert $6,4 \cdot 10^{10}$ erhalten. Es wird darauf in der selben

¹ ST. LORIA, Ann. d. Phys. 30, 240, 1909.

² D. ROSCHDESTWENSKY, Ann. d. Phys. 39, 307, 1912.

³ R. LADENBURG und R. MINKOWSKI l. c.

⁴ K. IWANOW, Phys. ZS. 13, 1119, 1912.

Flamme durch Messung der magnetischen Drehung der Nf -Wert für D_1 zu $2,0 \cdot 10^{14}$ bestimmt. Bei Verwendung verschiedener Salze in äquivalenten Mengen werden für Nf immer ungefähr die selben Zahlen erhalten. Aus den von Iwanov angegebenen absoluten Salzkonzentrationen sowie dem Gas- und Luftverbrauch lässt sich die Konzentration des Na in in der Flamme zu $N_{Na^+ + Na}$ gleich ca. $3 \cdot 10^{15}$ berechnen. Dabei habe ich (Vgl. H. M. HANSEN Nr. 9) angenommen, dass das ursprüngliche Gemisch von Luft und Gas bei der Verbrennung sich durch Erwärmung und Luftaufnahme von aussen auf das ca. 6-fache seines Volumens bei Zimmertemperatur ausgedehnt habe. Es ergibt sich fast das selbe Resultat, das Hansen erhalten hatte, nämlich $\frac{Nf_{D_1 + D_2}}{N_{Na^+ + Na}} =$ ca. $\frac{1}{6}$.

9. Von HANSEN¹ wird die anomale magnetische Rotationsdispersion sowie die transversale magnetische Doppelbrechung gemessen in Flammen, in welche durch Zerstäuben einer Lösung Salze von $Na(Na_2CO_3)$ bzw. $Li(LiCl)$ eingeführt werden. Die Messung der magnetischen Feldstärke erfolgt durch Beobachtung des Zeemaneffektes in Absorption. Die Feldstärke und die benutzte Auflösung sind dabei so gross, dass die magnetische Drehung (gemessen nach der Keilmethode) bzw. die transversale Doppelbrechung auch zwischen den einzelnen Zeemankomponenten beobachtet werden kann. Werte für die obere Grenze von ν' wurden von Hansen in der Weise gewonnen, dass die Dispersion bis möglichst nahe an die einzelnen Zeemankomponenten hinan gemessen wurde. Aus der Kleinheit der beobachteten Abweichung der Dispersion von der nach

¹ H. M. HANSEN, Ann. d. Phys. 43, 168, 1914, W. VOIGT und H. M. HANSEN, Phys. ZS. 13, 217, 1912.

Formel (5) zu erwartenden kann dann auf die Grösse von ν' geschlossen werden. Die Bestätigung der dispersionstheoretischen Ansätze ist genauer beim Longitudinal- als beim Transversaleffekt. Eine noch vorläufigere Bestätigung der Voigt'schen Theorie der transversalen magnetischen Doppelbrechung ist gegeben von A. COTTON¹, von VOIGT und WIECHERT², und bei GEEST³. An den von Hansen für das Verhältnis $\frac{f_{D_2}}{f_{D_1}}$ angegebenen Werten war auf Grund der jetzt etwas besser bekannten Verhältnisse beim anomalen Zeemaneffekt der Linie D_2 eine kleine Korrektur anzu bringen, die auch hier bewirkt, dass der genannte Verhältniswert näher an den heute als richtig erkannten Wert 2 herankommt.

In Uebereinstimmung mit Geiger, Iwanow und Senftleben wird Nf immer proportional dem Salzgehalt der Flamme gefunden, wobei der letztere im Verhältnis von 1 : 50 variiert wird. In der Tabelle konnte natürlich nur ein beispielsweiser Wert angegeben werden.

Von Hansen ist aber ausserdem die verdampfte Salzmenge, der Gas- und Luftverbrauch und das Flammenvolumen unter Berücksichtigung der beim Verbrennen erfolgenden Volumdilatation sorgfältig bestimmt worden. Wenn man diese Angaben mit den für die selbe Flamme gefundenen Werten von Nf vergleicht, und für f_{D_2} die später z. B. von R. Minkowski genau bestimmten Werte benutzt, so ergibt sich, dass im Falle der mit Na -Salz gefärbten Flamme etwa $\frac{1}{4}$ des Natriums in Form von Na -Atomen im Normalzustande zugegen ist. Im Falle des Li wird dieser Verhältniswert ungefähr $\frac{1}{12}$.

¹ A. COTTON, C.R. 127, 953, 1898.

² VOIGT und WIECHERT, Wied. Ann. 67, 359, 1899.

³ J. GEEST, Phys. ZS. 6, 166, 1905.

10. H. SENFTLEBEN¹. Die drei Methoden für die Messung der Drehung der Polarisationssebene: Gekreuzte Nicols, Quarzkeile, Savart'sche Platte werden mit einander verglichen; der letzten Methode wird schliesslich der Vorzug gegeben, indem sie sich als am meisten unabhängig vom Auflösungsvermögen der Spektralapparate und von der Spaltbreite erweist. Die Messungen beziehen sich auf mit Salz (Na_2CO_3) gefärbte Flammen. Ausser Nf wird die Flammentemperatur (z. B. 2000 abs.) gemessen. Nf wächst proportional dem Salzgehalte der Flammen und variiert um 25 %, wenn bei gleichem Salzgehalt die Temperatur der Flamme um 30° C. geändert wird. Die Flammenhelligkeit wächst dagegen mit grosser Genauigkeit proportional \sqrt{Nf} . Die letztere Gesetzmässigkeit war bereits von GUY² aufgefunden worden. Die hiermit im Zusammenhang stehende Regelmässigkeit, dass die Helligkeit zweier gleicher in Serie aufgestellter Flammen für nicht allzu kleine Werte von Nf genau $\sqrt{2}$ mal so gross ist wie die Helligkeit der einzelnen Flamme für sich, wird ebenfalls nachgeprüft und bestätigt. Nach R. LADENBURG und F. REICHE³ kann dieses ganze Verhalten theoretisch auf Grund des Verlaufes der Absorption und Emission⁴ gemäss Formel (2a) innerhalb der Linie verstanden werden und ist für jene Form des Verlaufes charakteristisch. Die f -Werte der D -Linien sollten sich also bei nicht zu kleinen Helligkeiten verhalten wie die Quadrate der beobachteten Flammenhelligkeiten. Das

¹ H. SENFTLEBEN, Ann. d. Phys. 47, 949, 1915.

² GUY, Ann. de chim. et de phys. 18, 70, 1890.

³ R. LADENBURG und F. REICHE, Ann. d. Phys. 42, 181, 1913.

⁴ Die Gültigkeit von (2a) auch für die Emission würde, wie Ladenburg und Reiche hervorheben, gewährleistet sein, wenn die salzgefärbten Flammen sich wie Temperaturstrahler verhalten, eine Annahme, die nach Untersuchungen von H. KOHN, Ann. d. Phys. 44, 749, 1914 gerechtfertigt sein dürfte.

auf Grund der Versuche in dieser Weise berechnete Verhältnis $\frac{f_{D_2}}{f_{D_1}}$ wird, wie schon Guy angab, und wie durch die Messungen von Senffleben bestätigt wird, genau gleich zwei. BROTHERUS¹ fand das Helligkeitsverhältnis gleich etwa 1,36, woraus sich $\frac{f_{D_2}}{f_{D_1}} = 1,85$ ergeben würde. Diese Uebereinstimmung mit dem Werte, der sich aus den Dispersionsmessungen ergibt, ist so gut, dass man in diesen Versuchen eine gute Bestätigung der Ladenburg—Reiche'schen Theorie und deren Voraussetzungen sehen möchte. Zu erwähnen ist allerdings, dass für die violetten *Rb*-Linien nach Guy ein Intensitätsverhältnis 3 : 1 (statt 2 : 1) gefunden wird.

11. D. ROSCHDESTWENSKY². Es werden Dispersionsmessungen beschrieben (Interferometer), bei denen die anomale Dispersion in der Nähe der *D*-Linien in einem durch *NaCl* gefärbten Vakuum-Kohlebogen bestimmt wird. Nf_{D_2} wird zwischen 0,9 und $2,1 \cdot 10^{15}$ variiert. Dabei wird $\frac{f_{D_2}}{f_{D_1}}$ gleich $1,98 \pm 0,02$ konstant gefunden.

12. D. ROSCHDESTWENSKY³. Durch Dispersionsmessungen im nicht leuchtendem Dampf in einem Quarzrohr mit kalt gehaltenen Enden wird $\frac{f_{D_2}}{f_{D_1}}$ bestimmt. Bei 50-facher Vergrößerung der Dampfdichte ändert sich der gefundene Verhältniswert von 1,98 nicht oder um weniger als 10 %. Auf eine absolute Bestimmung der *f*-Werte, d. h. auf eine Ermittlung des Dampfdrucks wird verzichtet. Der in der Tabelle eingetragene Wert $Nf_{D_2} = 1,36 \cdot 10^{14}$ ist aus der An-

¹ H. BROTHERUS, Ann. d. Phys. 38, 397, 1912.

² D. ROSCHDESTWENSKY, Transactions of the opt. Inst. Petrograd. Nach Versuchen von W. J. TOUROWEROFF.

³ D. ROSCHDESTWENSKY, Ann. d. Phys. 39, 307, 1912.

gabe von Roschdestwensky berechnet, dass bei maximaler Dampfdichte die Grösse a_1 in der den Brechungsindex wiedergebenden Formel: $n = 1 + \frac{a_1 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_{D_2}^2} + \frac{a_2 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_{D_1}^2}$ den Wert $2,11 \cdot 10^{18}$ gehabt habe. Aus der wahrgenommenen Breite der Linien in Absorption berechnet Roschdestwensky einen wahrscheinlichen Wert für die Halbwertsbreite der D -Linien; umgerechnet auf Frequenzen werden seine Zahlen: $\nu' = 4$ bis $15 \cdot 10^7$ Schw/sec.

13. R. MINKOWSKI¹. Die Magnetorotation in nicht leuchtendem Na -Dampf wird von 235 bis 420°C . quantitativ verfolgt. Der absolute Betrag der f -Werte wird aus diesen Messungen mit Hilfe von genauen Dampfdruckmessungen von Zisch (umfassend das Temperaturintervall 473 — 565°C .) gefunden. Aus der scheinbaren Breite der Linien in Absorption wird auf die Grösse der Halbwertsbreite geschlossen, wobei eine Beziehung, wie sie durch (2a) gegeben ist, zu Grunde gelegt wird. So ist ν' für die Linie D_2 bei $346,5^\circ \text{C}$. etwa $2 \cdot 10^6$ Schw/sec. Dabei ist $p = 0,0743$ mm, $N = 11,6 \cdot 10^{14}$.

14. R. LADENBURG². Eine Reihe von Beobachtungen werden an leuchtendem Wasserstoff angestellt, indem zwei Geissleröhren in Serie in den Sekundärkreis eines Induktatoriums geschaltet werden. Das erste der beiden Rohre, mit höherem Drucke gefüllt und mit engerem Durchmesser, liefert in der Regel den kontinuierlichen Hintergrund, während am zweiten Rohre ($p = 1$ — 12 mm Wasserstoff)

¹ R. MINKOWSKI, Ann. d. Phys. 66, 206, 1921 und R. LADENBURG und R. MINKOWSKI, ZS. f. Phys. 6, 153, 1921.

² R. LADENBURG und St. LORIA, Phys. ZS. 9, 875, 1908; Verh. d. deutschen phys. Ges. 10, 858, 1908.

R. LADENBURG, Phys. ZS. 10, 497, 1909; 12, 5, 1911; 12, 9, 1911. Verh. d. deutschen phys. Ges. 10, 550, 1908; 12, 54, 1910; 12, 549, 1911. Ann. d. Phys. 38, 249, 1912.

die Erscheinungen der Dispersion, Magnetorotation und Absorption an den Balmerlinien des H -Atoms verfolgt werden. Die Frequenz der Schwingungen im Stromkreise wurde etwa zwischen 10^5 und 10^6 Schw/sec variiert.

Es war vielleicht für das Zustandekommen der von Ladenburg und seinem Mitarbeiter unter den beschriebenen Umständen wahrgenommenen positiven Absorption und Dispersion wesentlich, dass der eine der beiden Zustände 2,1 und 2,2, die den Grundzustand für die in Betracht gezogenen Linien H_α , H_β und H_γ darstellen, metastabil ist, d. h. nicht spontan unter Emission nach dem Normalzustande des Wasserstoffatoms übergehen kann. Denn wenn dem Zustand $n = 2$ eine kleinere Lebensdauer zukäme wie den Zuständen $n = 3, 4$ und 5 , so könnte man kaum eine Selbstumkehr der H -Linien erwarten und sollte vielleicht sogar eine negative Dispersion in der Nähe der Balmerlinien beobachten. Mit der erwähnten Metastabilität des 2,1-Zustandes mag es wohl auch zusammenhängen, dass die Breite der Balmerlinien in Absorption viel schmaler gefunden wird als die Breite der selben Linien in dem selben Rohre in Emission. Denn diese Metastabilität der absorbierenden Atome wird es mit sich bringen, dass diese letzteren sehr wohl eine tiefere »Temperatur« besitzen können als die durch energische Stöße in die höheren Zustände versetzten emittierenden Atome.

Der Wert von Nf_{H_α} ist sowohl nach der Methode der Drehung der Polarisationssebene (Savart'sche Platte) wie interferometrisch aus dem Brechungsindex gefunden worden, der Wert Nf_{H_β} nur aus dem Brechungsindex. An H_γ wurde nur noch Absorption aber keine Dispersion mehr wahrgenommen. Es wird gezeigt, dass Nf_{H_α} proportional der Stromamplitude anwächst und dass es auch bei konstanter

Stromamplitude bei steigendem Wasserstoffdrucke zunimmt, doch weniger schnell wie proportional diesem Drucke. Von den Angaben über Linienbreite und Absorption ist zu erwähnen, dass sich für den Extinktionskoeffizienten Werte ergeben, die, so gut man auf Grund von nur okularen Beobachtungen es erwarten kann, mit denen übereinstimmen, die nach der Dispersionstheorie auf Grund der beobachteten Werte von $Nf_{H\alpha}$ bei Berücksichtigung der Stossdämpfung zu erwarten sind. Im Weiteren ist noch beizufügen, dass mehr qualitative Versuche an leuchtendem Wasserstoff schon vor den eben besprochenen Ladenburg'schen Versuchen von PFLÜGER¹ und von WOOD² beschrieben wurden.

15. FÜCHTBAUER und SCHELL.³ N war von Füchtbauer und Schell aus einer Arbeit über die Dampfdrucke der Alkalien von KRÖNER⁴ entnommen und zu $2,2 \cdot 10^{12}$ angegeben. Der in der Tabelle angegebene Wert von N ist aus der schon mehrmals erwähnten Ladenburg-Minkowski'schen Formel erhalten, und dieser Wert ist auch für die Bestimmung von f_{D_1} bzw. f_{D_2} verwendet worden. Bei Verwendung des genannten von Füchtbauer und Schell selbst angegebenen Wertes für N würde $f_{D_1+D_2} = \frac{1}{3,6}$ erhalten.

16. FÜCHTBAUER und HOFMANN.⁵ α_{\max} wird dem N_2 -Drucke umgekehrt proportional, ν' dagegen dem Drucke proportional und für die beiden Linien eines Dubletts von gleicher Grösse gefunden. Da demnach das Produkt $\alpha_{\max} \nu'$

¹ A. PFLÜGER, Ann. d. Phys. 24, 515, 1907.

² R. W. WOOD, Phys. ZS. 7, 926, 1906.

³ CH. FÜCHTBAUER und C. SCHELL, Phys. ZS. 14, 1164, 1913. Verh. d. deutschen phys. Ges. 15, 974, 1913.

⁴ KRÖNER, Ann. d. Phys. 40, 438, 1913.

⁵ CH. FÜCHTBAUER und W. HOFMANN, Phys. ZS. 14, 1168, 1913. Ann. d. Phys. 43, 96, 1914. Verh. d. deutschen phys. Ges. 15, 982, 1913.

konstant bleibt, so wird nach (2b) geschlossen, dass die Gesamtabsorption unabhängig vom fremden Gase sei. In einer späteren Arbeit wird allerdings darauf hingewiesen,¹ dass $\int z d\nu$ und $\frac{\pi}{2} z_{\max} \nu'$, die nach (2d) einander gleich sein sollten, mitunter um Beträge von bis zu 30 % von einander verschieden seien. In solchem Falle (es handelt sich hier um die Linie 3877) sind in der Tabelle zwei Werte für Nf und für f angegeben, wobei der offenbar ungenauere Wert, der aus $z_{\max} \nu'$ bestimmt ist, eingeklammert ist. $\frac{f_{4555}}{f_{4593}} = 3$ erhalten FÜCHTBAUER und HOFMANN, indem sie finden, dass bei verschiedenen Drucken und Temperaturen ν' für die beiden Linien immer das selbe ist, während das Verhältnis der z_{\max} gleich 3 wird.

17. H. BARTELS.² Ausser den in der Tabelle ersichtlichen Angaben wird betont, dass $\int z d\nu$ nicht mit $\frac{\pi}{2} z_{\max} \cdot \nu'$ übereinstimme, sondern dass die erste Grösse im Falle der Linie 3612 etwa 1,36, im Falle der Linie 3877 Å etwa 1,38 mal kleiner sei als die zweite. Allen diesen Messungen an Cs dürfte, wie von den Verff. selbst bemerkt wird, eine ziemlich grosse Ungewissheit anhaften, schon wegen der Ansätze für die Dampfdrucke, die aus den Messungen von KRÖNER (l. c.), welche das Gebiet von 250 bis 355° C umfassen, extrapoliert sind.

18. FÜCHTBAUER und JOOS.³ Der Einfluss von CO_2 , N_2 und H_2 auf die Verbreiterung der Hg-Linie 2537 wird durch Absorptionsmessungen festgestellt. z_{\max} wird proportional $\left(\frac{1}{P}\right)^x$ gefunden, wo P den Druck des fremden Gases be-

¹ CH. FÜCHTBAUER, Phys. ZS. 21, 322, 1920.

² FÜCHTBAUER und H. BARTELS, ZS. f. Phys. 4, 337, 1921. H. BARTELS, Ann. d. Phys. 65, 143, 1921.

³ CH. FÜCHTBAUER und G. JOOS, Phys. ZS. 21, 694, 1920.

zeichnet und x gleich 1,0; 0,5 und 0,4 ist für CO_2 , N_2 und H_2 .

19. FÜCHTBAUER, JOOS, DINKELACKER.¹ Die Absorptionsversuche an Hg sind mit vergrößerter Genauigkeit wiederholt. Es wird insbesondere gezeigt, dass der Charakter der Verbreiterung verschieden ist je nach dem Gase (N_2 , CO_2 , H_2 , H_2O , A), welches die Verbreiterung erzeugt. Der Verlauf der Absorption ist also im Allgemeinen etwas verschieden von dem durch (2a) dargestellten Verlaufe. Eine Halbwertsbreite (Unterschied zweier Frequenzen zu beiden Seiten der Linie, für die der Absorptionskoeffizient gleich der Hälfte seines Maximalwertes ist), kann natürlich trotzdem definiert und gemessen werden; sie ist für gleiche Molekülzahlen der verschiedenen verbreiternden Gase von ähnlicher Grösse. Ausser einer Verbreiterung der Linie tritt auch, wiederum je nach der Art des Gases, eine Verschiebung des Absorptionsmaximums nach Rot auf, z. B. um $0,36 \text{ \AA}$ für 50 Atm. N_2 . Ausserdem nimmt die Gesamtaborption, d. h. $\int x d\nu$ bei wachsendem Gesamtdruck und konstant gehaltenem Partialdruck des Hg ab, z. B. um 50 % bei 50 Atm. Stickstoff.

Ueber diesen letzten Punkt möchte eine besondere Bemerkung beigefügt werden; denn welche Theorie man auch für den Ursprung der Eigenfrequenzen der Atome und für die Dispersion und Absorption solcher Atome annehmen möge, so scheint es schwer verständlich zu sein, wie der Betrag der Absorption pro Atom so weit zurückgehen könnte, wenn die Eigenfrequenzen des Atoms doch nur so wenig gestört werden, wie es bei diesen Versuchen von Füchtbauer und seinen Mitarbeitern der Fall war. Es ist vielleicht

¹ CH. FÜCHTBAUER und G. JOOS, Phys. ZS. 23, 73, 1922. CH. FÜCHTBAUER, G. JOOS und O. DINKELACKER, Ann. d. Phys. 71, 204, 1923.

naheliegend, eine Erklärung für das Herabsinken der Absorption darin zu suchen, dass bei den verwendeten hohen Konzentrationen von fremdem Gase der für die *Hg*-Atome verfügbare Raum durch das Eigenvolumen der fremden Moleküle herabgesetzt wird und dass die *Hg*-Atome nur in dem zurückbleibenden Volumen sich entsprechend der Dampfspannung des *Hg* verteilen könnten. Die Herabsetzung der Absorption pro 10 Atm. des fremden Gases betrug für N_2 , O_2 , CO_2 , H_2 und *A* ungefähr 8, 12, 20, 7,5 und 6 %. Wenn man, dem obigen Vorschlage gemäss annehmen würde, dass dieses auf eine entsprechende Herabsetzung des für die *Hg*-Atome verfügbaren Volumens zurückzuführen sei, so ergeben sich für die Wirkungsradien der genannten fünf Stoffe die Werte: 4,1; 4,6; 5,5; 4,0 und $3,7 \cdot 10^{-8}$ cm.¹

20. BEVAN² hat in ähnlicher Weise wie WOOD (vgl. Nr. 3) Versuche angestellt über die Ablenkung von Lichtstrahlen durch unhomogenen, ein Prisma ersetzenden nicht leuchtenden Dampf von Alkalimetallen. Bevan glaubt zu finden, dass die Verhältnisse der *f*-Werte verschiedener Serienglieder stark von der Dampfdichte abhängen. Die eingetragenen Zahlen zeigen die den Angaben von Bevan entsprechenden maximalen Schwankungen.

Ein grosser Teil von den gegebenen Angaben über die aus den Bevan'schen Versuchen zu erschliessenden *f*-Werte

¹ Um einen unverständlichen Effekt von ganz anderer Grössenordnung dürfte es sich handeln, falls eine Beobachtung von R. MINKOWSKI (ZS. f. Phys. 23, 69, 1922) sich bestätigt, wonach ein Zusatz von 50 mm N_2 zu gesättigtem *Na*-Dampf die *f*-Werte bereits um 20 % heruntersetzen würde. Angesichts der Wichtigkeit der Frage müssten allerdings die Experimente wiederholt werden, indem die Fehler für diese Versuche vom Autor selber bereits auf 10 % eingeschätzt wurden.

² BEVAN, Proc. Roy. Soc. 84, 209, 1910; 85, 58, 1911.

ist bereits in einer Zusammenstellung von R. LADENBURG¹ gegeben worden.

21. TRUMPY² hat die Stärke der relativen Absorption in nicht leuchtendem *Na*-Dampfe gemessen. Die in der Tabelle eingetragenen *f*-Werte sind aus den von Trumpy angegebenen relativen Werten der Uebergangswahrscheinlichkeiten B_0^k durch Umrechnung (Formel 7) erhalten worden. Ausser den in der Tabelle wiedergegebenen Zahlen finden sich insbesondere noch Angaben über die Halbwertsbreite ν' der verschiedenen Linien. So ist für die Linie $1s-4p$ ($\lambda = 2853 \text{ \AA}$) $\nu' = 1,56 \cdot 10^{11}$ Schw/sec. Die Breite nimmt dann beim Uebergang zu höheren Seriergliedern erst rasch, dann langsamer ab und hat für $1s-13p$ den Betrag $0,2 \cdot 10^{11}$.

22. HARRISON.³ In ähnlicher Weise wie bei TRUMPY (Nr. 21) werden relative Werte für die Uebergangswahrscheinlichkeiten B_0^k für eine Reihe von Gliedern der Hauptserie des *Na* angegeben. Die Messungen beziehen sich ebenfalls auf nicht leuchtenden *Na*-Dampf. In der Tabelle sind statt der Uebergangswahrscheinlichkeiten die relativen *f*-Werte eingetragen.

23. ROSCHDESTWENSKY. Die in der Tabelle enthaltenen relativen *f*-Werte sind nach einer Angabe von FÜCHTBAUER und Joos (Phys. ZS. 23, 73, 1922) eingetragen. Die originalen Angaben, welche in einer 1915 in russischer Sprache erschienenen Arbeit enthalten sein sollen, waren mir nicht zugänglich.

¹ R. LADENBURG, ZS. f. Phys. 4, 451, 1921.

² TRUMPY, ZS. f. Phys. 34, 717, 1925.

³ G. R. HARRISON, Phys. Rev. 25, 768, 1925

Ein Ueberblick über die verschiedenen Tabellen zeigt, dass es an mannigfaltigen, teilweise widersprechenden Angaben nicht fehlt, dass sich aber trotzdem gewisse allgemeine Regelmässigkeiten herausheben lassen.

Was zunächst die Formel (1), bzw. deren Fortbildungen betrifft, so sind von den verschiedenen Autoren öfters Abweichungen festgestellt und diskutiert worden; diese lagen aber, auch wenn es sich um grosse Beträge handelte, immer nicht allzufern von der jeweils angesetzten Fehlergrenze. Die Dispersionsformel kann darum, alle Messungen zusammengenommen, als mit einer den jeweiligen Versuchsbedingungen entsprechenden Genauigkeit bestätigt betrachtet werden.

Das Verhältnis $\frac{f_{1s-np_1}}{f_{1s-np_2}}$ ist z. B. für die *D*-Linien des *Na* bei den meisten und besten Versuchen gleich 2 gefunden worden.¹ Dieses Resultat ist gegenwärtig als ganz gesichert und als ein Spezialfall der Intensitätsbeziehungen in Multipletts anzusehen. Es hat auch nach eben diesen Intensitätsregeln für alle Dubletts der Hauptserien der Alkalien zu gelten. Aus solchem Grunde haben die Angaben in den Tabellen, welche dieses Verhältnis betreffen, nurmehr insofern unmittelbares Interesse, als sie in gewissem Masse Schlüsse zulassen in Bezug auf die Genauigkeit, welche den verschiedenen Messungen beizulegen ist. Es zeigt sich z. B., dass bei den Geiger'schen Messungen an *K* (Tab. 2) der schwächeren Linie eine relativ zu grosse Intensität zugeteilt wird, während für die Beobachtungen von Füchtbauer an *Cs* (Tab. 3) und von Bevan an *Rb* (Tab. 4) das umgekehrte der Fall ist. Es möchte mit dieser Bemerkung in

¹ Vergl. auch eine Zusammenstellung bei R. LADENBURG, ZS. f. Phys. 4, 469, 1921.

Uebereinstimmung sein, dass bei Bevan und Füchtbauer auch die Intensität der ersten Serienglieder im Verhältnis zur Intensität der folgenden Serienglieder durchwegs zu hoch gefunden wird, wie ein Vergleich (Tab. 4) mit den neueren und genaueren Messungen von Trumpy und Harrison zeigt. Es ist naheliegend, einen systematischen Fehler von der selben Richtung bei den Füchtbauer-Bevan'schen Messungen auch da zu vermuten, wo ein Vergleich mit neueren Messungen sich nicht durchführen lässt, das heisst für das Verhältnis des ersten Gliedes der Hauptserie zum zweiten. Wenn man, diesen Bemerkungen entsprechend annimmt, dass bei Geiger ein Fehler in der umgekehrten Richtung liegen werde wie bei Füchtbauer und Bevan, was bei Vergleich der Zahlen der Tabelle 4 auch unmittelbar einleuchtet, so würde man für das Intensitätsverhältnis der ersten beiden Glieder der Hauptserie von $K \left(\frac{f_{7665}}{f_{4044}} \right)$ einen Wert von etwa 40 als sehr wahrscheinlich zu betrachten haben.¹

Das Problem der Halbwertsbreite ist in manchen von den besprochenen Arbeiten zur Sprache gebracht und auch neuerdings in mehreren theoretischen Arbeiten diskutiert worden.² Aus den Tabellen ist zu sehen, dass alle Versuche an salzgefärbten Flammen ziemlich übereinstimmende Halbwertsbreiten von ungefähr 10^{10} Schw/sec ergeben, während Versuche an reinem Na-Dampf ähnlicher Konzentra-

¹ In einer Note über die Gesamtstärke der von einem Zustande ausgehenden Absorptionslinien (ZS. f. Phys. 33, 408, 1925) war von mir geschätzt worden, dass der f -Wert für das zweite Glied der Hauptserie von Na etwa gleich 0,1 sein würde. Es ist jetzt nach dem eben Ausgeführten wahrscheinlich, dass diese Schätzung erheblich zu hoch genommen ist, was eventuell für die weitere Diskussion über die Summe der f -Werte im Na-Spektrum von Bedeutung sein könnte. (Vgl. R. Minkowski, ZS. f. Phys. 36, 839, 1926).

² L. MENSING, ZS. f. Phys. 34, 611, 1925. HOLTSMARK, ZS. f. Phys. 34, 722, 1925.

tion (vgl. Tab. 1 Nr. 12 und 13) Halbwertsbreiten von 10^6 bis 10^7 ergeben. Durch Zusatz fremder Gase (Tab. 3) lässt sich schliesslich die allergrösste Linienbreite erreichen. *Cs* scheint dabei etwas empfindlicher zu sein als *Hg*. Während für die Linienbreite am reinen Dampfe die Theorie von Mensing und Holtsmark angewendet werden kann, wonach beim Vorhandensein gleich gearteter benachbarter Atome Kopplungserscheinungen infolge der Kommensurabilität der Eigenschwingungen benachbarter Atome und damit Verschiebungen der Absorptionsfrequenzen eintreten, ist diese Erklärung der Linienbreite in Flammen und in Gemischen mit fremden Gasen kaum möglich, wenigstens nicht bei den hier in Frage stehenden Konzentrationen der absorbierenden Atome. Für diese Fälle, insbesondere für die Druckverbreiterung ist dann eine Erklärung der Linienbreite auf Grund der Lorentz'schen Stosstheorie versucht worden, wobei es sich aber ergab, dass die zur Erklärung der Linienbreiten notwendige Stosszahl etwa 10—20 mal grösser wäre als die gaskinetisch zu erwartende. Es ist darauf hingewiesen worden, dass in dieser Vergrösserung des Stossquerschnittes der absorbierenden Atome zum Ausdruck kommt, dass für das spektroskopische Verhalten die Dimensionen des Atoms nicht nur im Grund- sondern auch im Endzustande von bestimmten (oder auch von allen denkbaren) Uebergängen massgebend sein dürften.¹ Es ist auch darauf hinzuweisen, dass ein im Sinne der Lorentz'schen Theorie zu rechnender Stoss nicht eine vorhandene Mitschwingung eines Atoms

¹ Es gehört vielleicht teilweise in diesen Zusammenhang, dass nach Trumpy in reinem *Na*-Dampfe die Halbwertsbreite der höheren Serienglieder kleiner gefunden wird als die der ersten Serienglieder, während bei den Versuchen an druckverbreiterten Linien von Füchtbauer das Umgekehrte der Fall gewesen war. In der Tat wird in verdünntem Dampf der Einfluss der Stösse auf die Lebensdauer der angeregten Atome etwas

vollständig in Wärmebewegung überzuführen braucht, sondern dass für die Berechnung der Linienverbreiterung schon solche Zusammenstöße mitzurechnen sind, bei denen nur die Kohärenz der Mitschwingung des Atoms mit den einfallenden Lichtstrahlen aufgehoben wird; es würden, anders ausgedrückt, schon Stöße mitzurechnen sein, welche eine Depolarisation des Fluoreszenzlichtes bewirken würden und nicht erst solche, welche eine Auslöschung der Fluoreszenz ergäben. Es könnte in diesem Zusammenhange eventuell auch interessant sein, zu untersuchen, inwiefern die von Holtzmark und Mensing in den Vordergrund gestellte Komensurabilität der Eigenschwingungen verschiedener Atome bei Gelegenheit von losen Zusammenstößen Phasenverschiebungen in der Mitschwingung mit dem einfallenden Lichte veranlassen könnte. Solche Effekte müssten ja offenbar vorhanden sein, wenn man den besonders grossen Wirkungsquerschnitt für die Aufhebung der Polarisation des Fluoreszenzlichtes bei der Einwirkung gleichartiger Atome auf einander verstehen will. Es könnte dies eventuell zu einer teilweisen Modifikation der Theorie Anlass geben, welche gewisse wesentliche mit der Lorentz'schen Stosstheorie gemeinsame Züge erhalten würde.

DRITTER ABSCHNITT

Messung der magnetischen Rotationsdispersion in *Tl*-Dampf und *Cd*-Dampf.

Um aus Formel (6) (S. 11) die Grösse f zu berechnen, müssen φ , H , N und δ gemessen werden. Es wird zunächst zurücktreten und es kann dann der bekannte Umstand, dass die natürliche Lebensdauer der angeregten Zustände mit zunehmender Quantenzahl rasch anwächst, in einer zunehmenden Schärfe der höheren Serierglieder zum Ausdrucke kommen.

die allgemeine Versuchsanordnung angegeben und darnach die Bestimmung der einzelnen Grössen etwas genauer besprochen.

a. Versuchsanordnung.

In Fig. 1 ist O die Lichtquelle; es war dies bei einem Teil der Versuche ein kondensierter Funke zwischen Cu - oder Al -Elektroden unter Wasser; bei anderen Versuchen,

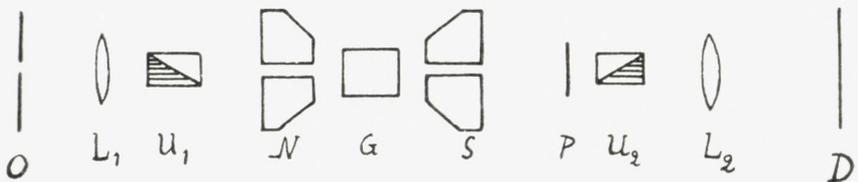


Fig. 1.

namentlich bei der Untersuchung der Cd -Linie bei 2288 \AA wurde ein kondensierter Funke zwischen Cd -Elektroden in Luft benützt; die letztere Lichtquelle schien in diesem Gebiete in Bezug auf die Intensität etwas vorteilhafter als der Unterwasserfunke zu sein.

L_1 ist ein Quarz-Flusspat-Achromat, der das von O erzeugte Licht parallel macht.

U_1 ist ein Rochon-Prisma; es ist in Bezug auf eine feste Trommel drehbar. Der durch U_1 unabgelenkt durchgehende Teil des Lichtes ist linear polarisiert und die Polarisationsrichtung ist durch die Stellung von U_1 bestimmt.

N ist der Nordpol, S der Südpol eines Elektromagneten von Hartmann und Braun. Die Polschuhe sind durchbohrt (lichte Weite 5 mm). Das Licht durchsetzt also das Magnetfeld in Richtung der Kraftlinien.

G ist ein Gefäss, das mit dem Dampfe der zu untersuchenden Substanz gefüllt ist. Seine Konstruktion wird unter Absatz e dieses Abschnittes genauer besprochen.

P ist eine Savart'sche Platte.

U_2 ist ein zweites Rochonprisma. Die beiden Prismen U_1 und U_2 waren bei den ersten Versuchen beide Kalkspatprismen; da indessen Kalkspat unterhalb ca. 2400 Å stark absorbiert, wurden sie später durch Quarzprismen ersetzt; beim Gebrauche der letzteren war darauf zu achten, dass diejenige Prismenhälfte, in welcher das Licht sich in Richtung der optischen Achse fortpflanzt, in den Prismen U_1 und U_2 den Linsen L_1 bzw. L_2 zugewendet war. Im anderen Falle müssen nämlich, wie leicht einzusehen, Störungen davon herrühren, dass parallele Strahlen, die U_1 oder U_2 an verschiedenen Stellen durchsetzen, um verschiedene Winkel gedreht werden, je nach der Länge der Strecke, die der Strahl in Richtung der optischen Achse des Quarzes zu durchlaufen hat.

L_2 ist ein zweiter Quarz-Flusspat-Achromat, der ein Bild der Lichtquelle O auf den Spalt D des Spektrographen entwirft.

b. Messung des Drehwinkels.

Bei Einschaltung einer Savart'schen Platte in den Strahlengang eines polarisierten Lichtbündels besteht das vom Strahlenbündel entworfene Bild aus hellen und dunklen parallelen Streifen, die mit einander vertauscht werden, wenn der Winkel, den die Polarisationsrichtung des Strahles mit einer der Achsenrichtungen der Savart'schen Platte bildet, von $+\epsilon$ zu $-\epsilon$ übergeht, wo mit ϵ ein kleiner Winkel bezeichnet wird. Da nach Formel (6) des vorigen Abschnittes der Drehwinkel φ von δ , d. h. von der Differenz $\nu - \nu_0$ abhängt, so wird, wenn die Frequenzen eines benutzten Lichtstrahlenbündels ursprünglich alle die selbe Polarisationsrichtung besaßen, die Polarisationsrichtung

nach Durchgang durch das im magnetischen Felde befindliche Gas von der Frequenz stetig abhängen. Für nahe beisammen liegende Frequenzen kann dann der Winkel, den die Polarisationsrichtung des Lichtes mit den Achsenrichtungen der Savart'schen Platte bildet, das Vorzeichen wechseln; es findet an der Stelle, wo diese Frequenzen auf der photographischen Platte abgebildet werden, eine plötzliche Vertauschung der hellen und dunklen Streifen statt. Stellt man diese Stelle auf der photographischen Platte fest, und ist χ der Winkel, um den die Polarisationsrichtung des Lichtes vor Durchtritt durch das magnetische Feld gegenüber einer der Achsenrichtungen der Savart'schen Platte in einer der Drehrichtung im Magnetfeld entgegengesetzten Richtung gedreht war, so lässt sich also aussagen, dass das Licht einer bestimmten Frequenz ν eine Drehung um einen bestimmten Winkel χ erfahren habe. Mit $\chi = \varphi \cdot l$ werden wir den Winkel bezeichnen, um den der Lichtstrahl in einer Schicht von der Länge l im Magnetfelde gedreht wurde.

Von der beobachteten Drehung war in allen Fällen der einer magnetischen Rotation in den Fenstern des Quarzapparates entsprechende Betrag abzuziehen. Er wechselte selbstverständlich mit der Wellenlänge des Lichtes und mit der Dicke der verwendeten Quarzscheiben. Er betrug beispielsweise;

für:	3775 Å	6°,8
	3261 Å	10°,4
	2868 Å	14°,0
	2288 Å	24°,8

c. Messung von δ .

Neben dem kontinuierlichen Spektrum, an welchem die eben besprochene Streifenverschiebung eintrat, wurde, ohne

die Platte zu verschieben, durch Beleuchtung geeigneter Stellen des Spaltes das Spektrum eines *Fe*-Bogens oder eines *Fe* bzw. *Fe-Cd*-Funkens entworfen. Die Wellenlängen, bei welchen die Streifenverschiebungen stattfanden, konnten so erstens relativ zu einander, aber auch zweitens absolut (d. h. in Bezug auf das bekannte Vergleichsspektrum) gemessen werden. Diese Messungen wurden nach drei verschiedenen Methoden ausgeführt:

1. Es wurde im Mikroskop mit Fadenkreuz auf eine Sprungstelle eingestellt. Als Sprungstelle wurde dabei die Stelle betrachtet, wo der verschwindende, z. B. obere Streifen, gerade gleiche Intensität besitzt wie der neu entstehende (verschobene) z. B. untere Streifen.

2. Die Sprungstelle wurde auf der Platte durch Ausspannen eines feinen Haares (unter der Lupe) markiert und die so fixierte Lage durch Ausmessen mit dem Mikroskop relativ zu den Eisenlinien festgestellt. Diese Methode wurde bei schwach exponierten Platten (namentlich für die Linie 2768 von *Tl*) verwendet.

3. Die Stelle, wo der verschwindende (obere) und der neu erscheinende (untere) Streifen gleiche Intensität besitzen, wurde durch Photometrieren festgestellt. Fig. 8 S. 63 zeigt das Bild von zwei sich überlagernden Photometerkurven, die nach einander auf dem selben Blatte registriert wurden in der Weise, dass entsprechende Wellenlängen im oberen und unteren Streifen genau senkrecht übereinanderliegenden Punkten der beiden Kurven entsprechen.

d. Messung des Magnetfeldes.

Bei den Versuchen, von denen im Folgenden wesentlich die Rede sein wird, war die Distanz der Magnetpole gleich 49 mm; die Stärke des durch die Magnetwicklung

geschickten Stromes war 10 amp. Für diese Poldistanz und diese Stromstärke wurde nachträglich die Stärke des Magnetfeldes mit Hilfe einer Wismutspirale ausgemessen. In Fig. 2 sind als Abszissen die Abstände von den Polschuhen auf-

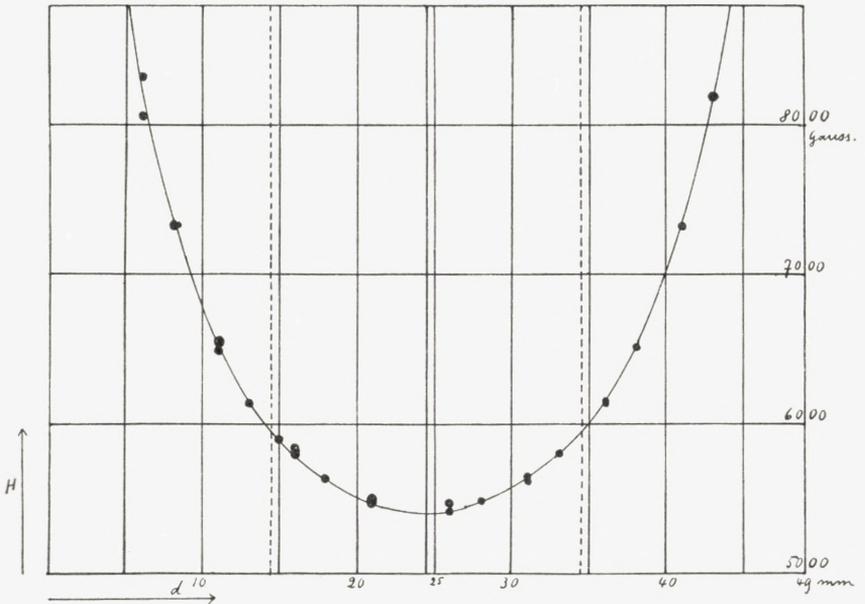


Fig. 2.

getragen, als Ordinaten die entsprechenden Feldstärken in Gauss.

Fig. 3 stellt die magnetischen Feldstärken dar, welche im Abstände von 26 mm vom ersten Polschuh gemessen wurden in Abhängigkeit von der Stromstärke.

Die Länge des Gefäßes G , in welchem der Metalldampf enthalten war, betrug 20 mm; seine Lage im Magnetfelde ist in Fig. 2 eingezeichnet (gestrichelt) unter der Annahme, dass das Gefäß genau in der Mitte zwischen den Polschuhen aufgestellt war; für die mittlere Feldstärke in G ergibt sich dann:

$$H = 5465 \text{ Gauss.}$$

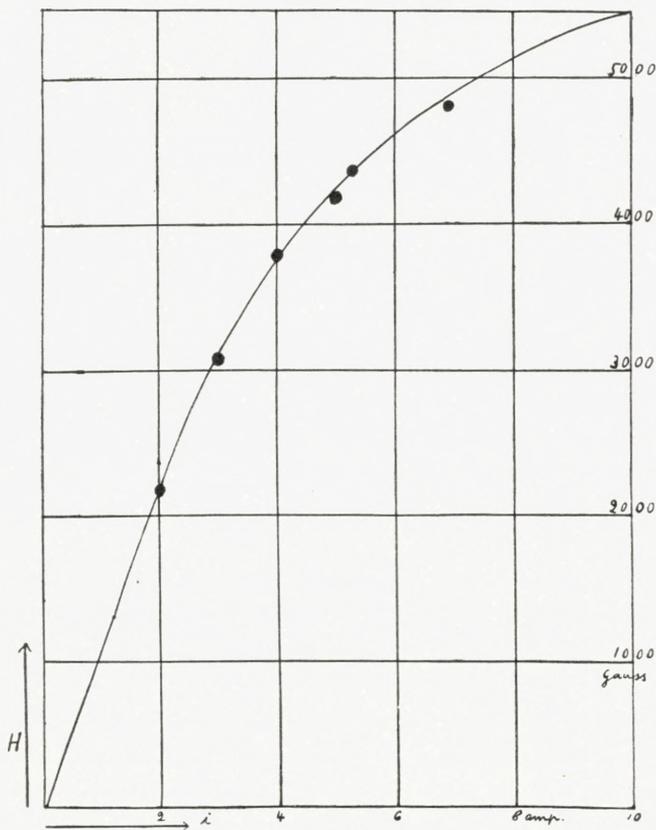


Fig. 3.

Die normale Zeemanaufspaltung wird:

$$\alpha = \pm \frac{e}{m} \frac{H}{4\pi c} = \pm 0,769 \cdot 10^{10} \text{ sec}^{-1}.$$

In ÅE gemessen ergibt sich für die Linie

3776	$\alpha' = 0,037 \text{ ÅE}$
3261	0,027
2768	0,020
2288	0,013

e. Temperatur und Dampfdruck.

Fig. (4) stellt die Anordnung dar, welche zur Erzeugung von Metalldampf verwendet wurde. Das Prinzip dieser Anordnung blieb bei allen Versuchen dasselbe, nur die Qualität der Ausführung hat im Laufe der Versuche eine fortschrei-

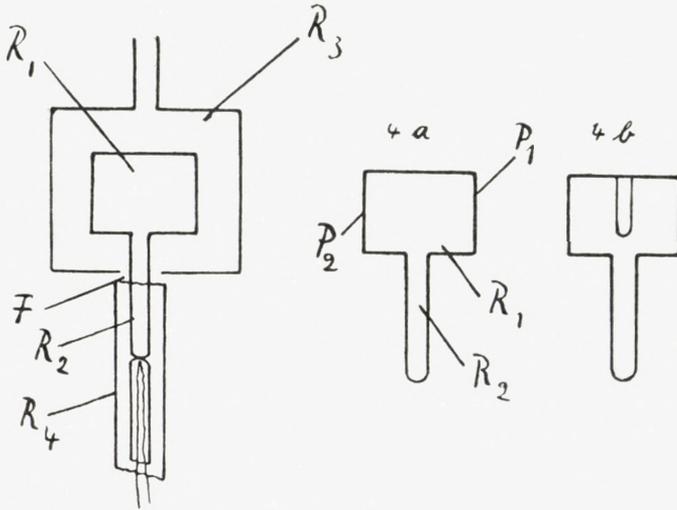


Fig. 4.

tende Verbesserung erfahren. Fig. 4a stellt das eigentliche Gefäß für den Metalldampf dar. Es besteht aus einem zylindrischen Quarzrohr R_1 von 2 cm Länge mit zwei planparallelen aufgeschmolzenen Stirnplatten P_1 und P_2 ; es trägt ein seitliches Ansatzrohr R_2 ; um das Gefäß zu füllen, wurde das Metall im Vakuum in R_2 eindestilliert, indem gleichzeitig R_1 kräftig geglüht wurde, um Spuren von H_2O auszutreiben. R_2 wurde dann im Vakuum abgeschmolzen ($p = \frac{1}{1000}$ mm) und, wenigstens im Falle der Versuche mit Thallium, für kurze Zeit auf ca. $1300^\circ C$ erhitzt, um allerletzte Spuren von H_2O oder O_2 zu entfernen.

R_1 wurde mit einer Heizwicklung versehen und in ein zylindrisches Quarzrohr R_3 von grösserem Durchmesser so

hineingesetzt, dass R_1 mit R_3 konzentrisch war, R_2 aus R_3 durch eine Oeffnung F herausragte. Die Stirnseiten von R_3 wurden mit planparallelen Platten aus geschmolzenem Quarz verschlossen, R_3 mit Heizwicklung versehen und gut wärmeisoliert.

Das Seitenrohr R_2 , in welchem das zu verdampfende Metall enthalten war, wurden ebenfalls erwärmt, indem es in ein Wärmebad R_4 hineingestellt wurde. Schliesslich wurde der Heizstrom in den verschiedenen Teilen des Apparates so reguliert, dass Kondensation von Metall nur in R_2 stattfand. Der Dampf in R_1 war somit leicht überhitzt; seine Dichte entsprach der Temperatur t_{R_1} , sein Druck dagegen war gleich dem Sättigungsdruck, welcher der Temperatur t_{R_2} entspricht, welche letztere wie gesagt immer etwas tiefer als t_{R_1} gehalten wurde.

Es war ursprünglich die Absicht gewesen, nur eine relative Messung der Intensität der beiden Tl -Linien $2p_2 - 2s$ und $2p_2 - 3d_2$ auszuführen und zu diesem Zwecke war es nicht eigentlich notwendig, Temperatur und Dampfdichte im Versuchsgefässe zu kennen; als Wärmebad R_4 wurde dann einfach ein elektrisch geheiztes Kupferrohr von etwa 1,5 mm Wandstärke benutzt. So wurde die Temperatur in R_4 anfangs nur recht annähernd gemessen, um einen Anhaltspunkt für die zu benutzende Heizstromstärke zu haben. Die Messung erfolgte in diesem Falle mit Hilfe eines Chromnickel-Avance-Thermoelements, dessen Lötstelle in der Mitte des Rohres R_4 mit dem Ende von R_2 zur Berührung gebracht wurde. Die Thermokraft war durch Vergleich mit einem $Pt-PtRh$ -Thermoelement geeicht und wurde mit einem Mikrovoltmeter gemessen. Die Genauigkeit dieser Temperaturmessung betrug ungefähr 20°C . Da es sich bei einigen Versuchen mit Tl zeigte, dass infolge der hohen Temperatur

eine statistische Verteilung der Tl -Atome auf die Zustände $2p_2$ und $2p_1$ eintrat, die zu einem messbaren Verhältnis der Anzahl der in diesen beiden Zuständen befindlichen Atome führte, erwies es sich später als wünschenswert, auch die Temperatur in R_1 etwas genauer zu kennen. Es wurde dann ein ähnliches Thermoelement durch ein Seitenrohr von R_3 in den Zwischenraum von R_1 und R_3 eingeführt. Bei noch späteren Versuchen wurde ein kleines Quarzrohr in R_1 eingesetzt in der Weise wie aus Fig. 4b ersichtlich ist und es konnte dann die Temperatur auch im Innern von R_1 mit Hilfe eines Thermoelements gemessen werden. Es zeigte sich aber, dass diese Temperatur innerhalb weniger Grade die selbe war wie die Temperatur zwischen R_1 und R_3 , sodass diese letztere Komplikation des Apparates nicht länger beibehalten zu werden brauchte. Bei den benutzten Stromstärken war die Temperatur in R_1 immer etwa 30° — 40° höher als die Temperatur in R_4 .

Bei einigen genaueren Messungen an Cd , wo auf die Bestimmung der absoluten Beträge der f -Werte besonderes Gewicht gelegt wurde, wurde als Temperaturbad R_4 ein versilberter Kupferzylinder von 4 cm Durchmesser und 12 cm Länge benutzt. Das Seitenrohr R_2 , welches das Cd enthielt, ragte 7 cm von oben, das Thermoelement 6,5 cm von unten in den Kupferblock hinein, sodass die Lötstelle des Thermoelements und das zu verdampfende Metall Seite an Seite im Kupferblock untergebracht waren. Auch wurde die Temperatur in diesem Falle mit Hilfe eines Pt - $PtRh$ -Thermoelements bestimmt, dessen Thermokraft mittels einer Kompensationsvorrichtung gemessen und mit Hilfe der Schmelzpunkte von Blei, Zink und Silber geeicht war. Temperaturschwankungen von $\frac{1}{10}^\circ$ C. konnten genau festgestellt und die Temperatur des Apparates mit dieser Ge-

nauigkeit während der Dauer eines Versuches konstant gehalten werden.

Messungen über den Dampfdruck¹ von Tl sind von v. WARTENBERG und von Gibson ausgeführt worden. Eine auf Grund dieser Messungen ($p_{783^\circ} = 1,3$ mm; $p_{1000^\circ} =$

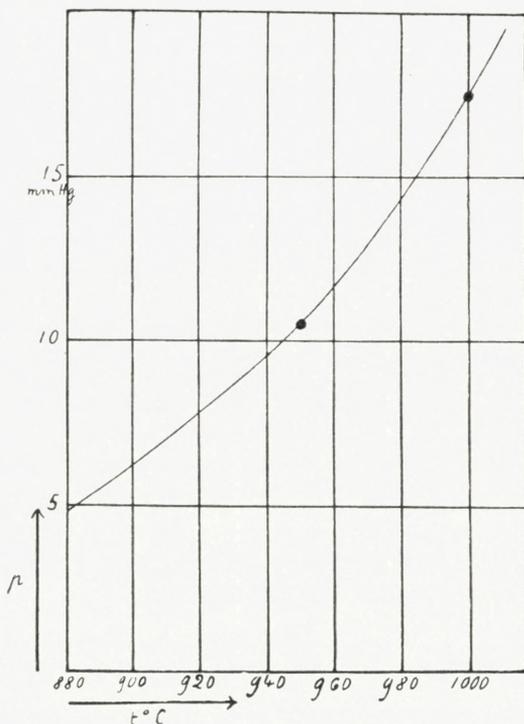


Fig. 5.

17,5 mm) mit Hilfe einer Formel $p = A e^{-\frac{B}{T}}$ interpolierte Dampfdruckkurve ist in Fig. 5 gegeben. Dieser Druck ist als Summe zu betrachten von den Partialdrücken von Tl -Molekülen, Tl -Atomen im Zustande $2p_2$ und Tl -Atomen im Zustande $2p_1$. Wir nehmen an, dass bei den in Betracht

¹ v. WARTENBERG ZS. f. anorg. Chemie 56, 335, 1908 ($t = 637^\circ - 783^\circ$); GIBSON, Diss. Breslau 1911 ($t = 950^\circ - 1273^\circ$); vgl. LANDOLT-BÖRNSTEIN Bd II. S. 1338).

kommenden Temperaturen von ca. 1000° C. der prozentische Gehalt an *Tl*-Molekülen klein sei. Insofern als die im Absorptionsspektrum auftretenden Banden, die von solchen Molekülen herrühren dürften, sehr schwach sind, ist die Richtigkeit dieser Annahme als wahrscheinlich zu betrachten. Da ausserdem das Verhältnis der Anzahl von Atomen im Zustande $2p_1$ zur Anzahl von Atomen im Zustande $2p_2$, die in der Volumeneinheit im Gefäss R_1 vorhanden sind, auf Grund der quantenstatistischen Verteilung sehr klein ist, so werden wir annehmen, dass die Anzahl von Atomen im Zustande $2p_2$ pro Volumeneinheit bestimmt wird durch:

$$N_{2p_2} = \frac{6,06 \cdot 10^{23} \cdot 273 \cdot p}{22,4 \cdot 10^3 \cdot 760 \cdot T_{R_1}}$$

wo p den Dampfdruck in mm *Hg*, T_{R_1} die absolute Temperatur in R_1 bedeutet.

Die Dampfdrucke von *Cd* sind von EGERTON¹ in einem Temperaturintervalle von 198 bis 272° C und von BRAUNE² zwischen 345 und 830° gemessen und durch Formeln dargestellt worden. In dem Zwischengebiet von 270 bis 345° ist eine genaue Angabe des Dampfdruckes sehr schwierig, da die Extrapolation der beiden Dampfdruckformeln z. B. für 300° C. Werte gibt, die sich um 10% von einander unterscheiden. Unsere genaueste Messung an *Cd* bezieht sich auf eine Temperatur von 400° C. und es ist für diesen Fall der von Braune angegebene Wert als der richtige betrachtet worden.

f. Versuche an Thallium.

Der Normalzustand des Thalliums ist nach der Theorie des periodischen Systems ein p -Zustand. Es sollten dem-

¹ EGERTON, Phil. Mag. 33, 33, 1915.

² H. BRAUNE, ZS. anorg. Ch. 111, 109, 1920.

zufolge in Absorption die scharfe und die diffuse Nebenserie auftreten. Diese Erwartung ist auch in letzterer Zeit in mehreren Arbeiten¹ bestätigt worden, die sich mit dem Absorptionsspektrum des Thalliums befassen. Von Grotrian wurde noch insbesondere darauf aufmerksam gemacht, dass bei höheren Temperaturen ausser den Linien, die vom $2p_2$ -Zustande als Grundzustand ausgehen, auch solche Linien in Absorption erscheinen, die vom $2p_1$ -Zustande ausgehen und er hob hervor, dass das Auftreten solcher Linien in qualitativer Uebereinstimmung mit den Aussagen der Quantenstatistik steht. Die folgenden Versuche werden hauptsächlich über die Linien $2p_2 - 2s$ und $2p_2 - 3d_2$ handeln. Ausserdem werden wir uns in einem Abschnitte mit der Stärke, womit die vom Zustande $2p_1$ ausgehenden Linien bei gewissen Temperaturen auftreten, zu befassen haben und im Zusammenhange damit auch mit den Forderungen die man auf Grund der Quantenstatistik an diese Intensität stellen möchte, allerdings ohne dass es im gegenwärtigen Augenblick möglich erschiene, eine vollständig befriedigende Erklärung für die Beobachtungsergebnisse zu geben.

Messungen an den Linien $2p_2 - 2s$ und $2p_2 - 3d_2$.

Es sind im Folgenden die Ergebnisse der Ausmessung einer Versuchsplatte zusammengestellt, bei welcher die Magnetorotation gleichzeitig an den beiden Linien 3775,87 und 2767,97 verfolgt werden konnte. Die erste Linie entspricht einem Uebergange $2p_2 - 2s$ die zweite einem Uebergange $2p_2 - 3d_2$.

Es wurden auf der Platte drei Aufnahmen gemacht, alle

¹ W. GROTRIAN, ZS. f. Phys. 12, 218, 1923. I. A. CAROLL, Proc. Roy. Soc. 103, 334, 1923. NARAYAN, GUNNAYA und RAO, Proc. Roy. Soc. 106, 596, 1924. I. G. FRAYNE und A. W. SMITH, Phys. Rev. 27, 23, 1926.

bei der selben Temperatur $t_{R_2} = 946^\circ \text{C.}$ und mit verschiedenen Expositionszeiten. Die Temperatur in R_1 ist auf etwa 990°C. anzusetzen. Die Spaltbreite beim Spektrographen war 2,5 Hundertstelmmillimeter. Die Stellung der Polarisationsprismen war auch bei allen Aufnahmen die selbe, sodass die Drehwinkel, die den verschiedenen Streifenverschiebungen entsprechen, auch bei allen Aufnahmen die selben sind. Bei Berücksichtigung der magnetischen Drehung im Quarz betragen diese Winkel

	für die	bei der Linie 3776	bei der Linie 2768
erste	Verschiebung	$30^\circ,5$	$22^\circ,8$
zweite	—	$120^\circ,5$	$112^\circ,8$
dritte	—	$210^\circ,5$	$202^\circ,8$
vierte	—	$300^\circ,5$	$292^\circ,8$
fünfte	—	$390^\circ,5$	

Von den genannten drei Aufnahmen eigneten sich für die Ausmessung der Dispersion bei $\lambda = 3776 \text{ \AA}$ alle, für die

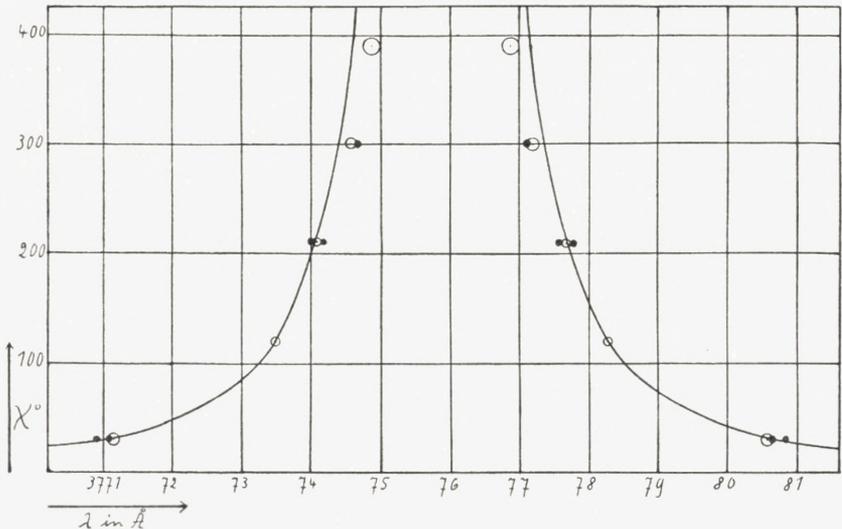


Fig. 6.

Ausmessung bei $\lambda = 2768 \text{ \AA}$ dagegen nur die beiden letzten Aufnahmen.

In der Tabelle 5 sind nun die Messungen zusammengestellt für die Linie 3776 \AA . Bei dieser eignete sich die

Tabelle 5.
Linie $3775,87 \text{ \AA}$ von *TL*.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Drehwinkel	λ_1	λ_2	Mittel	δ in \AA	ε	z_1	z_2	Str. Nr.	Gewicht
30,5	4,94	$\pm 0,24$	2	2	1	ungenau
30,5	4,74	...	1	1	2	ungenau
30,5	3780,31	3770,87	3775,56	4,71	$\pm 0,10$	3	3	3	genau
120,5	2,40	$\pm 0,11$	2	2	1	ungenau
120,5	2,45	...	1	1	2	ungenau
120,5	3778,19	3773,42	3775,81	2,39	$\pm 0,05$	5	5	3	sehr genau
120,5	3778,24	3773,37	3775,81	2,43	$\pm 0,06$	3	3	3	genau
210,5	1,78	$\pm 0,07$	2	2	1	ungenau
„	1,68	...	1	1	2	ungenau
„	3777,68	3774,02	3775,86	1,82	$\pm 0,05$	8	7	3	sehr genau
„	3777,55	3774,02	3775,78	1,92	$\pm 0,7$	3	3	3	nicht genau
300,5	1,41	$\pm 0,15$	2	2	1	ungenau
„	1,31	...	1	1	2	ungenau
„	3777,16	3774,48	3775,82	1,34	$\pm 0,07$	7	7	3	genau
„	3777,17	3774,52	3775,84	1,31	$\pm 0,01$	3	2	3	genau
390,5	3776,83	3774,78	3775,81	1,03	$\pm 0,18$	9	4	3	genau
„	3776,75	3774,82	3775,79	0,98	$\pm 0,1$	3	2	3	genau

Lage des Vergleichspektrums besonders gut dazu, die Stellen, bei welcher die Streifenverschiebungen stattfanden, in \AA -Einheiten zu bestimmen. Es finden sich in der ersten Kolonne die Drehwinkel angegeben, welche den entsprechenden Streifenverschiebungen entsprachen. In der zweiten und dritten Kolonne sind die Wellenlängen λ_1 und λ_2 zu beiden Seiten

der eigentlichen Linie angegeben, bei welchen der Drehwinkel den in der ersten Kolonne angegebenen Betrag besitzt. In der fünften Kolonne ist $\Delta\lambda$ der Abstand der Stelle der Streifenverschiebung von der unverschobenen Linie in \AA angegeben, die sechste Kolonne gibt den grössten Fehler an, welcher bei der entsprechenden Messreihe für die Bestimmung von $\Delta\lambda$ vorgekommen war, auch diese Grösse in \AA . Die 7. und 8. Kolonne geben die Anzahl von Einzelmessungen, die in der betreffenden Messreihe zur Bestimmung von λ_1 und λ_2 vorgenommen wurden. In der neunten Kolonne ist angegeben, an welcher der drei äquivalenten, auf der Platte vorhandenen Aufnahmen die Messung ausgeführt wurde. In der zehnten Kolonne ist schliesslich vermerkt, welches Gewicht den verschiedenen Bestimmungen während der Ausmessung zugeteilt wurde.

Der Verlauf der Drehung ist, so wie er aus dieser Tabelle zu entnehmen ist, in Kurve 6 aufgezeichnet. Die besten der in der Tabelle aufgezeichneten Messungen sind dabei als Kreise eingetragen, deren Radius der den Messungen zugeteilten Genauigkeit entspricht; die übrigen Messungen sind als Punkte eingetragen.

Symmetrie des Effektes.

Wie aus Formel (6), S. 11 hervorgeht, sollte der Verlauf der Drehung symmetrisch zur ungestörten Linie erfolgen, d. h. in gleichen Abständen zu beiden Seiten der Linie sollte der Drehwinkel gleiche Grösse und gleiches Vorzeichen besitzen. Die Mittelwerte der in der Tabelle enthaltenen Grössen λ_1 und λ_2 sollten darum einzeln mit λ_0 , der Wellenlänge der ungestörten Linie zusammenfallen. Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, ist dieses mit grosser Genauigkeit der Fall und zwar ganz besonders genau für diejenigen Messungen,

die bei der Ausmessung der Platte als besonders gut bezeichnet worden sind. Die Abweichung beträgt z. B. für die zweite Streifenverschiebung $0,06 \text{ \AA}$ oder $2,5 \%$; wenn man über die als sehr genau bezeichneten Werte mittelt, so würde man λ_0 bei $3775,825$ ansetzen, also auf der kurzwelligen Seite von $3775,87$. Diese Verschiebung entspricht aber auf der photographischen Platte einer Distanz von nur $0,45$ Hundertstelmillimetern. Man kann also die theoretisch zu erwartende Symmetrie als mit grosser Genauigkeit bestätigt betrachten. Bei einem Teil der später zu besprechenden Versuche wurde darum nur noch die Differenz $\lambda_1 - \lambda_2$ bestimmt, der Einzelbetrag von λ_1 und λ_2 also nicht mehr gemessen.

Abhängigkeit des Drehwinkels χ von der Wellenlänge.

Nach Gleichung (6) sollte in der Nähe der Linie $\varphi \cdot \delta^2$ oder, was auf das selbe hinauskommt $\varphi l \delta^2 = \chi \delta^2$ constant sein. Um diese Beziehung zu prüfen, ist in Kurve 6 eine berechnete Kurve eingezeichnet; sie ist dem der zweiten Streifenverschiebung entsprechenden Werte von χ und δ angepasst. In dem Bereiche von 30 bis 210° schliesst sie sich innerhalb der Fehlergrenzen der Messungen an die beobachtete Kurve an. Bei noch grösseren Drehwinkeln treten Abweichungen ein, die aber auf der photographischen Platte Differenzen von höchstens zwei Hundertstelmillimetern entsprechen, sodass die Realität von wirklichen Abweichungen als unwahrscheinlich betrachtet werden muss. Sie dürften mit der kleinen Dispersion, bzw. mit dem kleinen Abstände aufeinanderfolgender Streifen in Beziehung stehen, vielleicht auch mit dem Zunehmen der Absorption in der Nähe der Linie; die bei Annäherung an die Linie anwachsende Absorption muss nämlich die zunächst der

Linie liegenden Streifen schwächer als die aussenliegenden erscheinen lassen, und wird darum, wenn auf gleiche Dunkelheit der beiden Streifen eingestellt wird, das Messergebnis in der Richtung in welcher die beobachteten Abweichungen liegen, verändern. Abweichungen im genannten Sinne ergaben sich bei der Ausmessung von allen Aufnahmen, wo die Verhältnisse, so wie die besprochenen Verhältnisse bei *Tl* waren, dagegen nicht bei Aufnahmen, wo die Dispersion grösser war. (Vergleiche die Messungen an der Linie 2288 von *Cd*).

Tabelle 6.
Linie 2767,97 Å von *Tl*.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Drehwinkel	λ_1	λ_2	Mittel	δ in Å	ϵ	z_1	z_2	Str. Nr.	Gewicht
22,8	2771,282	2764,398	2767,79	3,531	$\pm 0,35$	10	10	2; 3	genau
„	2771,86	2764,525	2768,19	3,668	$\pm 0,18$	11	8	2; 3	genau
„	2771,132	2; 3	genau
„	(2771,59)	(2764,35)	(2767,97)	3,617	$\pm 0,65$	24	10	3	genau
112,8	2769,609	2766,111	2767,86	1,748	$\pm 0,25$	3	3	2; 3	zieml. genau
„	(2769,52)	(2766,21)	(2767,86)	1,65	...	4	4	2; 3	nicht s. genau
„	2769,371	2765,896	2767,64	1,738	$\pm 0,04$	4	4	2; 3	zieml. genau
„	(2769,62)	(2766,32)	...	1,653	$\pm 0,08$	11	4	3	sehr genau
202,8	2768,880	2766,782	2767,831	1,049	$\pm 0,1$	2	2	2; 3	ungenau
„	2768,831	2766,910	2767,86	0,952	$\pm 0,05$	2	2	2; 3	zieml. genau
„	(2769,12)	(2766,82)	...	1,152	$\pm 0,06$	6	4	3	genau
292,8	(2768,76)	(2767,18)	...	0,79	$\pm 0,05$	4	3	3	zieml. genau

Ein ähnliches Bild wie bei der Linie 3776 ergibt sich für die Linie 2768 von *Tl*. In der Tabelle 6 sind die Messungen für diese Linie zusammengestellt; die Bedeutung der verschiedenen angeführten Beobachtungsgrößen ist die selbe wie in Tabelle 5. Da die Quarzfenster des Apparates im Verlaufe der Versuche angegriffen werden, ist die Platte im

Bereiche dieser, weiter im Ultraviolett liegenden Linie, viel schwächer exponiert als im Bereiche der ersterwähnten Linie und die Ausmessung war etwas schwieriger und weniger genau. Im allgemeinen lassen sich zwar auch aus der

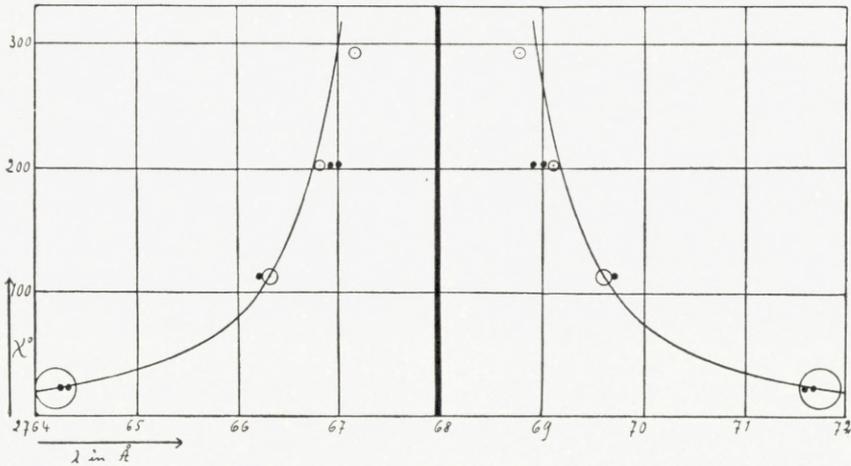


Fig. 7.

Tabelle 6 wieder die selben Schlüsse ziehen wie aus Tabelle 5. Der Drehungsverlauf ist in Kurve 7 graphisch dargestellt und eine theoretische Kurve ist in ähnlicher Weise wie in Kurve 6 unter Zugrundelegung eines beobachteten Punktes gezogen worden. Die Breite des die ungestörte Linie bezeichnenden Striches entspricht der normalen Zeemanaufspaltung.

Die f -Werte für die Linien $2p_2 - 2s$ und $2p_2 - 3d_2$.

Nach den Angaben, die im Vorigen gemacht worden sind, hat man für

$$2p_2 - 2s$$

$$\lambda_0 = 3775,87 \text{ \AA}; \quad t_{R_2} = 946^\circ; \quad t_{R_1} = 990^\circ; \quad p = 10,1 \text{ mm.}$$

$$N = 7,78 \cdot 10^{16} \quad \chi = \varphi \cdot l = 2\varphi = \frac{2\pi}{360} \cdot 120,5$$

$$\delta = 2,39 \cdot \frac{c}{\lambda_0^2} 10^{-8} \quad \text{woraus} \quad f_{2p_2 - 2s} = 0,080$$

für

$$2p_2 - 3d_2$$

$$\lambda_0 = 2767,97 \text{ \AA}; t_{R_2} = 946^\circ; t_{R_1} = 990^\circ; p = 10,1 \text{ mm.}$$

$$N = 7,78 \cdot 10^{16}; \chi = \varphi \cdot l = 2\varphi = \frac{2\pi}{360} \cdot 112,8; H = 5465 \text{ Gauss}$$

$$\delta = 1,65 \cdot \frac{c}{\lambda_0^2} 10^{-8} \quad f_{2p_2 - 3d_2} = 0,20.$$

Für das Verhältnis der f -Werte ergibt sich somit

$$\frac{f_{2p_2 - 2s}}{f_{2p_2 - 3d_2}} = 0,40.$$

Da die beiden Linien gleichzeitig auf der selben Platte aufgenommen worden sind, werden Fehler in der Bestimmung des Magnetfeldes und Ungenauigkeiten bei der Messung der Temperatur und der Ansätze für den Dampfdruck sich bei der Verhältnisbildung wegheben. Die Genauigkeit des Verhältniswertes ist darum einzig bestimmt durch die Genauigkeit, mit der die Ausmessung der Versuchsplatte erfolgt ist und dürfte auf ca. 10% anzusetzen sein.

Was die Absolutbeträge der f -Werte betrifft, so werden sie natürlich durch Fehler in der Messung der Temperatur, die ja für den Dampfdruck bzw. für die Dampfdichte¹ bestimmend ist, sehr stark beeinflusst. Wenn der Fehler der Temperaturbestimmung auf ca. 15° angesetzt wird, so werden die beiden f -Werte um 16% geändert.

Wenn versucht wurde, die Temperatur und damit den Dampfdruck des Tl noch weiter zu steigern, so wurden die

¹ So sind in der eingangs dieser Arbeit erwähnten vorläufigen Mitteilung die Werte $f_{2p_2 - 2s} = 0,096$ und $f_{2p_2 - 3d_2} = 0,24$ angegeben worden, indem damals die Temperatur T_{R_1} viel zu hoch geschätzt wurde. Dies war geschehen auf Grund der sogleich zu besprechenden Beobachtungen an der Linie $2p_1 - 3d_1$. Auf Grund einer wirklichen Messung von T_{R_1} ist dann dieser Irrtum richtig gestellt worden.

Stirnplatten des Quarzgefäßes zu stark angegriffen und undurchsichtig. Immerhin gelang es, in einem Versuche die Temperatur des Bodenkörpers bis auf 960° , die Temperatur in R_1 bis auf ca. 1000° C. zu bringen. Eine Reproduktion des für die Linie 3776 \AA erhaltenen Effektes ist in 6,3-facher Vergrößerung in Tafel (1) enthalten. An der Linie 2768 \AA konnte in diesem letzteren Falle nicht beobachtet werden, da Licht von jener Wellenlänge durch die angegriffenen Quarzfenster schon nicht mehr durchgelassen wurde. Fig. 8. zeigt die bei der Pho-

tometrierung der Linie 3776 erhaltene Kurve (vergleiche S. 40). Im Uebrigen wurde diese Platte mit derselben Genauigkeit wie die erst besprochene Aufnahme ausgemessen. Alle Einzelheiten, wie sie sich bei Be-

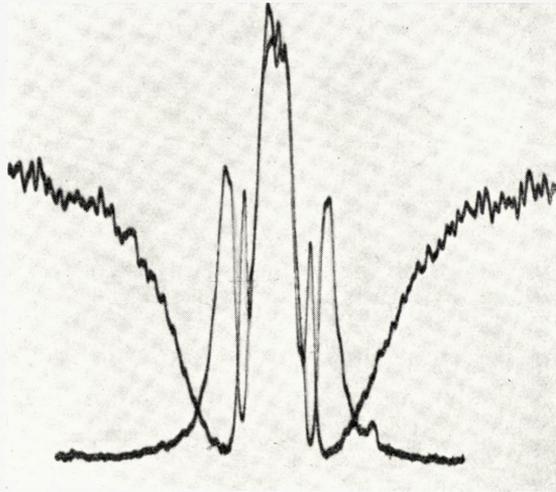


Fig. 8.

sprechung der Tabelle 5 ergaben, finden sich auch hier wieder. Der aus dieser Aufnahme sicher gebende f -Wert wird:

$$f_{2p_2-2s} = 0,085.$$

Halbwertsbreite der Linien. (Nach Grössenordnung).

Zufolge von Formel (2) S. 8 erhält man die Halbwertsbreite einer Linie aus

$$\nu' = 2\delta_r^2 \frac{mc}{e^2} \frac{1}{Nf_k} \frac{1}{x} \ln \frac{J_0}{J}.$$

δ_r ist der Abstand des »Randes« von der Mitte der Linie in Frequenzen gemessen. Wenn man davon ausgeht, dass bei 3776 auf ca. 1 \AA an die Linie heran¹ gemessen werden konnte, und wenn man das Verhältnis $\frac{J_0}{J}$ für diesen »Rand« auf ca. 10 ansetzt, so erhält man einen Wert für ν' von ca. $1,5 \cdot 10^9$ Schw/sec., entsprechend etwa $0,007 \text{ \AA}$. Wenn dieser Wert von ν' angenommen wird, so lässt sich auch der maximale Absorptionskoeffizient angeben; er wird etwa 10^4 mal so gross wie der Wert, der für den »Rand« der Linie angenommen wurde.

Linien, die vom Zustande $2p_1$ ausgehen.

Auf der Reproduktion der bei 960° gemachten Aufnahme (Tafel 1) ist eine Streifenverschiebung an der Stelle der Linien $2p_1 - 3d_1$ ($3519,39 \text{ \AA}$) und $2p_1 - 3d_2$ ($3529,58 \text{ \AA}$) sehr deutlich zu sehen. Ihr Auftreten ist offenbar in der Weise zu erklären, dass sich infolge der hohen Temperatur im Versuchsgefäss nicht mehr alle *Tl*-Atome im Grundzustande befinden, sondern dass ein Teil davon sich bereits im Zustande $2p_1$ befindet.

Wenn die Gewichte des $2p_2$ - und des $2p_1$ -Zustandes mit g_2 und g_1 bezeichnet werden, so sagt die Quantenstatistik aus, dass bei der Temperatur T zwischen der Anzahl von Atomen N_1 im Zustande $2p_1$ und der Anzahl N_2 von Atomen im Zustande $2p_2$ die Beziehung besteht:

$$N_{2p_1} = N_{2p_2} \frac{g_1}{g_2} e^{-\frac{E_1 - E_2}{kT}}$$

¹ Bekanntlich ist aber die Verbreiterung dieser Linie etwas unsymmetrisch. Schon dieser Umstand zeigt, dass hier (2) nur annäherungsweise gültig sein kann. Es ist bei (2) auch der Dopplereffekt vernachlässigt, was aber, wie eine Ueberschlagsrechnung zeigt, in unserem Falle gestattet ist.

$E_1 - E_2$ ist der Energieunterschied zwischen den beiden Zuständen und ergibt sich in unserem Falle aus den Spektraltermen und der $h\nu$ -Beziehung zu $h \cdot 7792,45 \cdot 3 \cdot 10^{10}$ Erg. Da der $2p_1$ -Zustand doppelt so grosses statistisches Gewicht hat wie der $2p_2$ -Zustand, so wird also

$$N_{2p_1} = N_{2p_2} \cdot 2 \cdot 10^{-4,84} \cdot \frac{1000}{T_{R_1}}$$

Da T_{R_1} bei unseren Versuchen etwa 1270° abs. war, so sieht man sofort, dass die Anzahl von Atomen, die im Zustande $2p_1$ zu erwarten ist, etwa $3 \cdot 10^{-4}$ mal so gross ist als die Anzahl von Atomen im Zustande $2p_2$. Es ist also gemäss Formel (6) zu erwarten, dass die Drehungen an den Linien, die vom $2p_1$ -Zustande ausgehen, um etwa 4 Grössenordnungen kleiner ausfallen als die Drehungen an Linien ähnlicher Stärke, die von $2p_2$ ausgehen. Die Genauigkeit, mit der die Messungen dieser kleinen Grössen ausgeführt werden konnten, ist nicht gross. Es ist in Tabelle 7 eine Zusammenstellung über die Beobachtungen an solchen Linien gegeben.

Tabelle 7.

Daten über Linien, die vom Zustande $2p_1$ ausgehen.

Uebergang	λ in Å E	δ in Å	norm. magnet. Aufspaltung	$\frac{f}{f_{2p_1-3p_1}}$
$2p_1 - 3d_1$	3519,39	0,24	0,032 Å	1
$2p_1 - 3d_2$	3529,58	0,08—0,15	0,032	0,10—0,39
$2p_1 - 4d_1$	2918,43	0,04	0,022	< 0,06
$2p_1 - 4d_2$	2921,63	0,02	0,022	< 0,01
$2p_1 - 5d_1$	2710,77	0,02	0,019	< 0,01
$2p_1 - 5d_2$	2709,33	0,02	0,019	< 0,01
$2p_1 - 3s$	3229,88	0,03	0,027	< 0,024
$2p_1 - 4s$	2826,27	0,02	0,021	< 0,01

In Kolonne 3 sind die beobachteten δ -Werte in \AA eingetragen, in Kolonne 4 die Beträge, die die normale Zeemanaufspaltung für die betreffenden Linien haben würde, ebenfalls in \AA . In der fünften Kolonne ist die Intensität der Linien relativ zur Intensität der Linie $2p_1-3d_1$ angegeben, welche letztere die weitaus stärkste von diesen Linien war. Für die Linie $2p_1-3d_1$ war dabei Formel 6 zu Grunde gelegt, für die Linie $2p_1-3d_2$ dagegen Formel 5, indem bei der letzteren die Zeemanaufspaltungen gegenüber den Abständen δ , wo die Streifenverschiebungen stattfanden, schon nicht mehr zu vernachlässigen waren. Bei den Linien $2p_1-4d_1$ und $2p_1-3s$ konnte nur noch das Verschwinden des z. B. unteren Streifens festgestellt werden. Das Wiedererscheinen eines Streifens in verschobener Stellung konnte nicht mehr wahrgenommen werden. Gleichzeitig sind die δ von der selben Grösse wie die Zeemanaufspaltungen geworden. Wenn man die Ungewissheit betreffend die Halbwertsbreiten, die ebenfalls in die selbe Grössenordnung hineinfallen dürften, in Betracht zieht, so wird die Ungenauigkeit der berechneten Zahlen nicht mehr weiter zu betonen sein. Für $2p_1-4d_1$ und $2p_1-3s$ ist denn auch wieder Formel 6 angenommen worden, sodass die in der Tabelle angegebenen Zahlen eine nähere Angabe nur über den oberen Grenzwert der Intensität dieser Linien darstellen. Für die übrigen Linien: $2p_1-4d_2$; $2p_1-5d$ und $2p_1-4s$ konnte überhaupt kein Verschwinden eines Streifens mehr gefunden werden. Für solche Uebergänge kann ebenfalls nur eine obere Grenze für die Intensität angegeben werden.

Anwendung der Intensitätsbeziehungen in Multipletts.

Da die Linie $2p_2-3d_2$ zusammen mit den beiden Linien $2p_1-3d_1$ und $2p_1-3d_2$ ein Multiplett bildet, lässt sich

auf Grund der Intensitätsregeln, die von Ornstein und Burger zuerst aufgefunden wurden, der f -Wert zweier der drei Multiplettlinien berechnen, wenn der dritte Wert gemessen ist. Aus $f_{2p_2 \rightarrow 3d_2} = 0,20$ ergibt sich $f_{2p_1 \rightarrow 3d_1} = 0,18$ und $f_{2p_1 \rightarrow 3d_2} = 0,02$. Eine notwendige Voraussetzung für die Anwendbarkeit dieser Intensitätsregeln ist zwar, dass die Differenzen zwischen den Termwerten der p - bzw. der d -Zustände unter sich klein seien verglichen mit dem Abstand der p - von den d -Termen. Diese Voraussetzung ist in unserem Falle nur teilweise erfüllt, indem die Differenz $2p_1 - 2p_2$ fast 22 % der Differenz $2p_2 - 3d_2$ ausmacht. Die Folgerungen, die wir aus den Intensitätsregeln ziehen werden, können deshalb nur auf beschränkte Genauigkeit Anspruch erheben.

Wenn man aber den Ansatz $f_{2p_1 - 3d_1} = 0,18$ als ungefähr gültig betrachtet, so lassen sich einerseits auf Grund der in der Tabelle 7 gegebenen Verhältniszahlen $\frac{f}{f_{2p_1 - 3d_1}}$ die f -Werte für die anderen, vom $2p_1$ -Zustande ausgehenden Linien angeben. Andererseits lässt sich, wenn $f_{2p_1 - 3d_1}$ bekannt ist, aus der an der Linie $2p_1 - 3d_1$ gemessenen magnetischen Drehung nach Formel (5) oder (6) die Zahl von Atomen im Zustande $2p_1$ berechnen und die so gefundene Zahl lässt sich vergleichen mit der auf Grund der Quantenstatistik eingangs dieses Abschnittes berechneten.

Die aus der beobachteten Drehung berechnete Zahl wird

$$N_{2p_1} = 1,3 \cdot 10^{14}$$

während aus dem Ansatz der Quantenstatistik folgen würde

$$N_{2p_1} = 3 \cdot 10^{-4} \cdot 8,94 \cdot 10^{16} = 2,7 \cdot 10^{13}.$$

Das aus der beobachteten Drehung folgende N_{2p_1} würde demnach 5 mal grösser sein als das nach der Quantenstatistik berechnete. Es ist schwierig, eine so grosse Un-

übereinstimmung auf die Ungenauigkeit der Messungen und auf das Versagen der Intensitätsregeln hinauszuschieben.

Wir haben in der Folge eine Reihe von Versuchen angestellt, um herauszufinden, aus welchem Grunde die Anzahl von Atomen im höheren Zustande grösser war als die berechnete. Diese Versuche haben indessen noch keine befriedigende Aufklärung gegeben. Es sind auf der Tafel einige Aufnahmen reproduziert, jedesmal die Linien $2p_1 - 3d_1$, $2p_1 - 3d_2$ und $2p_2 - 2s$ neben einander. Aus dem schon erwähnten Grunde, dass die Quarzplatten bei hohen Temperaturen angegriffen wurden, war es nicht möglich, die Zahl N_{2p_1} weiter zu vergrössern, wie es im Interesse der Genauigkeit der Messungen wünschbar wäre. Aufnahmen bei etwas tieferer Temperatur zeigen (vgl. die Tafeln), dass mit abnehmender Temperatur N_{2p_1} stärker abnimmt als N_{2p_2} . Das aus den Platten erschlossene Verhältnis ist: bei

$t_{R_2} = 960^\circ$	$t_{R_2} = 945^\circ$	$t_{R_2} = 920^\circ$
$t_{R_1} = 1000^\circ \text{ C.};$	$t_{R_1} = 985^\circ \text{ C.};$	$t_{R_1} = 960^\circ \text{ C.}$
$\frac{N_{2p_1}}{N_{2p_2}} = 13 \cdot 10^{-4}$	$10 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$
$(6,8 - 32) \cdot 10^{-4}$	$(5 - 16) \cdot 10^{-4}$	$(3,6 - 10) \cdot 10^{-4}$

Es könnte die Möglichkeit in Betracht gezogen werden, dass ein Teil der Atome im Zustande $2p_2$ durch die Bestrahlung in die Zustände $2s$ und $3d_2$ gebracht werden, aus denen sie dann durch Ausstrahlung in den metastabilen Zustand $2p_1$ gelangen könnten. So könnte durch die Bestrahlung während der Exposition eine Verteilung auf die Zustände $2p_1$ und $2p_2$ hervorgebracht werden, bei welcher N_{2p_1} grösser wäre als im rein thermischen Gleichgewichtszustande. Es steht diesem allerdings gegenüber, dass, wie wir eben sahen bei Abnahme der Temperatur die Zahl N_{2p_1} , die

ja wesentlich durch die Bestrahlung bedingt wäre, auch abnimmt, trotzdem die Wahrscheinlichkeit, dass Atome aus $2p_1$ durch Stöße nach $2p_2$ übergeführt werden, mit abnehmender Temperatur kleiner, die Bedingung für eine Ansammlung von Atomen in $2p_1$ also günstiger werden sollte. Wir haben auf derselben Platte nach einander auch zwei Aufnahmen aufgenommen, die zweite mit ungefähr $\frac{1}{10}$ der Intensität wie die erste. Der Vergleich liess ersehen, dass von einer Verschiedenheit von N_{2p_1} unter den beiden Bedingungen kaum die Rede sein kann. Bevor durch einen eigens zu konstruierenden Apparat in neuen Versuchen eine Aufklärung gebracht ist, muss also die Frage nach der statistischen Verteilung als noch nicht erledigt betrachtet werden.

In der Tabelle 7, welche die Intensität der vom Zustande $2p_1$ ausgehenden Linien angibt, sind unter anderem die f -Werte der Linien $2p_1 - 4d_1$ und $2p_1 - 3s$ angegeben; sie sind, wenn $f_{2p_1 - 3d_1} = 0,18$ gesetzt wird: $f_{2p_1 - 4d_1} < 0,06 \cdot 0,18$ und $f_{2p_1 - 3s} < 0,025 \cdot 0,18$. Da durch eine Anwendung der Intensitätsregeln für Multipletts, die Beziehungen $f_{2p_2 - 4d_2} = f_{2p_1 - 4d_1} \cdot 1,1$ und $f_{2p_2 - 3s} = f_{2p_1 - 3s}$ erhalten werden, so lassen sich auch die f -Werte von Linien, die nicht direkt beobachtet werden konnten, wenigstens roh annäherungsweise angeben zu $f_{2p_2 - 4d_2} < 0,012$ und $f_{2p_2 - 3s} < 0,005$ so dass das Verhältnis $\frac{f_{2p_2 - 3s}}{f_{2p_2 - 4d_2}} = \text{ca. } 0,4$ wird. Obschon dieses Verhältnis nur ganz ungefähr stimmen kann, ist es doch interessant, beim Vergleich mit dem genauer bestimmten Werte von $\frac{f_{2p_2 - 2s}}{f_{2p_2 - 3d_2}}$ zu sehen, dass der Verhältniswert der Intensitäten für die ersten beiden sich entsprechenden Glieder der beiden Nebenserien in Tl ähnliche Werte besitzt.

g. Versuche an *Cd*-Dampf.

Das Spektrum des *Cd* besteht bekanntlich aus einem Singulett- und einem Triplettssystem, wobei der grösste Termwert, d. h. der Normalzustand des *Cd*-Atoms auf einen Singulett *S*-Term entfällt. Es wird dieser gewöhnlich mit $1S$ bezeichnet. Diesem Sachverhalte entsprechend treten als Absorptionslinien in nicht leuchtendem *Cd*-Dampfe nur Linien $1S - nP$ und $1S - np_2$ auf. Die erstere Art von Linien, der ein Uebergang von Singulettermen zu anderen Singulettermen entspricht, wird als normale Kombination betrachtet, während die Linien, welche Uebergängen zwischen Singulettermen und Termen des Triplettsystems entsprechen, die sogenannten Interkombinationslinien bei manchen Spektren ausfallen oder nur sehr schwach sind. Es bietet sich im Falle des *Cd* die Gelegenheit, die Intensität einer Interkombinationslinie und einer normalen Linie an demselben Atome zu bestimmen, indem von den beiden Arten von Spektrallinien je eine in dem mit einem Quarzspektrographen untersuchbaren Gebiete liegt. Es sind dies die Linien

$$1S - 2P \text{ bei } \lambda = 2288 \text{ \AA} \text{ und}$$

$$1S - 2p_2 \text{ bei } \lambda = 3261 \text{ \AA}.$$

Dass beide Linien in nicht leuchtendem *Cd*-Dampfe in Absorption auftreten, ist bereits von WOOD und GUTHRIE¹ nachgewiesen worden. Diese heben auch das merkwürdige

¹ WOOD u. GUTHRIE, *Astrophys. Journ.* 29, 211, 1909.

Vergleiche auch einige neuere Arbeiten, in welchen das Verhalten der beiden *Cd*-Linien in mehrfacher Hinsicht geprüft und verglichen wird. So wird bei H. Stücklen das Absorptionsspektrum des *Cd*-Atoms im Unterwasserfunken (*ZS. f. Phys.* 30, 24, 1924) beobachtet, wobei die Linie 2288 zufolge der Reihenfolge des Auftretens der beiden Linien unter verschiedenen Versuchsbedingungen als die stärkere erkannt wird. Ueber Fluoreszenzversuche und teilweise auch Absorptionsversuche an *Cd*-Dampf vergl. A. TERENIN, *ZS. f. Phys.* 31, 48, 1925.

Verhalten der beiden Linien in Bezug auf die Verbreiterung bei wachsendem Dampfdrucke hervor, ohne indessen quantitative Angaben betreffend Dampfdruck etc. zu machen.

Die Messungen an *Cd* zerfallen in zwei Gruppen, indem in einer ersten Serie von Versuchen mit einem dem Apparate für *Tl* genau entsprechenden Apparate gearbeitet wurde: Das Wärmebad R_4 (s. S. 50) bestand aus einem *Cu*-Rohr von $1\frac{1}{2}$ mm Wandstärke; die Temperaturmessung erfolgte mit Hilfe eines Avance-Chromnickel Thermoelements, das in der Mitte von R_4 mit dem Quarzrohre R_2 zur Berührung gebracht wurde und die Thermokräfte wurden mit Hilfe eines Zeigergalvanometers (Ausschlag ca. 4 cm) kontrolliert. Die Temperatur in R_1 bzw. zwischen R_1 und R_3 wurde bei allen Versuchen dieser Serie gemessen.

Da nun der Dampfdruck des *Cd* bei den in unserem Falle vorliegenden Temperaturen ganz ungeheuer stark von der Temperatur abhängig ist, indem ein Grad Temperaturänderung einer Dampfdruckänderung um mehrere Prozent entspricht, so ist es klar, dass mit der eben genannten Versuchseinrichtung nur eine ganz rohe Bestimmung der *f*-Werte für die *Cd*-Linien möglich war. Die Messungen wurden daher in einer zweiten Reihe von Versuchen mit besserer experimenteller Ausrüstung wiederholt; es wurden als Wärmebad der schon Seite 52 erwähnte Kupferblock und als Temperaturmessapparat zwei *Pt-PtRh*-Thermoelemente, zusammen mit einer thermokraftfreien Kompensationsaufstellung nach Diesselhorst verwendet. Die Versuche dieser zweiten Serie mussten natürlich, infolge der besseren Definition und der genaueren Messung der Temperatur Resultate liefern, deren Zuverlässigkeit eine ganz andere Grössenordnung besitzt als die Versuche der ersten Reihe.

Es werden im Folgenden zunächst die Resultate der

ersten Versuchsreihe angegeben, worauf nach kurzer Diskussion zu den Ergebnissen der genaueren zweiten Reihe übergegangen wird.

Erste Versuchsreihe. (ungenau Temperaturmessung).

a) Linie $1S-2P_2$. $\lambda = 3261 \text{ \AA}$.

Da die Quarzfenster durch den *Cd*-Dampf in keiner Weise angegriffen werden, und da für *Cd* keine so hohen Temperaturen erforderlich sind wie für *Tl*, liess sich die Dispersionsmessung an $\lambda = 3261 \text{ \AA}$ sehr rasch erledigen. Die wichtigeren Daten sind im Folgenden für diesen Versuch angegeben:

$$t_{R_2} = 522^\circ \text{ C. } t_{R_1} = 560^\circ \text{ Dampfdruck } p = 20,9 \text{ mm.}$$

Die Drehung χ kann verfolgt werden von 20° bis 300° . Die Zahl der Aufnahmen bei dieser Temperatur ist 6. Aus dem Mittelwerte der Ausmessungen wird $f = 1,93 \cdot 10^{-3}$.

b) Linie $1S-2P = 2288 \text{ \AA}$.

Für die Versuche der ersten Reihe, die gewissermassen als Vorversuche für die spätere genauere Bestimmung betrachtet werden können, sind die wichtigeren Daten in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

In der zweit-letzten Kolonne sind die f -Werte, so wie sie sich aus den beobachteten Drehungen ergaben, eingetragen. Die Genauigkeit, mit der diese Zahlen angegeben sind, entspricht der Genauigkeit, mit der die Konstante $\chi \cdot \delta^2$ aus der Drehungskurve erschlossen werden konnte. In einer eigens angelegten Kolonne ist auch vermerkt, wie genau der Verlauf der experimentellen Kurve mit dem Verlaufe einer berechneten Kurve übereinstimmt. Als Beispiel für eine solche Kurve ist der Verlauf für den als Nr. 3 bezeichneten Fall dargestellt. (Fig. 9).

Ergebnis der Vorversuche bei der Linie 1S—2P
von Cd.

	t_{R_2}	t_{R_1}	p	χ	Zahl d. Aufn.	Kurve	f	$f_{\text{kor.}}$
1.	320°	377°	0,10	45°—400°	2	s. genau	$2,06 \pm 0,2$	1,06
2.	334°	391°	0,168	45°—350°	2	ungenau	2,15—2,59	1,10—1,33
3.	369°	420°	0,516	45°—430°	2	zieml. genau	$2,09 \pm 0,2$	1,07
4.	428°	480°	2,65	45°—300°	2	genau	$1,90 \pm 0,2$	0,98
5.	440°	490°	3,08	20°—200°	1	mittel genau	$2,27 \pm 0,4$	1,16
6.	436°	490°	3,08	20°—200°	1	„ „	$2,22 \pm 0,4$	1,04
7.	452°	506°	4,70	13°—193°	1	sehr genau	$2,34 \pm 0,2$	1,20
8.	461°	517°	5,80	10°—190°	1	„ „	$2,1 \pm 0,1$	1,08
9.	415°	472°	1,86	97°—367°	1	„ „	$2,37 \pm 0,2$	1,22
10.	419°	532°	2,08	94°—364°	1	„ „	$2,37 \pm 0,2$	1,22
11.	424°	720°	2,39	91°—361°	1	zieml. genau	$2,93 \pm 0,2$	1,50
12.	252°	334°	$4,9 \cdot 10^{-3}$	82°—172°	1	sehr ungenau	$2,56 \pm 0,5$	1,31
13.	268°	350°	$1,08 \cdot 10^{-2}$	79°—259°	1	zieml. ungenau	$2,65 \pm 0,5$	1,36
14.	292°	371°	$3,1 \cdot 10^{-2}$	76°—166°	1	sehr ungenau	$3,1 \pm 0,5$	1,59
			(nach Braune $3,8 \cdot 10^{-2}$)					
15.	450°	517°	4,49	26°—116°	1	genau	$2,4 \pm 0,25$	1,23
16.	457°	525°	5,28	26°—116°	1	„	$1,93 \pm 0,5$	0,97
17.	399°	462°	1,22	10°—400°	9		$2,29 \pm 0,1$	1,18
						Mittel	2,34	1,20

Wie man aus der gegebenen Zusammenstellung ersehen kann, sind die f -Werte alle ausserordentlich hoch und zwar besonders hoch für Versuche, bei denen t_{R_1} viel höher als t_{R_2} war. Dieser Umstand deutete darauf hin, dass es sich um mangelhafte Definition insbesondere der Temperatur t_{R_2} handeln dürfte. In der Tat: wenn t_{R_1} viel höher als t_{R_2} ist, wird der obere Teil von R_2 viel wärmer sein als der untere und dann event. auch das Ende von R_2 wärmer als das eben von unten damit zur Berührung gebrachte Thermo-
element.

Aus allen diesen Gründen erschien es notwendig, die Genauigkeit der Definition und der Messung der Temperatur

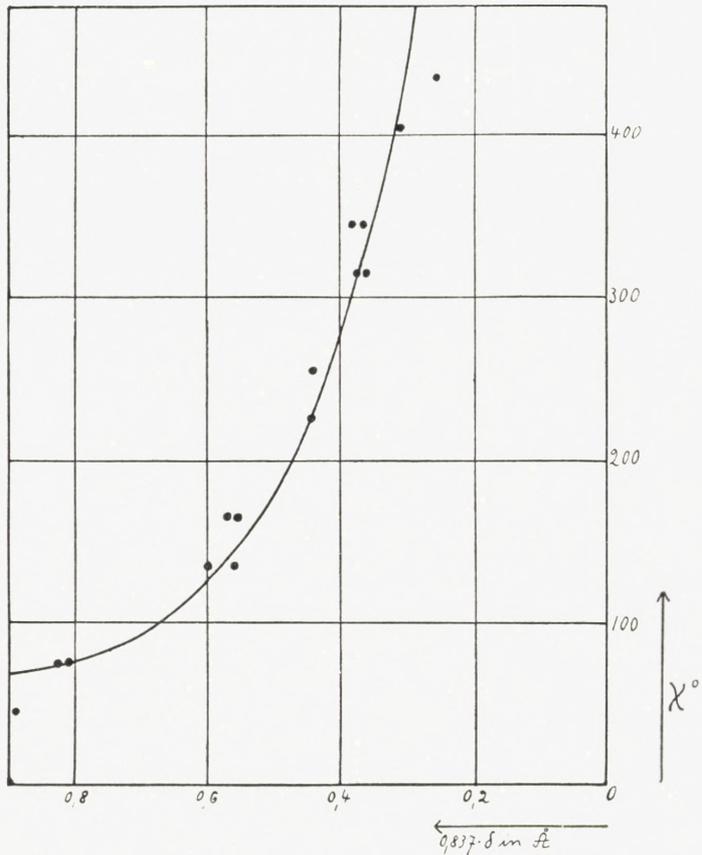


Fig. 9.

in R_2 zu vervollkommen, und es wurde aus diesem Grunde der eingangs genannte genauere Apparat aufgebaut.

Zweite Versuchsreihe. (Genaue Temperaturmessung).

Es werden im Folgenden dieselben Versuchsdaten, die mit Bezug auf die Versuche mit ungenauer Temperaturmessung angegeben waren, auch für die Versuche mit präziserer Temperaturmessung angegeben.

a) Linie $1S-2_{p_2}$ $\lambda = 3261 \text{ \AA}$.

$t_{R_2} = 560^\circ$ $t_{R_1} = 577^\circ$ $p = 42,2 \text{ mm}$ $\chi = 7^\circ - 260^\circ$
9 Aufnahmen.

Die Temperatur bei den verschiedenen Aufnahmen war um einige zehntel Grad verschieden, und diese Schwankungen wurden bei Berechnung der Drehungskurve berücksichtigt. Die experimentelle Drehungskurve schliesst sich dann an eine Kurve mit theoretischem Verlauf an mit einer Genauigkeit, die Abweichungen von ein bis zwei Hundertstelmillimetern auf der Platte entspricht. Es ergibt sich

$$f = 1,92 \cdot 10^{-3} \pm 0,2 \cdot 10^{-3}$$

Ein Fehler von 1° in der Temperaturmessung würde diesen Wert um 1,8 % verändern.¹

b) Linie 1S—2P.

- 1) $t_{R_2} = 307^\circ,5$ $t_{R_1} = 332^\circ,0$ $p = 5,93 \cdot 10^{-2}$ mm nach Egerton
 $p = 6,6 \cdot 10^{-2}$ mm „ Braune.

Die Drehungskurve wird zwischen $\chi = 5^\circ$ und $\chi = 320^\circ$

¹ Ausser dieser Messung wurden mit dem selben Apparat noch einige Aufnahmen bei höherer Temperatur gemacht. Infolge der stark unsymmetrischen Rotverbreiterung der Absorptionslinie war es dann aber nur auf der kurzwelligen Seite der Linie möglich, genaue Messungen vorzunehmen. Auf der langwelligen Seite konnte infolge eintretender Absorption nur eine einzige oder höchstens noch eine ganz undeutliche zweite Streifenverschiebung wahrgenommen werden. Die Fehler bei diesen Messungen müssen deswegen als ungefähr doppelt so gross angesetzt werden wie bei der im Text soeben erwähnten Messung an dieser Linie. Die Ergebnisse waren

bei $t_{R_2} = 760^\circ\text{C}$	$p = 920$ mm Hg	$f = 1,77 \cdot 10^{-3}$	} $\pm 0,4 \cdot 10^{-3}$
794°	1012 „	2,3 „	
814°	1240 „	2,4 „	
843°	1640 „	2,4 „	

Sie zeigen, zusammen mit den Ergebnissen, die in Tabelle Seite 73 für die Linie 2288 von Cd angegeben sind, dass sich in einem Druckintervall von $\frac{1}{10}$ mm Hg bis zu über zwei Atmosphären Cd-Dampf die f -Werte zunächst für die Linie 2288 und dann für die Linie 3261 Å gar nicht oder doch um weniger als etwa 20 % verändern.

gemessen, indem 9 Aufnahmen bei verschiedenen Winkeln gemacht werden. Auch diese Messungen schliessen sich innerhalb eines Messfehlers von $\frac{1}{100}$ mm auf der Platte an eine berechnete Kurve an. Für die Dispersionskonstante ergibt sich

$f = 1,37 \pm 0,1$ wenn der Dampfdruck nach Egerton eingesetzt wird.

$f = 1,23 \pm 0,1$ „ „ „ nach Braune eingesetzt wird.

Ein Fehler von 1° in der Temperaturmessung würde eine Verfälschung des Resultates von $4,1\%$ mit sich bringen.

2) $t_{R_2} = 408^\circ,0$ $t_{R_1} = 449^\circ$ $p = 1,55$ mm nach Braune.

Die Drehungskurve wird zwischen $\chi = 30^\circ$ bis $\chi = 440^\circ$ gemessen und ist in Kurve 10 dargestellt. Aus den angegebenen Versuchsdaten und der Drehungskurve wird hier

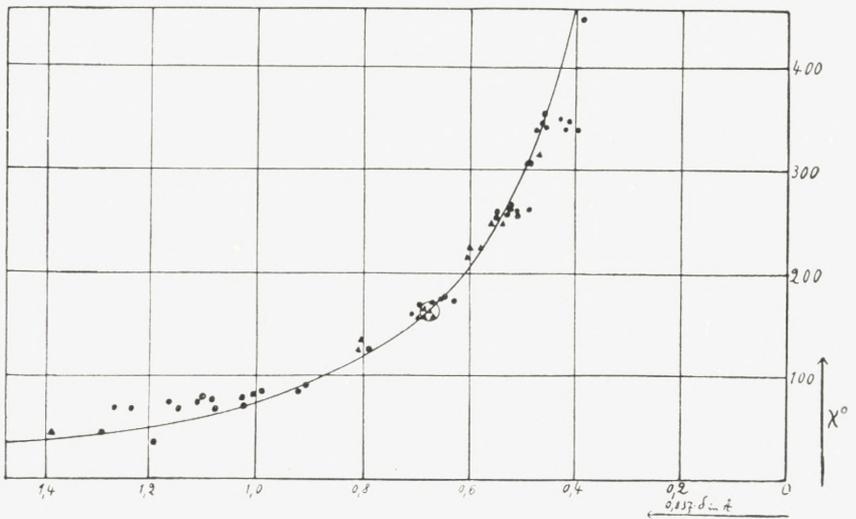


Fig. 10.

Genaueste Messung an der Cd-Linie 1S — 2P.

Besonders genau bestimmte Punkte sind als Dreiecke (\blacktriangle) eingetragen. Ein Kreis in der Mitte der Kurve entspricht der angenommenen Versuchsgenauigkeit ($f = 1,20 \cdot 0,05$).

$$f_{1S-2P} = 1,20 \pm 0,05.$$

Die angegebene Genauigkeit entspricht auch hier wieder der Annahme, dass Fehler in der Temperaturmessung nicht vorkamen. Ein Fehler von 1°C würde eine Verfälschung des Resultates um $2,7\%$ zur Folge haben. Es ist wahrscheinlich, dass ein Fehler von solcher Grösse nicht vorhanden ist, da bei mehreren der hier erwähnten Aufnahmen die gemessene Temperatur sich während 15 Minuten nicht um mehr als $1/10^\circ\text{C}$ geändert hat. Eventuelle Fehler in der benutzten Braune'schen Dampfdruckkurve könnten sich natürlich ebenfalls zum obigen Fehler hinzuaddieren und sind bei dem Ansatz für die Genauigkeit der Messungen als abwesend angenommen worden.

Auf Grund der genaueren Messungen an *Cd* ist es nun klar, dass in den ersten Messungen mit ungenauer Definition der Temperatur ein systematischer Fehler vorhanden war, indem im Allgemeinen die vom Thermolement angezeigte Temperatur etwa 20° tiefer lag als die wirkliche Temperatur in R_2 . Aus diesem Grunde ist in der letzten Kolonne bei der Zusammenstellung dieser Messungen (S. 73) ein Wert $f_{\text{kor.}}$ angegeben, der aus den in der vorletzten Kolonne angegebenen f -Werten durch Multiplikation mit einem Faktor hervorgeht, so dass der Mittelwert der f -Werte gleich 1,2 wird.

VIERTER ABSCHNITT

Diskussion.

In den beiden eingangs erwähnten vorläufigen Mitteilungen wurde angedeutet, dass aus den Intensitäten der untersuchten Linien von *Cd* und von *Tl* Schlüsse in Bezug

auf die Hauptquantenzahlen der Zustände $3d$ von Tl und $2P$ von Cd gezogen werden könnten. Die Lage des Problems der Bedeutung der Hauptquantenzahlen hat sich indessen in der Zwischenzeit etwas verschoben, namentlich infolge der Entwicklung der Quantenmechanik, und es scheint im gegenwärtigen Augenblick schwierig zu sein, sichere Schlüsse im einen oder anderen Sinne zu ziehen. Wie aus der nachfolgenden Diskussion hervorgehen wird, ist es auch wirklich nur bis zu einem gewissen Grade möglich, die Beobachtungen im Sinne der alten Quantentheorie zu verstehen, indem einige Punkte, welche Annahmen man auch machen möge, im Widerspruche mit solchen Erwartungen stehen.

Aus der Theorie des periodischen Systems¹ folgt zunächst, dass den Zuständen $2p$ und $2s$ in Tl die Hauptquantenzahlen 6 bzw. 7 zukommen. Für den Zustand $3d$ war es fraglich, ob für ihn $n = 3$ oder $n = 6$ anzusetzen wäre. Die gemessenen Intensitätswerte, die bei Diskussion dieser Frage hauptsächlich herangezogen werden können, sind

$$\begin{aligned} f_{2p_2-2s} &= 0,080 \\ f_{2p_2-3d_2} &= 0,20 \\ f_{2p_2-3s} &< 0,005 \\ f_{2p_2-4d_2} &< 0,012 \end{aligned}$$

Auf Grund dieser Zahlen scheint es nun naheliegend zu sein, dem Zustande $3d$ die Hauptquantenzahl 6 zuzuordnen, da ja die beiden Linien $2p_2-2s$ und $2p_2-3d_2$ von ähnlicher Stärke sind. Bei der Zuordnung der genannten Quantenzahlen sind nämlich die den beiden Uebergängen entsprechenden Intensitäten mit den Fourierkoeffizienten² von

¹ N. BOHR, Ann. d. Phys. 71, 288, 1923.

² Ueber eine Berechnung der harmonischen Komponenten von Elektronenbahnen und die Anwendung solcher Berechnungen auf die Intensitäten in Alkalispektren vgl. bei F. C. HOYT, Phys. Rev. 25, 174, 1925 und 26, 749, 1925.

nahe bei einander liegenden Fouriertermen der verschiedenen Bahnen verknüpft, nämlich mit den Koeffizienten von $1\omega - \sigma$ im Falle $2p_2 - 2s$ und $0\omega + \sigma$ im Falle von $2p_2 - 3d_2$. Hätte man zufolge der anderen Normierungsmöglichkeit für $3d$ die Hauptquantenzahl 3 angenommen, so würde zufolge dem Korrespondenzprinzip zu erwarten sein, dass der Uebergang $2p_2 - 3d_2$, dessen Intensität in diesem Falle mit dem Fourierkoeffizienten von $3\omega - \sigma$ verknüpft wäre, schwächer wäre als der Uebergang $2p_2 - 1s$. Das letztere würde in Widerspruch mit den Beobachtungen sein. Wenn man annehmen würde, dass σ im Falle der 6,2 Bahn mehrmals so gross wie ω sein würde, so könnte man dadurch allerdings erreichen, dass die Fourierkoeffizienten für $3\omega - \sigma$ verhältnismässig grosse Werte erhalten würden; dasselbe müsste dann aber auch, sogar in noch höherem Masse mit der 7,1-Bahn passieren und aus demselben Grunde wie der Koeffizient von $3\omega - \sigma$ gross wurde, müsste der von $\omega - \sigma$ (der Uebergang $2p_2 - 2s$) sehr klein werden, was wiederum nicht mit der Erfahrung übereinstimmen würde. Genau derselbe Einwand würde sich erheben lassen, wenn man versucht, für $2s$, $2p$ und $3d$ die Hauptquantenzahlen 7, 2 und 3 zu setzen. Die genannten Schlüsse werden in gewissem Masse gestützt durch die f -Werte, die wir, wenigstens in grober Annäherung, für die Intensitäten der nächsten Serierglieder haben ansetzen können. Gerade in diesen Werten scheint aber auch andererseits etwas Unerklärliches zu liegen, worauf wir nach Besprechung der Ergebnisse an Cd zurückkommen werden.

Für Cd ergibt es sich in der Theorie des periodischen Systems, dass das Atom in seinem Normalzustande 2 Elektronen in 5,1-Zuständen gebunden enthält. Für den ersten p -Zustand war dann von BOHR auf Grund der Starkeffekte

an Hg^1 angenommen worden, dass es sich um 2,2-Bahnen handle, d. h. um nicht eindringende Bahnen, deren Charakter von den entsprechenden Zuständen bei den Alkaliatomen sehr verschieden sein würde. Auf Grund des für den Uebergang $1S-2P$ gefundenen f -Wertes von der Grösse 1,2 war in der vorläufigen Mitteilung geschlossen worden, dass diese P -Bahn nicht eine 2,2-Bahn sein könne, sondern dass es eine 5,2-Bahn sei, und dass somit die Zustände $2P$ in Hg , Cd und Zn von den entsprechenden Zuständen bei den Alkaliatomen nicht wesensverschieden seien. Zur Begründung eines solchen Ansatzes wurde ein Summensatz² herangezogen, demzufolge die Summe der f -Werte für die vom Normalzustande des Cd ausgehenden Linien gleich 2 sein soll. Das Ergebnis $f_{1S-2P} = 1,2$ bedeutet dann nämlich, dass die Linie $1S-2P$ stärker ist als jede andere Linie $1S-nP$, indem sie allein schon anderthalb mal so stark ist wie die Summe aller übrigen Absorptionslinien und der kontinuierlichen Absorption. Würde man für die $2P$ -Bahn die Hauptquantenzahl 2 ansetzen, so würde ihre Intensität dem Fourierkoeffizienten von $3\omega - \sigma$ entsprechen; es wäre in solchem Falle zu erwarten, dass diese Linie schwächer wäre als z. B. die Linie $1S-6P$, deren Intensität ja dem Koeffizienten von $\omega + \sigma$ entsprechen würde. Ein Einwand, dass der Koeffizient von $3\omega - \sigma$ verhältnismässig gross sein könnte, indem σ mehrmals grösser als ω sein könnte, lässt sich kaum für Cd und Hg erheben, nachdem eine derartige Annahme, wie wir vorhin sahen, bei dem dem Hg benachbarten Tl keinerlei Erklärung herbeizuführen vermag.

¹ HANSEN, TAKAMINE u. WERNER, Det kgl. Danske Vidensk. Selsk. 5, 3, 1923.

² W. Kuhn, ZS. f. Phys. 33, 408, 1925, vgl. auch W. Thomas. Naturwiss. 13, 627, 1925 und F. Reiche und W. Thomas, ZS. f. Phys. 34, 510, 1925.

Es wurde schon in der vorläufigen Mitteilung darauf hingewiesen, dass die Grösse des Wertes $f_{1S-2P} = 1,2$ offensichtlich als mit dem Vorhandensein von 2 in äquivalenten Bahnen gebundenen Elektronen im Normalzustande des *Cd* in Zusammenhang stehend betrachtet werden muss, indem es zwei Elektronen gibt, von denen jedes unter dem Einfluss von Licht einer Frequenz, entsprechend 2288 Å, eine Aenderung seiner Bindungsart erleiden kann.

Es ist in diesem Zusammenhange interessant, darauf aufmerksam zu machen, dass diese erste Linie bei *Cd* schon allein $\frac{3}{5}$ der Gesamtstärke der Absorptionslinien des *Cd*-Atoms enthält, während im Falle des *Tl* die Summe der Intensitäten $2p_2-2s$ und $2p_2-3d_2$ gleich 0,28 ist und somit nur $\frac{1,4}{5}$ der Gesamtintensität der vom $2p_2$ -Zustande ausgehenden Absorptionslinien ausmacht. Falls der benutzte Summensatz richtig ist, folgt aus diesen Darstellungen, dass die kontinuierliche Absorption im Falle des *Tl* viel grösser als im Falle des *Cd* sein muss. Man könnte geneigt sein, hierin einen Anklang zu sehen an den Umstand, dass die beiden ersten Linien bei *Tl* Fourierkoeffizienten von $1\omega - \sigma$ bzw. $0\omega + \sigma$ entsprechen, deren Beträge klein sein dürften, während die Intensität der Linie $1S-2P$, mit der hier sehr starken Komponente $0\omega + \sigma$ verknüpft¹ ist.

¹ Bei der *Tl*-Linie $6,2 \Rightarrow 6,3$ sind die effektiven Quantenzahlen, insbesondere für den Zustand 6,3 nur wenig grösser als die azimutale Quantenzahl, woraus dann folgt, dass die Exzentrizität und damit auch der Koeffizient von $0\omega + \sigma$ recht klein sein würde. Dafür müsste dann aber der Koeffizient von $1\omega + \sigma$ beträchtlich werden. Bei der *Cd*-Linie $5,1 \Rightarrow 5,2$ dagegen würde es sich um einen Fall handeln, wo wenigstens im Grundzustande die Exzentrizität sehr gross wäre.

Es sei in diesem Zusammenhange auch an die Verhältnisse bei *Na* erinnert, wo bekanntlich den beiden Uebergängen $1s-2p_2$ (D_1) und $1s-2p_1$ (D_2) zusammen eine f -Summe von nahezu 1 zukommt, wobei diesen Uebergängen ebenfalls die Schwingung $0\omega + \sigma$ entspricht.

Wenn man dann aber die Betrachtung fortsetzt und sie z. B. auf die Linie $2p_2 - 4d_2$ von *Tl* anwenden will, so erscheint etwas befremdend, dass dieser Linie, die nach allem Vorhergehenden einem Uebergange $6,2 - 7,3$ entsprechen würde, deren Intensität also mit dem Fourierkoeffizienten von $\omega + \sigma$ verknüpft sein sollte, ein f -Wert von weniger als $\frac{1}{100}$ zukommen soll. Denn aus dem selben Grunde wie $0\omega + \sigma$ in diesem speziellen Falle schwach ausgefallen war (vgl. die Anmerkung), müsste ja $1\omega + \sigma$ hier recht kräftig werden. Es scheint hier und wohl überhaupt bei »normalen« Serien viel mehr die Reihenfolge in der Serie als die Hauptquantenzahl das Wesentliche zu sein, was das Verhältnis der Intensität zweier Serien-Linien bedingt. In der neuen Quantenmechanik treten nun hauptsächlich die Termwerte und Intensitäten als wesentliche Bestimmungsstücke auf, währenddem die Quantenzahlen ihre Bedeutung verloren haben, und das »Eindringen« oder »Nichteindringen« nur in dem für die Bewegung zu Grunde zu legenden Kraftgesetz Bedeutung erlangt. Falls die neue Quantenmechanik sich bei den Spektren höherer Atome mit Erfolg wird durchführen lassen, so wäre also zu erwarten, dass sie in manchen Fällen Resultate liefert, die von den Ergebnissen der alten Quantentheorie in hohem Masse abweichen.

Eine bessere und sogar sehr befriedigende Uebereinstimmung mit den Forderungen des Korrespondenzprinzips gibt der Vergleich der Intensitäten der Linien $1S - 2p_2$ von *Cd* und *Hg*. Für *Cd* ergab sich aus unserer Untersuchung $f_{1S-2p_2} = 1,9 \cdot 10^{-3}$ und für *Hg* fanden Füchtbauer und Joos aus Absorptionsmessungen (vgl. Tabelle 3) etwa $2,5 \cdot 10^{-2}$. Nun ist schon darauf hingewiesen worden, dass man es hier mit sogenannten Interkombinationslinien zu

tun hat, indem die diesen Linien zugeordneten Uebergänge von einem Term des Singulettsystems nach einem Term des Triplettsystems führen. Wenn man nun die modellmässigen Verhältnisse bei den Multiplettspektra, insbesondere im Lichte von neueren Anschauungen betrachtet¹, wonach den Elektronen ausser ihrer Ladung ein magnetisches Moment zukommt, so ergibt es sich, dass der Unterschied zwischen Singulett- und Tripletttermen darin zu suchen ist, dass der Elektronenmagnet des Serienelektrons gegenüber dem Reste des Atomes in verschiedener Weise orientiert sein kann. Der Unterschied zwischen den Termgrössen der Singulett- und der Triplets gibt dann ein Mass für die Grösse dieser Kopplungsenergie; ihre Festlegung ist also wesentlich bedingt durch die Orientierung des kleinen Elektronenmagneten auf dem im Innern des Atomes verlaufenden Teile seiner Bahn; solange diese Energie gross ist gegenüber Störungen von aussen, so kann dann angenommen werden, dass auch die Orientierung des Elektronenmagneten (auch unter Einfluss von Bestrahlung) erhalten bleibt und man gelangt so zu der schon von Kronig ausgesprochenen Vermutung, dass die Interkombinationen normalerweise nicht auftreten sollten. Indessen zeigt aber die weitere Diskussion der Multiplettspektra, dass die Erscheinungen, welche eine Trennung der Triplett-terme unter sich (p_1, p_2, p_3) veranlassen, sehr wohl eine Störung herbeiführen könnten, die eine Durchbrechung jener Regel veranlassen würde. Den

¹ S. GOUDSMIT und G. E. UHLENBECK, Naturw. 13, 953, 1925; Nature 117, 246, 1926. Im Lichte der neuerdings von Heisenberg vorgeschlagenen Deutung des spektroskopischen Verzweigungssatzes (ZS. für Phys., im Erscheinen begriffen) kann die im Texte angedeutete Modellbetrachtung kaum aufrecht erhalten werden. Das wesentliche worauf es hier ankommt, nämlich dass die Intensität der Interkombinationen dem Quadrate der Tripletttaufspaltung proportional ist bleibt aber auch bei der neueren Auffassung erhalten.

verschiedenen Triplettermen würde je eine verschiedene Orientierung der Elektronenbahn als ganzer zukommen und die Energie, welche dieser Art von Orientierung zukommt, würde in den Abständen der Tripletterme unter sich zum Ausdruck kommen. Sobald dann diese letztere Energie von vergleichbarer Grösse würde, wie der Abstand Singulett-Triplett, so ist infolge der zweierlei Orientierungsbestreben (Elektronenmagnet auf der innern Bahnschlinge gegen den Atomrest, bzw. Elektronenbahn als Ganzes gegen die Resultierende von Elektronenmagnet und Atomrest) das Eintreten von Komplikationen zu erwarten. Die Amplitude von in solcher Weise veranlassten Schwingungen, die mit einer Aenderung der Orientierung des Elektronenmagneten gegen den Atomrest, das heisst mit dem Auftreten von Interkombinationslinien verbunden wären, dürfte dann etwa proportional dem Verhältnis von Triplettabstand zum Abstände Singulett-Triplett angesetzt werden, die Intensität der Interkombinationslinien also selber proportional dem Quadrate dieses Verhältnisses. Im Falle von *Cd* und *Hg* sind die Abstände Singulett-Triplett ungefähr die selben und es wäre demgemäss zu erwarten, dass das Intensitätsverhältnis der entsprechenden Interkombinationslinien gleich dem Quadrate der Triplettaufspaltungen in den beiden Atomen wird. In der Tat ist nun der Abstand der Triplettkomponenten $2p_1 - 2p_3$ in Schwingungszahlen bei *Hg* gleich 6398, bei *Cd* gleich 1713. Das Verhältnis der Quadrate dieser Grössen ist gleich 14 und ist in der Tat, wie schon in der vorläufigen Mitteilung auf Grund der rein empirischen Tatsachen erwähnt wurde, recht annähernd gleich dem der oben angegebenen f -Werte.

Zusammenfassung.

1. Es wird auf Grund der Ansätze der Dispersionstheorie ein Ausdruck für die longitudinale magnetische Doppel-

brechung für den Fall beliebiger anomaler Zeemaneffekte angegeben.

2. Es wird eine Zusammenstellung über den Inhalt früherer Arbeiten gegeben, die sich mit anomaler Dispersion in der Nähe und mit der Absorption im Gebiete von Spektrallinien befassen. Die Ergebnisse sind dabei auf die selben Einheiten umgerechnet, teilweise neu berechnet und in mehreren Fällen durch Kombination mit neueren Daten ergänzt worden.

3. Es wird die anomale magnetische Rotationsdispersion gemessen in nicht leuchtendem Dampfe von *Tl* und *Cd*. Auf Grund dieser Messungen sind die *f*-Werte für die Linien:

<i>Tl</i>	3776 Å	$2p_2 - 2s$	$f = 0,08$	
	2768	$2p_2 - 3d_2$	0,20	
<i>Cd</i>	3261	$1S_2 - 2p_2$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$(\pm 0,2 \cdot 10^{-3})$
	2288	$1S - 2P$	1,20	$(\pm 0,05)$

Bei *Tl* wurden auch Linien beobachtet, die vom Zustande $2p_1$ ausgehen und deren Intensitätsverhältnisse werden wenigstens roh annäherungsweise bestimmt. Durch Anwendung der Intensitätsregeln für Multipletts können Schlüsse auf die absoluten *f*-Werte auch dieser Linien gezogen werden und auch Schlüsse für Linien, die nicht direkt beobachtet werden konnten. ($2p_2 - 3s$ und $2p_2 - 4d_2$).

4. Es wird diskutiert, in welcher Weise die absoluten und relativen *f*-Werte im Lichte verschiedener gegenwärtig in Betracht zu ziehender theoretischer Gesichtspunkte betrachtet werden und bis zu welchem Grade sie eventuell auch verstanden werden könnten. Währenddem die Frage nach den Hauptquantenzahlen unsicher ist, scheint sich in Bezug auf die Intensität der Interkombinationslinien eine korrespondenzmässige Betrachtung mit befriedigendem Resultate durchführen zu lassen.

Die Untersuchung wurde auf Veranlassung von Prof. N. BOHR ausgeführt am Institut für theoretische Physik in Kopenhagen. Ich möchte ihm, wie auch Herrn Prof. H. A. KRAMERS meinen Dank aussprechen für Anregungen, die ich erhalten habe, ebenso Herrn Prof. H. M. HANSEN für seine Mithilfe im Anfange der Versuche und Herrn Prof. T. TAKAMINE für die Hilfe bei einigen Versuchen an *Cd*. Der Aufenthalt in Kopenhagen ist mir vom International Education Board ermöglicht worden, wofür ich dieser Stiftung auch an dieser Stelle nochmals danken möchte.

Zürich, phys. chem. Inst. der Universität.

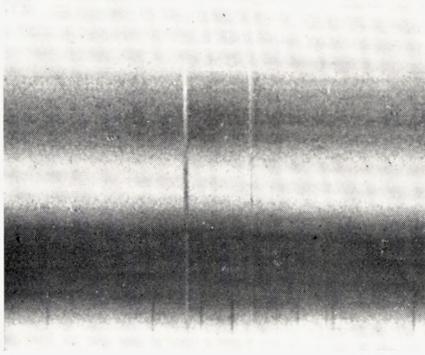
20. April 1926.

W. Kuhn.

INHALTSÜBERSICHT

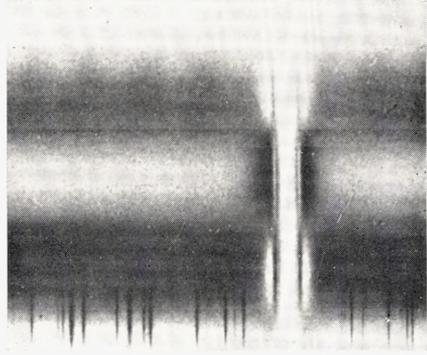
	Seite
Einleitung	3
1. Abschnitt: Zusammenhang zwischen Dispersion (Absorption) und Magnetorotation	6
Die Dispersionsformel; Vereinfachungen für den Fall der vor- liegenden Untersuchung	6
Berechnung der Magnetorotation für den Fall beliebiger ano- maler Zeemaneffekte	10
Beziehungen zu Absorption	8 und 15
2. Abschnitt: Ueber Resultate von älteren Untersuchungen	16
3. Abschnitt: Messung der magnetischen Rotationsdispersion in <i>Tl</i> und <i>Cd</i>	43
a) Versuchsanordnung	44
b) Messung des Drehwinkels	45
c) Messung von δ	46
d) Messung des Magnetfeldes	47
e) Temperatur und Dampfdruck	50
f) Versuche an <i>Tl</i>	54
Symmetrie des Effekts	58
Abhängigkeit <i>d</i> . Drehung von <i>d</i> . Wellenlänge	59
<i>f</i> -Werte für die Linien $2p_2 - 2s$ und $2p_2 - 3d_2$	61
Linien, die vom Zustande $2p_1$ ausgehen	64
Anwendung der Intensitätsbeziehungen in Multipletts ..	66
Statistische Verteilung auf die Zustände $2p_2$ und $2p_1$..	68
g) Versuche an <i>Cd</i> -Dampf	70
Erste Versuchsreihe	72
Zweite Versuchsreihe	74
4. Abschnitt: Diskussion	77
Zusammenfassung	85

$-2p_1 - 3d_1$
 $-2p_1 - 3d_2$



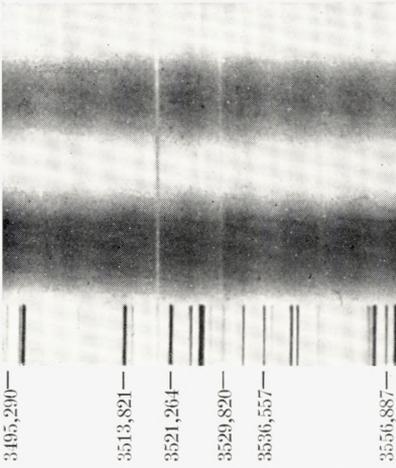
Vergl.
6,3 mal

$-2p_2 - 2s$

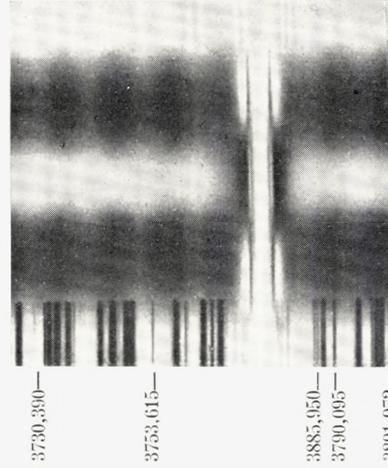


Nr. 1.
 $t_{R_2} = 960^\circ$

Vergl.
6,0 mal



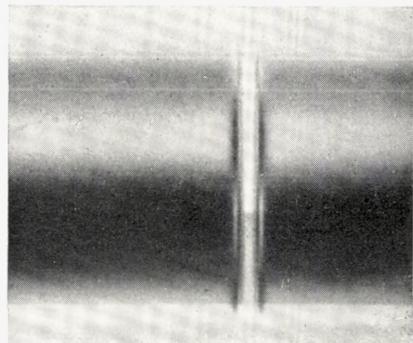
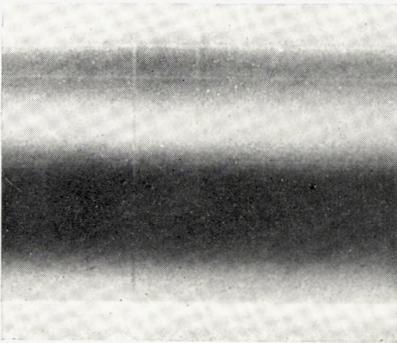
3495,290—
 3513,821—
 3521,264—
 3529,820—
 3536,557—
 3556,887—



3730,390—
 3753,615—
 3885,950—
 3790,095—
 3801,972—

Nr. 2.
 $t_{R_2} = 945^\circ$

Vergl.
3,0 mal



Nr. 3.
 $t_{R_2} = 920^\circ$

Magnetorotation an den Linien

$2p_2 - 2s$	$\lambda = 3776 \text{ \AA}$
$2p_2 - 3d_1$	$\lambda = 3519 \text{ \AA}$
$2p_2 - 2d_2$	$\lambda = 3529 \text{ \AA}$

MATHEMATISK-FYSISKE MEDDELELSER

UDGIVNE AF

DET KGL. DANSKE VIDENSKABERNES SELSKAB

5. BIND (KR. 13,10):

	Kr. Ø.
1. NIELSEN, NIELS: Recherches sur les Équations de Lagrange. 1923	3.20
2. KAMPÉ DE FÉRIET, J.: Sur une formule d'addition des Polynomes d'Hermite. 1923	0.50
3. HANSEN, H. M., TAKAMINE, T., and WERNER, SVEN: On the Effect of Magnetic and Electric Fields on the Mercury Spectrum. With two plates and figures in the text. 1923	2.25
4. NIELSEN, NIELS: Recherches sur certaines Équations de Lagrange de formes spéciales. 1923	3.00
5. NIELSEN, NIELS: Sur le genre de certaines Équations de Lagrange. 1923	2.25
6. KLOOSTERMAN, H. D.: Ein Satz über Potenzreihen unendlich vieler Variablen mit Anwendung auf Dirichletsche Reihen. 1923	1.00
7. NIELSEN, NIELS: Notes supplémentaires sur les Équations de Lagrange. 1923	0.75
8. HANSEN, H. M. and WERNER, S.: The Optical Spectrum of Hafnium. 1923	0.60
9. GJALDBÆK, J. K.: Über das Potential zwischen der 0.1 n und 3.5 n Kalomelektrode. 1924	0.60
10. HARTMANN, JUL.: Undersøgelser over Gnisten ved en Kvægsølvstraaalekommutator. 1924	1.25
11. BJERRUM, NIELS, UNMACK, AUGUSTA und ZECHMEISTER, LÁSZLÓ: Die Dissoziationskonstante von Methylalkohol. 1924	1.10
12. NIELSEN, JAKOB: Die Gruppe der dreidimensionalen Gittertransformationen. 1924	1.00

6. BIND (KR. 17,00):

1. NIELSEN, NIELS: Sur l'opération itérative des Équations de Lagrange. 1924	3.10
2. UREY, H. C.: On the Effect of perturbing Electric Fields on the Zeeman Effect of the Hydrogen Spectrum. 1924	0.65
3. BØGGILD, O. B.: On the Labradorization of the Feldspars. With one plate. 1924	3.00
4. PEDERSEN, P. O.: Om elektriske Gnister. II. Eksperimentelle Undersøgelser over Gnistforsinkelse og Gnistdannelse. Med 7 Tavler. 1924	4.30

	Kr. Ø.
5. JUEL, C.: Über Flächen von Maximalindex. 1924.....	1.25
6. NIELSEN, NIELS: Sur une Équation de Lagrange. 1924	1.25
7. HEVESY, G. DE: Recherches sur les propriétés du Hafnium. Avec 2 planches. 1925	6.25
8. BOHR, HARALD: Neuer Beweis eines allgemeinen Kronecker'schen Approximationsatzes. 1924	0.50
9. BJERRUM, NIELS and EBERT, LUDWIG: On some recent Investigations concerning Mixtures of Strong Electrolytes (Transference Numbers and Amalgam Equilibria). 1925	0.75
10. LANDAU, EDM.: Die Ungleichungen für zweimal differentiierbare Funktionen. 1925	1.60

7. BIND (under Pressen):

1. BOHR, HARALD: Unendlich viele lineare Kongruenzen mit unendlich vielen Unbekannten. 1925.....	1.40
2. HARTMANN, JUL., and TROLLE, BIRGIT: On Beat-phenomena in Cylindrical Tubes exposed to Sound-waves. With three plates. 1925	2.85
3. PAULI, W. jr.: Ueber die Intensitäten der im elektrischen Feld erscheinenden Kombinationslinien. 1925	0.65
4. HARDY, G. H. and LITTLEWOOD, J. E.: A theorem concerning series of positive terms, with applications to the theory of functions. 1925	0.90
5. STEFFENSEN, J. F.: On a Generalization of Nörlund's Polynomials. 1926.....	1.00
6. HARTMANN, JUL., and TROLLE, BIRGIT: New investigation on the air jet generator for acoustic waves. 1926.....	2.40
7. MOLLERUP, JOHS.: Sur l'approximation d'un nombre irrationnel par des carrés rationnels. 1926	0.80
8. NIELSEN, NIELS: Sur certains développements d'une fonction holomorphe. 1926.....	0.75
9. BJERRUM, NIELS: Untersuchungen über Ionenassoziation. I. Der Einfluss der Ionenassoziation auf die Aktivität der Ionen bei mittleren Assoziationsgraden. 1926	2.00
10. NIELSEN, NIELS: Recherches sur les fonctions cylindriques et sur certaines fonctions analogues. 1926	1.35
11. HEVESY, G.: On the Missing Element 87. 1926	0.60
12. KUHN, W.: Die Stärke der anomalen Dispersion in nicht leuchtendem Dampfe von Thallium und Cadmium. 1926....	3.75

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematisk-fysiske Meddelelser. **VII**, 13.

ON THE QUANTUM THEORY
EXPLANATION OF THE ANOMALIES IN
THE 6th AND 7th PERIODS OF THE
PERIODIC TABLE

BY

Y. SUGIURA AND H. C. UREY



KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1926

Pris: Kr. 1,15.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskabs videnskabelige Meddelelser udkommer fra 1917 indtil videre i følgende Rækker:

Historisk-filologiske Meddelelser,
Filosofiske Meddelelser,
Mathematisk-fysiske Meddelelser,
Biologiske Meddelelser.

Hele Bind af disse Rækker sælges 25 pCt. billigere end Summen af Bogladepriserne for de enkelte Hefter.

Selskabets Hovedkommissionær er *Andr. Fred. Høst & Søn*, Kgl. Hof-Boghandel, København.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematisk-fysiske Meddelelser. **VII**, 13.

ON THE QUANTUM THEORY
EXPLANATION OF THE ANOMALIES IN
THE 6th AND 7th PERIODS OF THE
PERIODIC TABLE

BY

Y. SUGIURA AND H. C. UREY



KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1926

Introduction.

It is well known that the family of rare earths in the 6th period of the periodic table occupies an anomalous position, as no homologous family is found in the other periods. According to Bohr's theory the appearance of the rare earth family is a natural consequence of the gradual development of the group-structure of the electronic distribution in the atom. In fact the appearance of this family is attributed to the completion of the four-quantum group by the addition of the 4th sub-group. According to the theory we should expect an analogous family in the 7th period of the periodic table corresponding to the addition of the 4th subgroup to the five-quantum group. The non-appearance of such a family among the known elements must be attributed to the different conditions in the atom during the development of the 4- and 5-quantum groups, which brings about a relative delay in the development of the latter group. It is the object of the present paper to examine this point by a closer investigation of the fields of force in the atom which are responsible for the binding of electrons.

FUES¹ and HARTREE² have already treated the interatomic fields of force by showing that it is possible to ac-

¹ E. FUES, *Zs. für Phys.* 11,364, 1922; 12,1, 1923; 13,211, 1923; 21,265, 1924.

² D. R. HARTREE, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 21,625, 1923.

count for *X*-ray levels by comparison with stationary orbits in a central field. Especially FUES¹ showed how the field corresponding to Caesium (the first element in the 6th period) did not yet allow the binding of electrons belonging to the 4th subgroup of the 4-quantum group, but that the conditions for this binding are so nearly fulfilled, that such electrons must be expected to appear in the atoms of elements in the early part of the 6th period. In order to investigate the above anomaly Urey made an investigation of the central fields of the atoms in the 7th period by the same method as that used by Fues. This calculation predicted in accordance with the observed structure of the periodic table, that the conditions for the appearance of the fourth group of the 5-quantum group are not yet fulfilled in uranium.

The difficulty of the theoretical explanation of the fine structure in *X*-ray levels left these considerations not quite satisfactory. The difficulty has, however, been removed by the recognition of the magnetic moment to be attributed to each electron, and by the establishment of a rational quantum mechanics. This development at the same time suggested some modifications in the calculation and the work has therefore been continued by Sugiura with the result that it is possible to obtain satisfactory support for the above conclusions as regards the explanation of the anomaly in the periodic table.

§ 1. *X*-Ray levels and central orbits.

In the analysis of spectral problems it has been useful to compare the binding of each electron in the atom with

¹ E. FUES, *Zs. für Phys.* 21,265, 1924.

the stationary states of an electron in a central field of force. It was assumed that these states could be represented by mechanical orbits of the electron picked out among the continuous multitude of such orbits by means of the so-called quantum rules. In the case of central orbits these rules may be written in the form:

$$\oint p_r dr = n_r h, \quad \int_0^{2\pi} p_\varphi d\varphi = 2\pi p_\varphi = n_\varphi h \quad (1)$$

where p_r and p_φ are the generalised momenta conjugated to the polar coordinates r and φ , while h is Planck's constant and n_r and n_φ are integers, the so-called radial and azimuthal quantum number. In the case of a Coulomb field, where the orbits are Keplerian ellipses, the energy depends only on the sum $n = n_r + n_\varphi$, which is denoted as the principal quantum number. In the interior of the atom this number will in the well known way determine the strength of the electron-binding to the first approximation, and the group of electrons corresponding to the same value of n forms what is called the n -quantum group. When completed, this group contains $2n^2$ electrons. The subdivision of the group structure is intimately connected with the appearance of two quantum numbers in the theory of central orbits. Thus corresponding to the n different types of n -quantum orbits we recognize n -subgroups of each group. The orbit corresponding to each such subgroup is denoted by the symbol n_k , where the subordinate quantum number k takes the values 1 to n . A completed subgroup contains $4k - 2$ electrons. As regards the interpretation of X-ray levels it is as well known possible to characterize the levels, known as K , L , M , by the principal quantum numbers 1, 2, 3. For a time a difficulty consisted in cor-

relating the multiplicity of these levels in a unique way with the sub-ordinate quantum number k . In fact the appearance of the so-called "screening" and "relativity" doublets in the levels suggested the necessity of correlating two values k_1 and k_2 to each level, each referring to certain features of the theory of central orbits.¹ Recently, however, all difficulties have been removed by the introduction of the idea of the spinning electron.² On classical mechanics the orbit of a spinning electron in a central field will not be plane, but can be described as a plane central orbit performing a precession round a fixed axis in space. As a consequence each level which would correspond to given values of n and k is generally split up in two levels. The theory shows that such a pair of levels will form a "relativity" doublet, their distance apart being just equal to the distance which on Sommerfeld's theory of the influence of the relativity modifications on the stationary states of a hydrogen-like atom, would appear between two n_k levels, corresponding to successive values of k . Only the level corresponding to the first subgroup ($k = 1$) is not split up, but shifted in the direction of the n_2 level. Moreover the theory explains that the distance between two neighbouring levels, corresponding to successive values of k , will just be a screening doublet. Due to this development of the theory it is now possible from the observed levels to deduce a simpler system of levels which would correspond to an imagined atom, in which the influence of the relativity modification and of the electronic spin on the binding of the electrons

¹ N. BOHR and D. COSTER, *Zs. für Phys.* 12, 342, 1923.

² G. E. UHLENBECK and S. GOUDSMIT, *Nature*, 117, 264, 1926; F. R. BICHOWSKY and H. C. UREY, *Proc. Nat. Acad. of Sciences* 12, 80, 1926; L. H. THOMAS, *Nature*, 117, 514, 1926; W. HEISENBERG and P. JORDAN, *Zs. für Phys.* 37, 263, 1926.

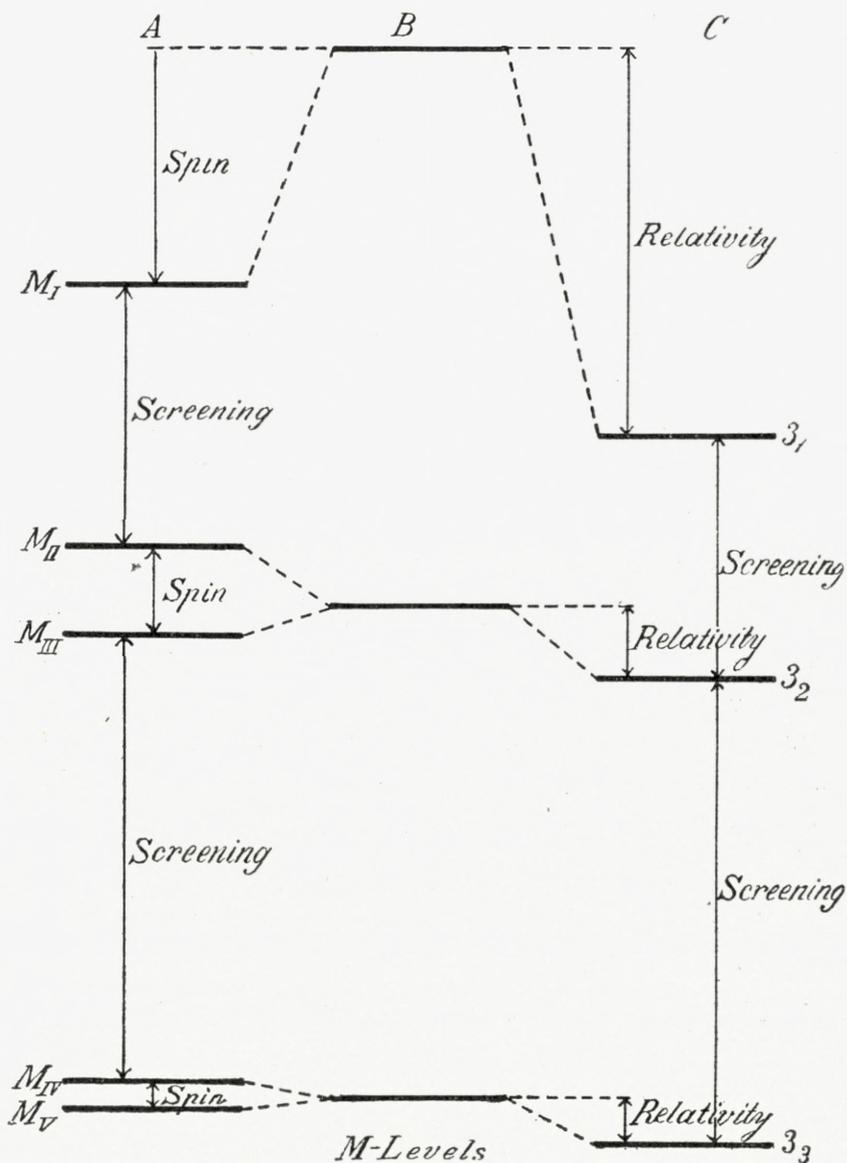


Fig. 1.

were absent. This procedure is illustrated by the accompanying figure referring to the M -levels. In column A is given a complete scheme corresponding to the theoretical interpretation of the observed levels. In column B the

system of levels is given which would appear if only the spin were neglected. Column *C* illustrates the levels in absence of the relativity modifications. It is easily found that the reduction of the levels in question with a degree of approximation sufficient for our purpose may be obtained by taking the distances between two neighbouring n_k levels equal to the observed screening doublets, and by fixing the absolute values of the n_n level by subtracting from the smallest term observed (in Fig. 1 M_V) a quantity equal to $\frac{R}{N^4} \cdot \frac{1}{4} \cdot \alpha^2 (N-s)^4$ which on Sommerfeld's theory appears as the first approximation of the relativity correction for a circular n -quantum orbit. Here R is Rydberg's constant, $\alpha = \frac{2\pi e^2}{ch}$ and s a screening constant, which for the K -level ($n = 1$) may be taken equal to 1, and for the L -levels, M -levels etc. equal to the empirical screening constant in the smallest relativity doublet.

This simplification of the problem by reduction of the levels may be considered as quite rational both from the point of view of the empirical laws governing the multiplicity of X -ray levels and from the quantum-mechanical analysis of the effect of electronic spin and relativity modifications on hydrogenlike spectra.¹ A comparison of the system of reduced levels with the atomic model, however, is, according to the modern development of the quantum theory, strictly speaking no mechanical problem. Nevertheless the above mentioned close analogy between the reduced level structure and the system of stationary states to be expected from central orbits on the basis of the relations (1), suggests that an insight in the origin of these levels may be obtained by a mechanical analysis of orbits in a

¹ HEISENBERG and JORDAN, *Zs. für Phys.* 1. c.

central field of force. Instead, however, of identifying the subordinate quantum number k with the azimuthal quantum number n_φ , we may from the researches of WENTZEL¹ on X-ray spectra, and of BORN and HEISENBERG² on optical spectra infer that a more suitable basis for the analysis is obtained if n_φ is taken equal to $k - \frac{1}{2}$, and accordingly is given the values $\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots, n - \frac{1}{2}$.

In order now for a given atom to find a central field which is suitable for representing the X-ray levels, we proceed in a manner analogous to that followed by Fues and Hartree. Calling the potential of the electron in the field V , the energy equation may be written in the form

$$\frac{1}{2m} \left(p_r^2 + \frac{p_\varphi^2}{r^2} \right) + V = -W$$

where W is the work necessary to remove the electron from the field. Denoting the reduced spectroscopic levels by $\nu_{n,k}$, we may write

$$W = \frac{\nu_{n,k}}{R} W_0, \quad W_0 = \frac{2\pi^2 e^4 m}{h^2}.$$

Introducing the variable ϱ by

$$r = a_0 \varrho, \quad a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 e^2 m},$$

we now get from the quantum conditions, eliminating p_φ

$$n - \left(k - \frac{1}{2} \right) = \frac{1}{\pi} \int_{\varrho_{\min}}^{\varrho_{\max}} \frac{d\varrho}{\varrho} \sqrt{Q(\varrho) - P(\varrho)} \quad (2)$$

where

¹ G. WENTZEL, Ann. der Phys. 76, 803, 1925.

² M. BORN and W. HEISENBERG, Zs. für Phys. **23**, 388, 1924.

$$P(\varrho) = \frac{\nu_{n,k}}{R} \varrho^2 + k(k-1), \quad Q(\varrho) = -\varrho^2 \frac{V}{W_0} - \frac{1}{4}.$$

In order to determine the function V for a given element the procedure is now to draw a set of parabolas, one for each level, representing the functions $P(\varrho)$, and then by trial in the diagram to draw a Q -curve intersecting these parabolæ in such a way that the condition (2) is satisfied with as high an accuracy as possible.

The use of fractional values for the radial and azimuthal quantum numbers implies that in our case the P -curves always cut the Q -curve in two points, in contrast to the treatment of Fues and Hartree where the use of integral quantum numbers in (1) implies that the Q -curve will be tangent to those P -curves for which $n = k$. In drawing the Q -curve we start from small values of ϱ , and construct the Q -curve so as to satisfy condition (2) for the K - and L -levels. Having thus obtained the Q -curve for the inner part of the atom near the nucleus we proceed outwards by trial, taking the M - and L -levels into account.

It is of interest to note that it is possible to obtain a check on the field of force calculated in this way from the reduced levels by a consideration of the screening constants entering into the representation of the relativity doublets. These constants are defined by the Sommerfeld formula

$$\frac{\Delta\nu}{R} = \frac{(N-s)^4 \alpha^2}{n^3 k(k-1)}.$$

From the theory of the origin of these doublets as due to the electronic spin, it follows that s can be obtained from the equation

$$\overline{\left(\frac{N_{\text{eff}}}{r^3}\right)} = (N-s) \left(\frac{1}{n^3}\right)_{N-s}$$

where N_{eff} is defined by equating the electric force in the atom at a distance r from the nucleus to $\frac{e N_{\text{eff}}}{r^2}$, and where the right side of the equation refers to an electron which is bound in the Coulomb field surrounding a nucleus of charge $(N-s)$ in a state corresponding to the same values of n and k . The lines above the symbols in the formula indicate time-mean values which strictly speaking are to be taken in the sense of the quantum mechanics. It is, however, to be expected that a high degree of approximation may be obtained by taking the mean values over orbits defined by the relation (1). For the calculation of s , we obtain in this way the formula

$$(N-s)^4 = n^3 \left(k - \frac{1}{2} \right)^3 \left(\frac{N_{\text{eff}}}{\varrho^3} \right), \quad (3)$$

where ϱ is defined as above.

§ 2. Application to elements in the 6th period.

In the calculation of the central field we have used the X-ray terms obtained by BOHR and COSTER¹, HJALMAR² DOLEJSEK³ and NISHINA.⁴ The results are given in Table I for the atoms of caesium, lanthanum and neodymium, and the curves of Q for Cs and Nd are shown in figs. 2 and 3. As shown in the table it has been possible to construct the Q -curves so as to fit condition (2) with a very close approximation for almost all levels. In fig. 4 a representation is given of the variation of N_{eff} with ϱ for caesium. While the field used by Fues is represented by the broken line, the full curve corresponds to our calculations. It is

¹ N. BOHR and D. COSTER, l. c.

² E. HJALMAR, Zs. für Phys. 15, 65, 1923.

³ V. DOLEJSEK, Zs. für Phys. 21, 111, 1924.

⁴ Y. NISHINA, Phil. Mag. 49, 521, 1925.

Table I.

Level	$\frac{\nu}{R}$ observed			$\frac{\nu}{R}$ reduced			n_k	$(n-k)$ calc.		
	Cs (55)	La (57)	Nd (60)	Cs	La	Nd		Cs	La	Nd
K _I ...	2646.0	2864.2	3214.2	2533.0	2733.5	3088.1	1 ₁	0.00	0.00	0.00
L _I ...	421.8	462.9	526.2	390.4	426.3	480.0	2 ₁	1.00	1.01	1.01
L _{II} ...	394.9	434.2	495.5	363.5	397.6	449.3	2 ₂	0.00	0.00	0.00
L _{III} ...	369.3	404.4	457.8							
M _I ...	89.8	100.7	116.5	83.4	92.9	106.0	3 ₁	1.99	2.00	2.00
M _{II} ...	79.3	90.0	104.8	72.9	82.2	94.3	3 ₂	0.99	1.00	0.99
M _{III} ...	74.4	84.0	96.8							
M _{IV} ...	54.6	62.9	74.2	53.1	61.1	71.7	3 ₃	0.00	0.00	0.00
M _V ...	53.6	61.7	72.5							
N _I ...	17.1	20.5	23.7	15.9	19.4	22.3	4 ₁	2.99	3.00	3.00
N _{II} ...	13.6	16.5	19.2	12.4	15.4	17.8	4 ₂	2.00	1.99	2.00
N _{III} ...	12.6	15.4	17.8							
N _{IV} ...	5.9	7.8	9.2	5.7	7.8	9.2	4 ₃	1.00	1.00	1.01
N _V ...	5.7	7.8	9.2							
O _I ...	1.9	3.0	3.1	1.9	3.0	3.1	5 ₁	3.96	3.93	3.90
O _{II} ...	1.7	2.3	2.7	1.7	2.3	2.7	5 ₂	2.80	2.90	2.80

seen, that our procedure gives a more smooth variation of the field, at the same time as it allows a closer agreement

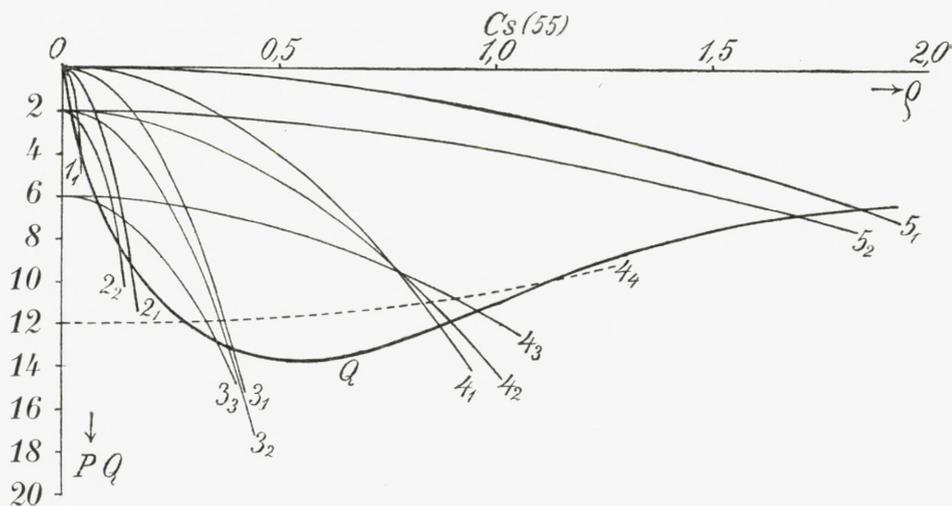


Fig. 2.

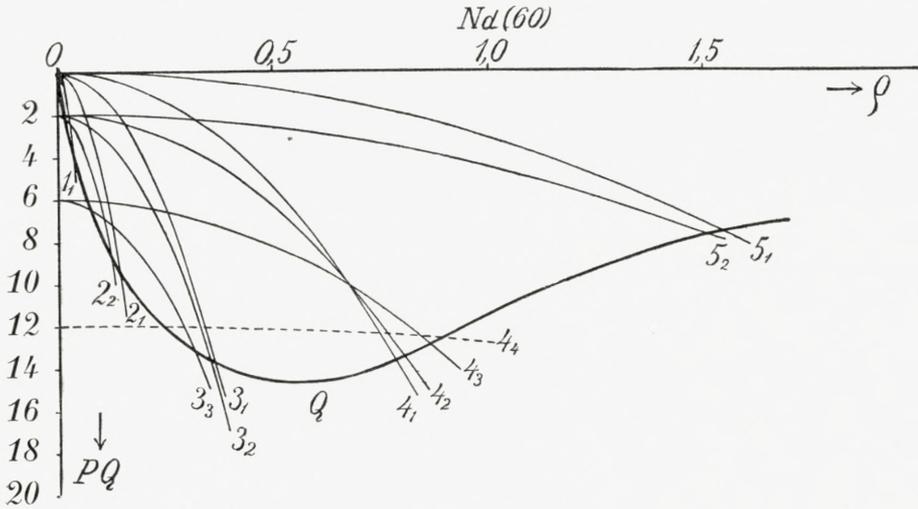


Fig. 3.

with the quantumtheoretical expectation. For caesium we find by formula (3) for the screening constants appearing

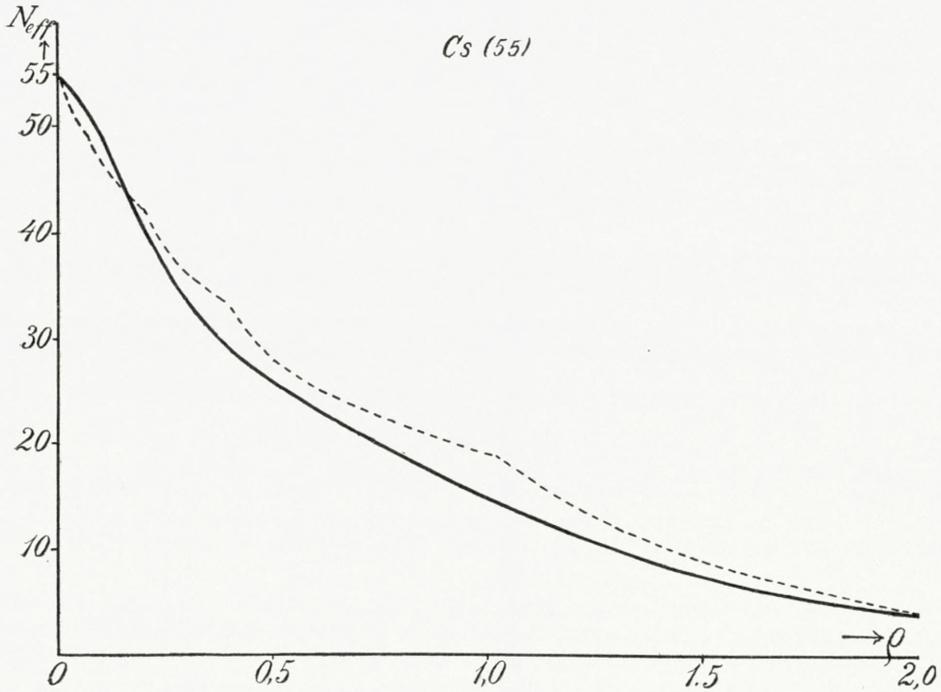


Fig. 4.

in the relativity doublets L_{II} , L_{III} and M_{II} , M_{III} and M_{IV} , M_V , 2,8, 12,4 and 9,2 respectively in close agreement with empirical values 3,5, 13,0 and 8,4.¹ The accuracy with which the screening constants of the N -doublets are known is so small that such a comparison would have only little interest. As regards the O -levels the empirical values for $\frac{\nu}{R}$ are so uncertain that no weight can be attached to the deviations of the $(n-k)$ values in the table from integers. Moreover, these levels depend essentially on the field in the outer region of the atom, which is only of secondary interest for the present investigation. Our main object is, in fact, to examine the conditions for the appearance in the interior of the atoms of electrons which are bound in 4_4 states. As a result of this examination it was found, that it was possible for all three elements to draw a P -parabola which corresponds to $n = 4$ and $k = 4$. While, for Nd this parabola corresponds to the positive $\frac{\nu}{R}$ value 0,70, it was found that negative values for $\frac{\nu}{R}$ had to be used in the case of Cs and La . Thus for Cs we obtained $\frac{\nu}{R} = -1,71$ and for La $\frac{\nu}{R} = -0,25$. This means that in the two latter elements an electron cannot be bound in the interior of the atom in a 4_4 state. In order to judge where such electrons may appear for the first time, we have on fig. 5 given a diagram which represents the calculated value of $\frac{\nu}{R}$ as a function of the atomic number. From the curve drawn through the three points we are led to expect that the first element in which the 4_4 levels appear will be Cerium which is actually the first member of the family of the rare earths.

¹ This agreement would remove the apparent difficulty in the theory of the spinning electron pointed out by WENTZEL (*Zs. für Phys.* 37, 911, 1926) in connection with a theoretical computation of the screening constants in X -ray dublets.

Notwithstanding the limitation inherent in the method applied, this agreement with the theoretical considerations of Bohr as regards the origin of the rare earths, gives

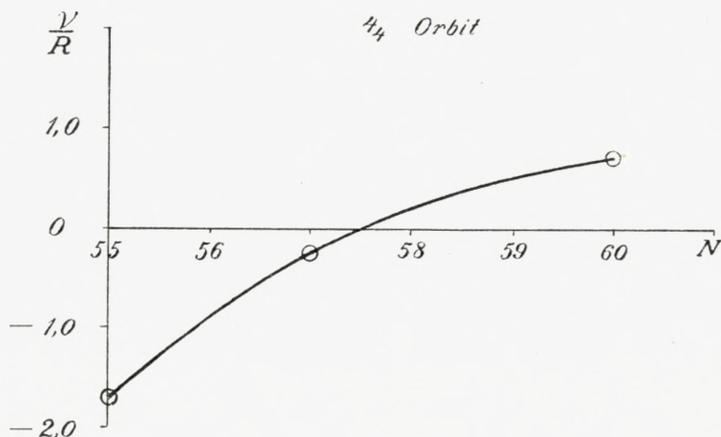


Fig. 5.

undoubtedly strong support for the applicability of this method for our present purpose.

§ 3. Application to elements in the 7th period.

Table II contains in a similar way as Table I the results of our calculations regarding the elements *Th* and *U*. For *U* the *Q* curve is given in fig. 6. The question as regards the appearance of electrons in 5_4 states is also discussed in the same way as the appearance of 4_4 states in the previous paragraph. It was found that for both elements a *P*-parabola could be drawn corresponding to $n = 5$ and $k = 4$, but for both the values of the corresponding level were found to be negative. For thorium $\frac{\nu}{R} = -2,0$ and for Uranium $\frac{\nu}{R} = -1,1$. Extrapolating, as shown in fig. 7, by

means of a straight line we are led to the expectation that levels corresponding to interior 5_4 electrons should not

Table II.

Level	$\frac{\nu}{R}$ observed		$\frac{\nu}{R}$ reduced		n_k	$(n-k)$ calc.	
	Th (90)	U (92)	Th	U		Th	U
K _I	8073.5	8477	7239.7	7565.7	1 ₁	0.00	0.00
L _I	1509.7	1603.0	1212.3	1275.5	2 ₁	1.00	1.00
L _{II}	1451.5	1539.8	1154.1	1212.3	2 ₂	0.00	0.00
L _{III}	1200.6	1263.2					
M _I	381.6	408.9	307.7	324.6	3 ₁	2.01	2.00
M _{II}	354.4	382.1	280.5	297.8	3 ₂	1.00	0.99
M _{III}	298.0	317.2					
M _{IV}	256.6	274.0	239.1	254.6	3 ₃	0.00	0.00
M _V	244.9	261.0					
N _I	98.6	106.6	76.5	83.9	4 ₁	3.01	3.00
N _{II}	90.2	95.7	68.1	73.0	4 ₂	1.98	2.00
N _{III}	71.2	77.1					
N _{IV}	50.6	56.3	47.5	52.2	4 ₃	1.00	1.00
N _V	48.8	53.6					
N _{VI}	24.8	28.4	23.5	27.0	4 ₄	0.00	0.01
N _{VII}	24.0	27.6					
O _I	19.8	23.9	10.6	15.5	5 ₁	4.02	4.02
O _{II}	16.2	18.2	7.0	9.8	5 ₂	3.01	3.01
O _{III}	7.6	12.4					
O _{IV}	5.5	8.6	4.9	6.0	5 ₃	2.00	2.00
O _V	4.9	6.0					

appear before an element with atomic number 95. Just as our calculations in the former paragraph were in close agreement with the observed appearance of the rare earth elements, we have in this obtained an explanation of the apparent anomaly in the periodic table that no analogy to the rare earth family has been detected in the known elements within the 7th period.

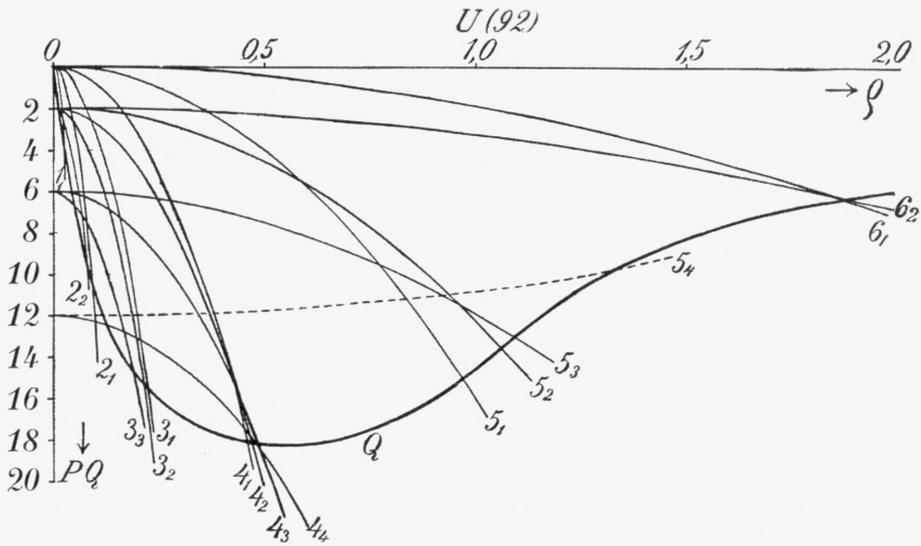


Fig. 6.

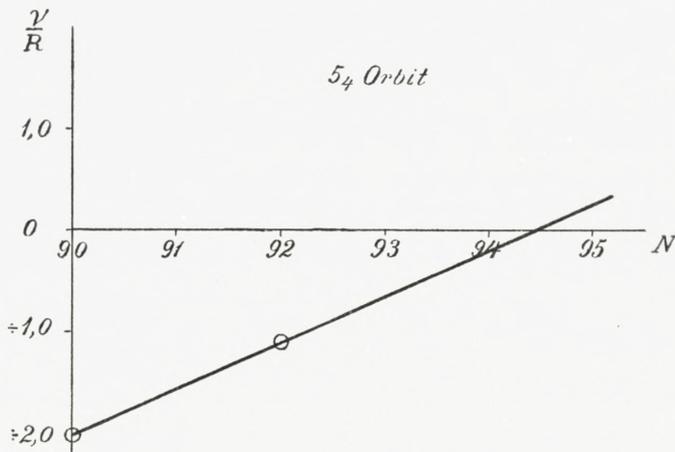


Fig. 7.

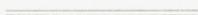
Concluding remarks.

Through an examination of the field of force in the interior of the atom it is shown that a satisfactory explanation can be given of the apparent anomalies in the 6th and 7th period of the system of the elements. Although the method applied, in making use of orbital pictures, does not quite correspond to the present state of the quantum theory, arguments are developed for the reliability of the conclusions reached as regards the present purpose.

The authors wish to thank Professor N. BOHR, who suggested this research, for the interest he has taken and for his advice given during the progress of the work.

Institut for teoretisk Fysik.

Copenhagen, June 1926.



MATHEMATISK-FYSISKE MEDDELELSER

UDGIVNE AF

DET KGL. DANSKE VIDENSKABERNES SELSKAB

5. BIND (KR. 13,10):

	Kr. Ø.
1. NIELSEN, NIELS: Recherches sur les Équations de Lagrange. 1923	3.20
2. KAMPÉ DE FÉRIET, J.: Sur une formule d'addition des Polynomes d'Hermite. 1923	0.50
3. HANSEN, H. M., TAKAMINE, T., and WERNER, SVEN: On the Effect of Magnetic and Electric Fields on the Mercury Spectrum. With two plates and figures in the text. 1923	2.25
4. NIELSEN, NIELS: Recherches sur certaines Équations de Lagrange de formes spéciales. 1923.	3.00
5. NIELSEN, NIELS: Sur le genre de certaines Équations de Lagrange. 1923.	2.25
6. KLOOSTERMAN, H. D.: Ein Satz über Potenzreihen unendlich vieler Variabeln mit Anwendung auf Dirichletsche Reihen. 1923.	1.00
7. NIELSEN, NIELS: Notes supplémentaires sur les Équations de Lagrange. 1923.	0.75
8. HANSEN, H. M. and WERNER, S.: The Optical Spectrum of Hafnium. 1923.	0.60
9. GJALDBÆK, J. K.: Über das Potential zwischen der 0.1 n und 3.5 n Kalomelektrode. 1924.	0.60
10. HARTMANN, JUL.: Undersøgelser over Gnisten ved en Kvægsølvstraaalekommutator. 1924.	1.25
11. BJERRUM, NIELS, UNMACK, AUGUSTA and ZECHMEISTER, LÁSZLÓ: Die Dissoziationskonstante von Methylalkohol. 1924.	1.10
12. NIELSEN, JAKOB: Die Gruppe der dreidimensionalen Gittertransformationen. 1924.	1.00

6. BIND (KR. 17,00):

1. NIELSEN, NIELS: Sur l'opération itérative des Équations de Lagrange. 1924.	3.10
2. UREY, H. C.: On the Effect of perturbing Electric Fields on the Zeeman Effect of the Hydrogen Spectrum. 1924	0.65
3. BØGGILD, O. B.: On the Labradorization of the Feldspars. With one plate. 1924	3.00
4. PEDERSEN, P. O.: Om elektriske Gnister. II. Eksperimentelle Undersøgelser over Gnistforsinkelse og Gnistdannelse. Med 7 Tavler. 1924	4.30

	Kr. Ø.
5. JUEL, C.: Über Flächen von Maximalindex. 1924.....	1.25
6. NIELSEN, NIELS: Sur une Équation de Lagrange. 1924	1.25
7. HEVESY, G. DE: Recherches sur les propriétés du Hafnium. Avec 2 planches. 1925	6.25
8. BOHR, HARALD: Neuer Beweis eines allgemeinen Kronecker'- schen Approximationssatzes. 1924	0.50
9. BJERRUM, NIELS and EBERT, LUDWIG: On some recent Investi- gations concerning Mixtures of Strong Electrolytes (Trans- ference Numbers and Amalgam Equilibria). 1925	0.75
10. LANDAU, EDM.: Die Ungleichungen für zweimal differentiier- bare Funktionen. 1925	1.60

7. BIND (under Pressen):

1. BOHR, HARALD: Unendlich viele lineare Kongruenzen mit un- endlich vielen Unbekannten. 1925.....	1.40
2. HARTMANN, JUL., and TROLLE, BIRGIT: On Beat-phenomena in Cylindrical Tubes exposed to Sound-waves. With three plates. 1925	2.85
3. PAULI, W. jr.: Ueber die Intensitäten der im elektrischen Feld erscheinenden Kombinationslinien. 1925	0.65
4. HARDY, G. H. and LITTLEWOOD, J. E.: A theorem concerning series of positive terms, with applications to the theory of functions. 1925.....	0.90
5. STEFFENSEN, J. F.: On a Generalization of Nörlund's Polyno- mials. 1926.....	1.00
6. HARTMANN, JUL., and TROLLE, BIRGIT: New investigation on the air jet generator for acoustic waves. 1926.....	2.40
7. MOLLERUP, JOHS.: Sur l'approximation d'un nombre irrationnel par des carrés rationnels. 1926	0.80
8. NIELSEN, NIELS: Sur certains développements d'une fonction holomorphe. 1926.....	0.75
9. BJERRUM, NIELS: Untersuchungen über Ionenassoziation. I. Der Einfluss der Ionenassoziation auf die Aktivität der Ionen bei mittleren Assoziationsgraden. 1926	2.00
10. NIELSEN, NIELS: Recherches sur les fonctions cylindriques et sur certaines fonctions analogues. 1926	1.35
11. HEVESY, G.: On the Missing Element 87. 1926	0.60
12. KUHN, W.: Die Stärke der anomalen Dispersion in nicht leuchtendem Dampfe von Thallium und Cadmium. 1926....	3.75
13. SUGIURA, Y. and UREY, H. C.: On the Quantum Theory explana- tion of the Anomalies in the 6th and 7th Periods of the Periodic Table. 1926.....	1.15

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

Mathematisk-fysiske Meddelelser. **VII**, 14.

BERECHNUNG
DES ENERGIEWERTES DES
WASSERSTOFFMOLEKEL-IONS (H_2^+)
IM NORMALZUSTAND

VON

ØYVIND BURRAU



KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1927

Pris: Kr. 0,90.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskabs videnskabelige Meddelelser udkommer fra 1917 indtil videre i følgende Rækker:

Historisk-filologiske Meddelelser,
Filosofiske Meddelelser,
Mathematisk-fysiske Meddelelser,
Biologiske Meddelelser.

Hele Bind af disse Rækker sælges 25 pCt. billigere end Summen af Bogladepriserne for de enkelte Hefter.

Selskabets Hovedkommissionær er *Andr. Fred. Høst & Søn*, Kgl. Hof-Boghandel, København.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

Mathematisk-fysiske Meddelelser. **VII**, 14.

BERECHNUNG
DES ENERGIEWERTES DES
WASSERSTOFFMOLEKEL-IONS (H_2^+)
IM NORMALZUSTAND

VON

ØYVIND BURRAU



KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL

BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1927

§ 1.

Einleitung.

Die ionisierte Wasserstoffmolekel (H_2^+) besteht aus zwei Wasserstoffkernen und einem Elektron. Sieht man von Rotation und Schwingungen der Kerne ab, was wegen der grossen Massen der Kerne in erster Näherung gestattet ist, so steht man nach der klassischen Mechanik einem Zweizentren-Problem gegenüber: der Bewegung einer Partikel unter dem Einfluss eines Kraftfeldes, das von der Anziehung (mit dem Quadrate des Abstandes umgekehrt proportional) nach zwei festen Zentren herrührt. PAULI¹ und NIESSEN² versuchten, die Energiewerte der stationären Zustände des Systems zu bestimmen, indem sie in das klassische Problem Quantenbedingungen einführten. Mit den Messungen der Ionisierungs- und Anregungsspannungen verglichen, zeigten die so erhaltenen theoretischen Resultate so grosse Diskrepanzen, dass das Versagen der damalige Theorie hier, wie auch beim Heliumatom, zutage trat. Nach der Entwicklung einer rationellen Quantenmechanik durch HEISENBERG und SCHRÖDINGER hat sich die Frage wesentlich verschoben. Insbesondere ermöglicht die SCHRÖDINGERSCHE

¹ W. PAULI jun. Ann. d. Phys. 68, 177, 1922.

² K. F. NIESSEN: Zur Quantentheorie des Wasserstoffmoleküliions (Diss.) Utrecht 1922.

Theorie einen direkten Angriff auf das vorliegende Problem¹, indem wir vor die rein mathematische Frage gestellt werden, den Energieparameter E in der partielle Differentialgleichung

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{r_1} + \frac{e^2}{r_2} \right) \psi = 0 \quad (1)$$

so festzulegen, dass ψ als eine im ganzen Raume endliche und eindeutige Funktion von (x, y, z) bestimmt wird.

Hier ist $r_1^2 = x^2 + y^2 + (z+c)^2$ und $r_2^2 = x^2 + y^2 + (z-c)^2$, wo $2c$ der Abstand zwischen den Kernen ist. Dadurch bekommt man für jeden Wert des Abstandes der Kerne eine Anzahl Energiewerte, die den stationären Zustände des Zweizenterproblems entsprechen. Um dann zu jedem dieser Zustände die entsprechende Gleichgewichtslage der Kerne zu bestimmen, fügen wir die relative potentielle Energie der Kerne hinzu und suchen den Abstand, für welchen die so erhaltene totale Energie des Systems ein Minimum besitzt. Für diesen Abstand verschwindet dann der Mittelwert der Kräfte, die insgesamt auf einen der beiden Kerne wirken. In der vorliegenden Abhandlung wird eine solche Berechnung für den Zustand durchgeführt, der hinsichtlich der Elektronenbewegung den Normalzustand repräsentiert und bei dem für jeden Kernabstand E den kleinsten Wert hat. Die zugehörige Eigenfunktion hat keine Nullstellen und kann daher überall positiv angenommen werden. Die Berechnung ist mittels numerischer Methoden ausgeführt. Bevor wir aber diese in § 3 näher beschreiben, wollen wir in § 2 die für die numerische Behandlung geeigneten Arbeitsgleichungen herleiten. In § 4 wird dann das Resultat der Rechnung mit den experimentellen Daten verglichen.

¹ F. HUND (Zs. f. Phys. 40, 742, 1927) hat das Termsystem qualitativ untersucht und auseinandergesetzt.

§ 2.

Mathematische Transformation des Problems.

Wie beim klassischen Zweizenterproblem wird durch Einführung elliptischer Koordinaten eine Separation der Variablen herbeigeführt. Die neuen Koordinaten sind $\lambda = \frac{r_1 + r_2}{2c}$ und $\mu = \frac{r_1 - r_2}{2c}$ und der Azimutalwinkel φ .

Die Gleichung (1) kann zuerst so geschrieben werden, dass statt (x, y, z) und (r_1, r_2) nur (r_1, r_2, φ) vorkommen, nämlich in der folgenden Form:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial r_1^2} + \frac{2}{r_1} \frac{\partial \psi}{\partial r_1} + \frac{r_1^2 + r_2^2 - 4c^2}{r_1 r_2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial r_1 \partial r_2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial r_2^2} + \\ + \frac{2}{r_2} \frac{\partial \psi}{\partial r_2} + \left(\frac{\beta}{r_1} + \frac{\beta}{r_2} - \alpha \right) \psi = 0 \end{aligned} \right\} (2)$$

worin $\beta = \frac{8\pi^2 m e^2}{h^2} = \frac{2}{a_H}$, $\alpha = \frac{\beta^2 E}{4 E_H} = \frac{1}{a_H^2} \frac{E}{E_H}$ und $E_H = -\frac{2\pi^2 m e^4}{h^2}$ ist. Durch Multiplikation mit $r_1 r_2$ in (2) erhält man:

$$\begin{aligned} r_1 r_2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + r_1 r_2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial r_1^2} + r_1 r_2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial r_2^2} + 2 r_2 \frac{\partial \psi}{\partial r_1} + 2 r_1 \frac{\partial \psi}{\partial r_2} + \\ + (r_1^2 + r_2^2 - 4c^2) \frac{\partial^2 \psi}{\partial r_1 \partial r_2} + (\beta(r_1 + r_2) - \alpha r_1 r_2) \psi = 0. \end{aligned}$$

Um nun (r_1, r_2) durch (λ, μ) zu ersetzen werden folgende Substitutionen eingeführt: $r_1 = c(\lambda + \mu)$; $r_2 = c(\lambda - \mu)$; $r_1^2 + r_2^2 = 2c^2(\lambda^2 + \mu^2)$; $r_1 r_2 = c^2(\lambda^2 - \mu^2)$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \psi}{\partial r_1} &= \frac{1}{2c} \left(\frac{\partial \psi}{\partial \lambda} + \frac{\partial \psi}{\partial \mu} \right); & \frac{\partial \psi}{\partial r_2} &= \frac{1}{2c} \left(\frac{\partial \psi}{\partial \lambda} - \frac{\partial \psi}{\partial \mu} \right); \\ \frac{\partial^2 \psi}{\partial r_1 \partial r_2} &= \frac{1}{4c^2} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial \lambda^2} - \frac{\partial^2 \psi}{\partial \mu^2} \right); & \frac{\partial^2 \psi}{\partial r_1^2} &= \frac{1}{4c^2} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial \lambda^2} + 2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial \lambda \partial \mu} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial \mu^2} \right); \\ \frac{\partial^2 \psi}{\partial r_2^2} &= \frac{1}{4c^2} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial \lambda^2} - 2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial \lambda \partial \mu} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial \mu^2} \right). \end{aligned}$$

Erstens verschwindet dadurch $\frac{\partial^2 \psi}{\partial \lambda \partial \mu}$:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} (\lambda^2 - \mu^2) \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial \lambda^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial \mu^2} \right) + (\lambda - \mu) \left(\frac{\partial \psi}{\partial \lambda} + \frac{\partial \psi}{\partial \mu} \right) + \\ & + (\lambda + \mu) \left(\frac{\partial \psi}{\partial \lambda} - \frac{\partial \psi}{\partial \mu} \right) + \frac{1}{2} (\lambda^2 + \mu^2 - 2) \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial \lambda^2} - \frac{\partial^2 \psi}{\partial \mu^2} \right) + \\ & + (2\lambda c \beta - c^2 \alpha (\lambda^2 - \mu^2)) \psi + c^2 (\lambda^2 - \mu^2) \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} = 0. \end{aligned}$$

Zweitens erhalten wir Separation in λ und μ :

$$\left. \begin{aligned} & (\lambda^2 - 1) \frac{\partial^2 \psi}{\partial \lambda^2} + 2\lambda \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} + (2\varepsilon \lambda - \gamma \lambda^2) \psi + \\ & (1 - \mu^2) \frac{\partial^2 \psi}{\partial \mu^2} - 2\mu \frac{\partial \psi}{\partial \mu} + \gamma \mu^2 \psi + c^2 (\lambda^2 - \mu^2) \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} = 0. \end{aligned} \right\} (4)$$

$\varepsilon = \beta c = \frac{2c}{a_H}$ ist der Abstand zwischen den beiden Kernen, gemessen mit dem »Radius« des Wasserstoffatoms $a_H = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2}$ als Einheit.

γ ist für αc^2 gesetzt, also $E = \frac{4\gamma}{\varepsilon^2} E_H$.

Wenn man nun Gleichung (4) zunächst durch eine Funktion $\psi = \psi_{\lambda, \mu}(\lambda, \mu) \cdot \psi_{\varphi}(\varphi)$ zu befriedigen versucht, so folgt durch Division mit ψ und mit $c^2(\lambda^2 - \mu^2)$, dass $\frac{1}{\psi_{\varphi}} \frac{\partial^2 \psi_{\varphi}}{\partial \varphi^2}$ eine Funktion von λ und μ allein ist, also muss es eine Konstante sein. Mithin wird $\psi_{\varphi} = a \cos(n_{\varphi} \varphi + b)$.

Da ψ für den Normalzustand keine Nullstellen haben darf, haben wir hier $n_{\varphi} = 0$ und $\psi_{\varphi} = \text{const.}$ zu setzen. Dadurch verschwindet das letzte Glied in (4), und es wird möglich, die Gleichung durch $\psi = \psi_{\lambda}(\lambda) \psi_{\mu}(\mu)$ zu befriedigen. Dann spaltet die Gleichung (4) in zwei gewöhnliche Differentialgleichungen auf:

$$(\lambda^2 - 1) \frac{d^2 \psi_\lambda}{d\lambda^2} + 2\lambda \frac{d\psi_\lambda}{d\lambda} + (A + 2\varepsilon\lambda - \gamma\lambda^2) \psi_\lambda = 0 \quad (5 a)$$

$$(\mu^2 - 1) \frac{d^2 \psi_\mu}{d\mu^2} + 2\mu \frac{d\psi_\mu}{d\mu} + (A - \gamma\mu^2) \psi_\mu = 0. \quad (5 b)$$

A ist die »Separationskonstante«, die dadurch entsteht, dass die Gleichung (4) durch Einsetzen von $\psi = \psi_\lambda \cdot \psi_\mu$ und Division mit $\psi_\lambda \cdot \psi_\mu$ besagt, dass eine Funktion von λ allein gleich einer Funktion von μ allein, also gleich einer Konstante A ist.

Da ψ keine Nullstellen hat, kann man mit Vorteil durch Einführung neuer Veränderlichen $\sigma_\lambda = -\frac{1}{\psi_\lambda} \frac{d\psi_\lambda}{d\lambda}$ und $\sigma_\mu = -\frac{1}{\psi_\mu} \frac{d\psi_\mu}{d\mu}$ die beiden Gleichungen (5) auf zwei nicht lineare Differentialgleichungen erster Ordnung zurückführen. Sie lauten in der für die numerische Integration bequemsten Form:

$$\frac{d\sigma}{d\lambda} = \sigma^2 - \frac{\gamma\lambda^2 - 2(\varepsilon - \sigma)\lambda - A}{\lambda^2 - 1} \quad (6 a)$$

$$\frac{d\sigma}{d\mu} = \sigma^2 + \frac{\gamma\mu^2 + 2\sigma\mu - A}{1 - \mu^2} \quad (6 b)$$

worin, da kein Missverständnis entstehen kann, die Indices λ und μ bei den σ fortgelassen sind.

Wir verzichten hier ganz auf die analytische Lösung dieser Gleichungen, und gehen zu einer direkten numerischen Behandlung über. Es bleibt immer problematisch, ob überhaupt die Ermittlung der numerischen Resultate erleichtert wird, wenn man zuerst die analytische Lösung aufsucht.

§ 3.

Bestimmung von γ und E als Funktion des Abstandes ε durch numerische Behandlung der Gleichungen (6).

Wir fangen mit der Untersuchung der zweiten dieser Gleichungen (6 b) an. Seiner Definition zufolge kann μ nur

die Werte zwischen -1 und $+1$ annehmen. ($-1 \leq \mu \leq +1$). Für $\mu = +1$ oder $\mu = -1$ nimmt der Nenner des Bruches (Gleichung (6 b)) den Wert Null an. Da nun ψ und σ nicht ins Unendliche wachsen dürfen, muss auch der Zähler verschwinden. Das ergibt für σ ein bestimmter Wert $\sigma_1 = \frac{1}{2}(A - \gamma)$. Ferner für $\mu = -1$: $\sigma_{-1} = -\frac{1}{2}(A - \gamma) = -\sigma_1$. Dies führt nach (6 b) notwendig zu $\sigma_\mu = -\sigma_{-\mu}$, also $\sigma_0 = 0$. Die ψ -Funktion wird dann symmetrisch verlaufen. Aber nun liegt in dem Ansatz $\sigma_1 = \frac{1}{2}(A - \gamma)$ eine Fixierung der Integrationskonstante der Gleichung (6 b). Ebenso bedeutet $\sigma_0 = 0$ eine andere Disposition über die Integrationskonstante. Es leuchtet dann ein, dass es im allgemeinen bei willkürlich gegebenen A und γ unmöglich wird, gleichzeitig beide Randbedingungen (bei $\mu = +1$ und $\mu = -1$) zu befriedigen. Vielmehr kann man sagen, dass die Gleichung (6 b) unter diesen Bedingungen einen funktionalen Zusammenhang zwischen γ und A festlegt.

Wenn γ eine gegebene Zahl bedeutet, kann man den zugehörigen Zahlenwert von A in folgender Weise bestimmen:

Man setzt die Potenzenreihe

$$\sigma = a_1\mu + a_3\mu^3 + a_5\mu^5 + a_7\mu^7 + \dots \quad (7)$$

(die geraden Potenzen fallen wegen $\sigma_\mu = -\sigma_{-\mu}$ fort) in die Gleichung (6 b) ein und erhält dadurch folgende Ausdrücke für die Koeffizienten a .

$$a_1 = -A$$

$$a_3 = \frac{1}{3}(A^2 - 3A + \gamma)$$

$$a_5 = a_3 - \frac{1}{5}(A^2 + 2A a_3)$$

$$a_7 = a_5 + \frac{1}{7}(a_3^2 + 2A(a_3 - a_5)).$$

Ebenso bekommt man, wenn man $\mu = 1 + \delta$ (δ also negativ) und $\sigma = \sigma_1 + b_1 \delta + b_2 \delta^2 + b_3 \delta^3 + \dots$ setzt:

$$\left. \begin{aligned} \sigma_1 &= \frac{1}{2} (A - \gamma) \\ b_1 &= \frac{1}{4} (2\sigma_1^2 - A - \gamma) \\ b_2 &= \frac{1}{6} (4b_1\sigma_1 + \sigma_1^2 - \gamma - 3b_1) \\ b_3 &= \frac{1}{4} (b_1^2 + 2b_2\sigma_1 + b_1\sigma_1 - 2b_2) \\ b_4 &= \frac{1}{10} (4b_1b_2 + 4b_3\sigma_1 + b_1^2 + 2b_2\sigma_1 - 5b_3). \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Diese beiden Reihen konvergieren für $\mu = \frac{1}{2}$ (also $\delta = -\frac{1}{2}$) hinreichend rasch, so dass man mit einem gegebenen Wert für γ und für einen erratenen Wert für A aus beiden Reihen $\sigma\left(\frac{1}{2}\right)$ berechnen kann. Wegen der verschiedenen Festlegung der Integrationskonstante geben nun die beiden Reihen verschiedene Werte für $\sigma\left(\frac{1}{2}\right)$. Die Rechnung wird dann mit einem anderen A -Wert wiederholt, der so gewählt ist, dass die Differenz zwischen den beiden $\sigma\left(\frac{1}{2}\right)$ -Werten in der entgegengesetzten Richtung ausfällt. Durch eine lineare Interpolation zwischen diesen beiden A -Werten findet man dann sofort einen guten Näherungswert für A . Die Rechnung muss dann wiederholt werden, bis man einen A -Wert erhält, von dem man weiss, dass er innerhalb der gewünschten Genauigkeit mit dem A -Werte übereinstimmt, für welchen die beiden Reihen dasselbe Integral der Gleichung (6 b) darstellen.

Folgende Bestimmungen von A sind ausgeführt:

γ	A
1,8	0,651
2,2	0,806
2,202	0,8096
2,543	0,949
2,9	1,100
3	1,144
4	1,592

Die letzte Dezimale (dritte bzw. vierte) ist unsicher. Ferner ist für kleine Werte von γ : $A = \frac{1}{3}\gamma$. Für dazwischenliegende Werte von γ kann dann A durch Interpolation bestimmt werden.

Die Gleichung (6 a) kann nun in analoger Weise behandelt werden. Wenn nämlich A durch den eben ermittelten funktionalen Zusammenhang zu γ gebunden ist, kann γ und damit E als Funktion von ε berechnet werden.

Die Veränderliche λ geht von $+1$ bis $+\infty$. Wir haben hier die zwei Reihen

$$\sigma = \sigma_1 + b_1 \delta + b_2 \delta^2 + b_3 \delta^3 + b_4 \delta^4 + \dots \quad (\lambda = 1 + \delta) \quad (8)$$

$$\sigma = \sigma_\infty + c_1 \lambda^{-1} + c_2 \lambda^{-2} + c_3 \lambda^{-3} + c_4 \lambda^{-4} + c_5 \lambda^{-5} + c_6 \lambda^{-6} + \dots \quad (9)$$

Die erste Reihe fixiert die Integrationskonstante so, dass $\sigma_1 = \varepsilon + \frac{A}{2} - \frac{\gamma}{2}$, die zweite dagegen so, dass $\sigma_\infty = +\sqrt{\gamma}$ ist, was notwendig ist, um zu verhindern, dass ψ mit wachsendem λ ins Unendliche geht. $\left(\frac{d\sigma}{d\lambda} \rightarrow 0 \text{ für } \gamma \rightarrow \infty\right)$. Hier ist es jedoch nicht möglich, einen λ -Wert zu finden, für welchen beide Reihen für die Rechnung schnell genug konvergieren. Die erste Reihe kann dann durch eine numerische Integration (von $\lambda = 1$ bis $\lambda = 2$) ersetzt werden. Für $\lambda = 2$ kann

der Anschluss an die zweite (von ∞ ausgehende) Reihe erreicht werden. Sonst ist der Vorgang derselbe wie bei der μ -Gleichung. Man berechnet also σ für $\lambda = 2$ für einen erratenen γ -Wert aus der Reihe (9), worin:

$$c_1 = \frac{\sqrt{\gamma} - \varepsilon}{\sqrt{\gamma}}$$

$$c_2 = \frac{c_1 - A - c_1^2 + \gamma}{2\sqrt{\gamma}}$$

$$c_3 = c_1 - \frac{c_1 c_2}{\sqrt{\gamma}}$$

$$c_4 = c_2 + \frac{-c_3 - c_2^2 - 2c_1 c_3 + c_1^2 + c_1}{2\sqrt{\gamma}}$$

$$c_5 = c_3 + \frac{-c_4 - c_2 c_3 - c_1 c_4 + c_1 c_2 + c_2}{\sqrt{\gamma}}$$

$$c_6 = c_4 + \frac{-3c_5 - c_3^2 - 2c_2 c_4 - 2c_1 c_5 + c_2^2 + 2c_1 c_3 + 3c_3}{2\sqrt{\gamma}}$$

Zum Beispiel erhält man für $\varepsilon = 2$, $\gamma = 2,202$, $A = 0,810$ den Wert $\sigma(2) = 1,364$. Von der anderen Seite her erhält man durch die numerische Integration $\sigma(2) = 1,372$. Nach den Erfahrungen, die bei den Bestimmungen von γ für kleinere und für grössere ε -Werte gesammelt sind, bedeutet eine Differenz von dieser Grösse zwischen den beiden Werten für $\sigma(2)$, dass γ um 0,002 erhöht werden muss. Der Wert $\gamma = 2,204$ kann ohne Wiederholung der Integration sehr leicht geprüft werden nur durch Berechnung des Verhältnisses zwischen $\sqrt{\gamma} - \sigma_1$ (dem ganzen Zuwachs von σ im Intervall 1 bis ∞) und dem Anfangswert $\left(\frac{d\sigma}{d\lambda}\right)_1$ von $\frac{d\sigma}{d\lambda}$. Dieses Verhältnis ist nämlich für Variationen in γ sehr empfindlich, dagegen fast unabhängig von ε . Die Fehlergrenze für $\gamma = 2,204$ kann dann sehr vorsichtig auf $\pm 0,002$

gesetzt werden, selbst unter Berücksichtigung des Einflusses der Ungenauigkeit von A . (Ein Fehler in A wird nur einen etwa halb so grossen Fehler in γ hervorrufen).

Als Beispiel für die ausserordentlich einfache Integration wird hier ein Differenzenschema angeführt.

$\varepsilon = 2$	$\gamma = 2,202$	$A = 0,810$	
λ	σ	$0.2 \frac{d\sigma}{d\lambda}$	
1,0	1,3040	194.	17.
1,1		177	15
1,2	1,3217	162	12.
1,3		149.	10.
1,4	1,3366.	139	9
1,5		129	7.
1,6	1,3495.	122.	6
1,7		116.	4.
1,8	1,3612	112	3.
1,9		108.	
2,0	1,3720.		

Die Punkte hinter den Zahlen bedeuten, dass die nächste Dezimale zwischen 0,25 und 0,75 liegt. Sonst wird erhöht oder weggelassen. Die Bedeutung jeder Zahl ist durch ihren Platz eindeutig bestimmt. Zwischen Differenz und Differentialquotient, Summe und Integral, braucht man nicht zu unterscheiden. $\frac{d\sigma}{d\lambda}$ wird für jedes Intervall 0,2 auf Grundlage eines vorläufigen σ -Wert mittels (6 a) gerechnet und falls nötig durch eine einfache Fehlerberechnung korrigiert. Die Zwischenwerte, z. B. 149 bis $\lambda = 1,3$ sind so einzuschieben, dass die Differenz (letzte Kolumne) glatt verläuft. Die Genauigkeit ist zum vorliegenden Zweck durchaus hinreichend.

Folgende Bestimmungen von γ sind ausgeführt:

ε	γ	$\frac{E}{E_H} = \frac{4\gamma}{\varepsilon^2}$	$\frac{2}{\varepsilon}$	$\frac{E_{total}}{E_H}$
0,0	0,000	4,000	—	—
1,0	0,724	2,896	2,000	0,896
1,3	1,119	2,648.	1,538	1,110.
1,6	1,559	2,436	1,250	1,186
1,8	1,870.	2,309.	1,111	1,198
2,0	2,204	2,204	1,000	1,204
2,2	2,552	2,109	0,909	1,200
2,4	2,917	2,025	0,833.	1,192.
2,95	3,995	1,836	0,678	1,158
Unendlich		1,000 ¹	0,000	1,000

Um die totale Energie E_{total} des Systems zu erhalten, muss man der Elektronenenergie $E = \frac{4\gamma}{\varepsilon^2} E_H$, wie sie aus dem Eigenwertproblem bestimmt wird, die potentielle Energie der Kerne $-\frac{2}{\varepsilon} E_H$ hinzufügen. Also $E_{total} = \left(\frac{4\gamma}{\varepsilon^2} - \frac{2}{\varepsilon}\right) E_H$. Die Kurve Fig. 2 zeigt $\frac{E_{total}}{E_H}$ als Funktion von ε . Das Minimum liegt bei $\varepsilon = 2,0 \pm 0,1$ mit $\frac{E_{total}}{E_H} = 1,204 \pm 0,002$ oder in Volt gemessen 16,29 Volt bezogen auf 13,53 Volt als Energiewert $-E_H$ des Wasserstoffatoms. Diesen Wert wird dann als Energiewert des Wasserstoffmolekel-Ions im Normalzustand angenommen. Doch kommt hierzu nach der Quantenmechanik eine kleine Korrektur wegen der Nullpunktsenergie $\frac{1}{2} h\nu$ der Kernschwingungen, während der Rotation keine Nullpunktsenergie zukommt. Die Frequenz ν ist durch

$$(2\pi\nu)^2 = \frac{1}{2M} \frac{d^2 E}{d\varepsilon^2}$$

¹ Siehe F. HUND, Zs. für Phys. 40, 742, 1927.

bestimmt. $\frac{d^2 E}{d \epsilon^2}$ kann (durch Messung des Krümmungsradius im Minimum) aus der Kurve entnommen werden. M ist die Masse eines Wasserstoffkernes. In Volt umgerechnet ergibt sich $\frac{1}{2} h \nu = 0,07$ Volt. Da die totale Energie des Systems negativ ist, bewirkt diese Korrektur eine numerische Verminderung dieser Energie auf $16,22 \text{ Volt} \pm 0,03 \text{ Volt}$.

ψ^2 kann mit passender Normierung als zeitlicher Mittelwert der elektrischen Dichte aufgefasst werden. Die Figur 3 gibt dann eine Darstellung der Elektrizitätsverteilung im Normalzustand des H_2^+ mittels Kurven gleicher Dichte (ψ^2) in einem willkürlichen Meridianplan. Die Elektrizitätsdichte hat bei den Kernen ihren Maximalwert. Wenn man diesen Maximalwert = 1.0 setzt, so sind die Kurven für folgende Dichten gezeichnet: 0,9; 0,8; 0,7 u. s. w. bis 0,1. Ausserdem ist noch eine graphische Darstellung der Funktion ψ^2 für die Achse der Molekel gegeben.

§ 4.

Vergleich mit experimentellen Resultaten.

Direkte Messungen der Energie des Wasserstoffmolekelions liegen nicht vor und kommen wenigstens vorläufig nicht in Betracht. Dagegen gibt es verschiedene Möglichkeiten, den Energiewert des Normalzustandes aus experimentellen Daten indirekt abzuleiten:

1. Gegenvärtig gelingt dies am besten auf Grundlage der spektroskopischen Bestimmung der Dissoziationsarbeit der Wasserstoffmolekel¹ (4,4 Volt) und der Messungen der Ionisierungsspannung der Wasserstoffmolekel² (Mittelwert

¹ E. WITMER: Proc. Nat. Acad. Amer. 12, 238, 1926. G. H. DIEKE und J. J. HOPFIELD: Zs. f. Phys. 40, 299, 1926,

² J. FRANCK und P. JORDAN: Die Anregung von Quantensprünge durch Stöße. Berlin 1926.

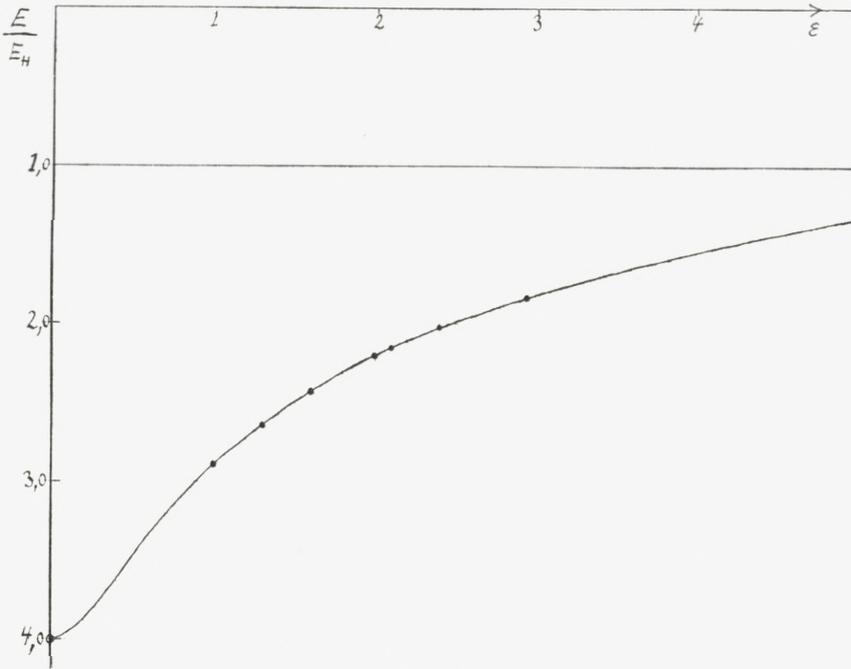


Fig. 1.

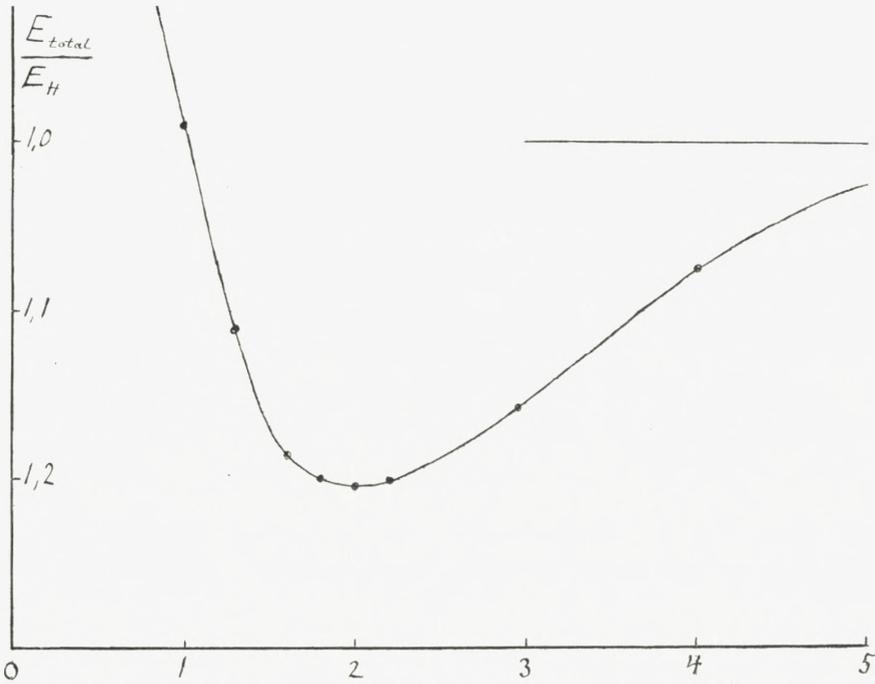


Fig. 2.

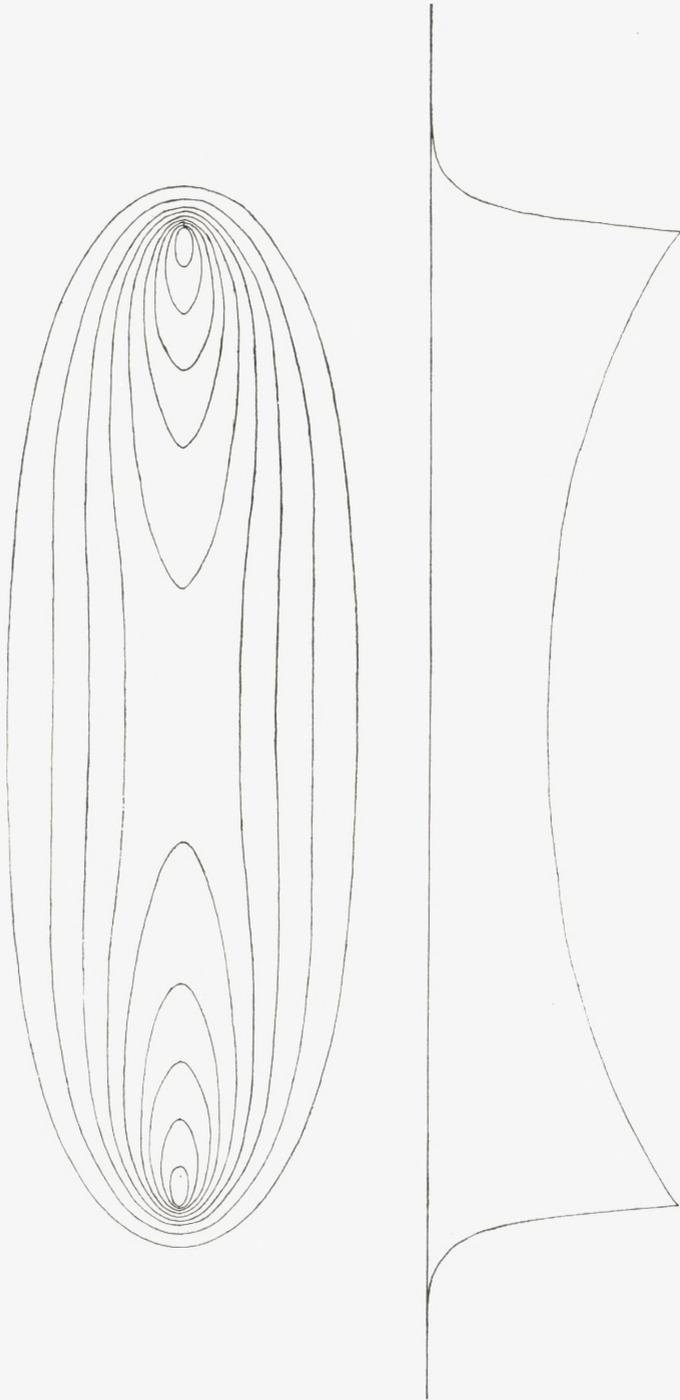


Fig. 3.

16,1 Volt). Das Wasserstoff-Molekel-Ion kann man sich aus zwei Wasserstoffatomen durch Zusammenfügung zu einer Wasserstoffmolekel und darauf folgende Ionisierung hervor- gebracht denken. Dann ergibt sich für die Energie des Ions:

$$2 \times 13,53 + 4,4 - 16,1 = 15,4 \text{ Volt.}$$

Die Abweichung vom theoretischen Wert beträgt also 0,8 Volt. Eine Abweichung von dieser Grössenordnung in dieser Richtung ist aber zu erwarten, wenn man den Unterschied zwischen der theoretisch definierten Ionisierungsspannung und der für Ionisierung wirklich nötigen Minimalspannung berücksichtigt. Auf Grund des verschiedenen Abstandes zwischen den Kernen in der Molekel und im Ion ist es nämlich nicht zu vermeiden, dass eine gewisse Energiemenge als Kernschwingungsenergie¹ in Anspruch genommen wird, so dass die gemessene Ionisierungsspannung höher liegen muss als die theoretisch gerechnete. Ausser dieser Unsicherheit liegt noch eine beträgliche Unsicherheit in den Messungen selbst.

Theoretisch ist nur die Differenz zwischen Ionisierungsspannung und Dissoziationsarbeit der Molekel durch die Rechnung eindeutig gegeben. Für diese Differenz hat man nämlich $2 \times 13,53 - 16,22$ Volt, also rund 10,8 Volt. 4,4 Volt Dissoziationsarbeit gibt also 15,2 Volt Ionisierungsspannung.

2. E. E. WITMER² kommt durch Deutung der Verwandtschaft der beiden Spektren der Wasserstoffmolekel, des sichtbaren und des ultravioletten, mit der Balmerreihe und der Lymanreihe des Atoms zu einer angenäherten Bestimmung der Ionisierungsspannung der Molekel (15,8 Volt).

¹ J. FRANCK und P. JORDAN: Anregung von Quantensprünge durch Stösse. 7. Kapitel § 1, S. 251 f. f.

² Phys. Review 28, 1223, 1926.

3. SMYTH¹ hat durch Deutung einiger kritischen Potentiale eine experimentelle Bestimmung der Spannung versucht, die zur Trennung der Wasserstoffmolekel in ein Wasserstoffatom, einen Kern und ein Elektron nötig ist. Ein für diese Diskussion brauchbares Resultat ist doch auf diesem Weg noch nicht erreicht.

¹ Proc. Roy. Soc. 105, 116, 1924.



MATHEMATISK-FYSISKE MEDDELELSER

UDGIVNE AF

DET KGL. DANSKE VIDENSKABERNES SELSKAB

5. BIND (KR. 13,10):

	Kr. Ø.
1. NIELSEN, NIELS: Recherches sur les Équations de Lagrange. 1923	3.20
2. KAMPÉ DE FÉRIET, J.: Sur une formule d'addition des Polynomes d'Hermite. 1923	0.50
3. HANSEN, H. M., TAKAMINE, T., and WERNER, SVEN: On the Effect of Magnetic and Electric Fields on the Mercury Spectrum. With two plates and figures in the text. 1923	2.25
4. NIELSEN, NIELS: Recherches sur certaines Équations de Lagrange de formes spéciales. 1923	3.00
5. NIELSEN, NIELS: Sur le genre de certaines Équations de Lagrange. 1923	2.25
6. KLOOSTERMAN, H. D.: Ein Satz über Potenzreihen unendlich vieler Variablen mit Anwendung auf Dirichletsche Reihen. 1923	1.00
7. NIELSEN, NIELS: Notes supplémentaires sur les Équations de Lagrange. 1923	0.75
8. HANSEN, H. M. and WERNER, S.: The Optical Spectrum of Hafnium. 1923	0.60
9. GJALDBÆK, J. K.: Über das Potential zwischen der 0.1 n und 3.5 n Kalomelelektrode. 1924	0.60
10. HARTMANN, JUL.: Undersøgelser over Gnisten ved en Kvægsølvstraaalekommutator. 1924	1.25
11. BJERRUM, NIELS, UNMACK, AUGUSTA and ZECHMEISTER, LÁSZLÓ: Die Dissoziationskonstante von Methylalkohol. 1924	1.10
12. NIELSEN, JAKOB: Die Gruppe der dreidimensionalen Gittertransformationen. 1924	1.00

6. BIND (KR. 17,00):

1. NIELSEN, NIELS: Sur l'opération itérative des Équations de Lagrange. 1924	3.10
2. UREY, H. C.: On the Effect of perturbing Electric Fields on the Zeeman Effect of the Hydrogen Spectrum. 1924	0.65
3. BØGGILD, O. B.: On the Labradorization of the Feldspars. With one plate. 1924	3.00
4. PEDERSEN, P. O.: Om elektriske Gnister. II. Eksperimentelle Undersøgelser over Gnistforsinkelse og Gnistdannelse. Med 7 Tavler. 1924	4.30

	Kr. Ø.
5. JUEL, C.: Über Flächen von Maximalindex. 1924.....	1.25
6. NIELSEN, NIELS: Sur une Équation de Lagrange. 1924	1.25
7. HEVESY, G. DE: Recherches sur les propriétés du Hafnium. Avec 2 planches. 1925	6.25
8. BOHR, HARALD: Neuer Beweis eines allgemeinen Kronecker'schen Approximationssatzes. 1924	0.50
9. BJERRUM, NIELS and EBERT, LUDWIG: On some recent Investigations concerning Mixtures of Strong Electrolytes (Transference Numbers and Amalgam Equilibria). 1925	0.75
10. LANDAU, EDM.: Die Ungleichungen für zweimal differentierbare Funktionen. 1925	1.60

7. BIND (under Pressen):

1. BOHR, HARALD: Unendlich viele lineare Kongruenzen mit unendlich vielen Unbekannten. 1925.....	1.40
2. HARTMANN, JUL., and TROLLE, BIRGIT: On Beat-phenomena in Cylindrical Tubes exposed to Sound-waves. With three plates. 1925	2.85
3. PAULI, W. jr.: Ueber die Intensitäten der im elektrischen Feld erscheinenden Kombinationslinien. 1925	0.65
4. HARDY, G. H. and LITTLEWOOD, J. E.: A theorem concerning series of positive terms, with applications to the theory of functions. 1925.....	0.90
5. STEFFENSEN, J. F.: On a Generalization of Nörlund's Polynomials. 1926.....	1.00
6. HARTMANN, JUL., and TROLLE, BIRGIT: New investigation on the air jet generator for acoustic waves. 1926.....	2.40
7. MOLLERUP, JOHS.: Sur l'approximation d'un nombre irrationnel par des carrés rationnels. 1926	0.80
8. NIELSEN, NIELS: Sur certains développements d'une fonction holomorphe. 1926.....	0.75
9. BJERRUM, NIELS: Untersuchungen über Ionenassoziation. I. Der Einfluss der Ionenassoziation auf die Aktivität der Ionen bei mittleren Assoziationsgraden. 1926	2.00
10. NIELSEN, NIELS: Recherches sur les fonctions cylindriques et sur certaines fonctions analogues. 1926	1.35
11. HEVESY, G.: On the Missing Element 87. 1926	0.60
12. KUHN, W.: Die Stärke der anomalen Dispersion in nicht leuchtendem Dampfe von Thallium und Cadmium. 1926....	3.75
13. SUGIURA, Y. and UREY, H. C.: On the Quantum Theory explanation of the Anomalies in the 6th and 7th Periods of the Periodic Table. 1926.....	1.15
14. BURRAU, ØYVIND: Berechnung des Energiewertes des Wasserstoffmolekel-Ions (H_2^+) im Normalzustand. 1927.....	0.90

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

Mathematisk-fysiske Meddelelser **VII**, 15.

THE HOT-WIRE MANOMETER

BY

MARTIN KNUDSEN



KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1927

Introduction.

For the measurement of the gas pressure in an apparatus the loss of heat from a thin metal wire heated by an electric current has often been employed. Thus it is a well-known demonstration experiment that the current required to make an incandescent lamp give out light when exhausted of gas is much less than if the lamp contains some gas. In the following I shall describe an apparatus, the hot-wire manometer, which is based on this well-known principle.

The results of my investigation proved that by employing the hot-wire manometer it was possible to achieve considerably greater accuracy in the measurement of small variations in pressure within a range of from 200 to $\frac{1}{1000}$ mm. mercury pressure than with any other manometer. Thus a series of measurements made at a hydrogen pressure of 427.0 bar (Dyn per cm^2) showed that a series of variations in pressure of 3.126 bar was determined with a mean error of 0.0043 bar, which is about $\frac{1}{1000}$ of the variation in pressure, and about $\frac{1}{100000}$ of the total pressure. For the measurements to be reliable it is necessary that the glass walls that contain the gas are kept at constant temperature.

To give a large range of measurement to the hot-wire manometer it is necessary to use a very thin metal wire,

for only in that case does the loss of heat at such great pressures vary appreciably with the pressure. It is also necessary to use a thin wire in view of the measurement of pressures as low as 1 bar, for only in that case can the length of the wire, with reasonable dimensions of the apparatus, be made so much greater than the thickness that the conduction of heat through the ends of the wire does not strongly reduce the sensitivity. This will appear when we consider the following.

Let the length of the wire be L cm., its circular cross-section area A cm² and its heat conduction coefficient κ . Let T_1 be the difference between the mean temperature of the wire and the temperature of the surroundings, and let $Q T_1$ be the development of heat in the wire per sec., while $Q_1 T_1$ is the amount of heat given out through the side surface per sec., and $Q_2 T_1$ the amount of heat conducted through both ends per sec. Letting

$$c = \frac{4 A \kappa}{L}$$

we get the following equations with good approximation

$$\frac{Q}{c} = x^2 \frac{1}{1 - \frac{1}{x} Tg x} \quad \frac{Q_1}{c} = x^2 \quad \frac{Q_2}{c} = x^2 \frac{\frac{1}{x} Tg x}{1 - \frac{1}{x} Tg x}$$

where x is an auxiliary quantity which may be eliminated, and $Tg x$ is the hyperbolic tangent to x . If $q_1 T_1$ be the average amount of heat given out from each cm² of the side surface of the wire per sec., it will be seen that

$$\frac{Q_1}{c} = x^2 = \frac{L^2 q}{2 R \kappa},$$

where $2R$ is the diameter of the wire. In order to facilitate the application of the formulas we give the following extract from the tables, having

$$Q = Q_1 + Q_2$$

$$x = 0.0000 \quad 0.0100 \quad 0.1000 \quad 0.2000 \quad 0.4000 \quad 0.8000$$

$$\frac{Q_1}{c} = 0.0000 \quad 0.0001 \quad 0.0100 \quad 0.0400 \quad 0.1600 \quad 0.6400$$

$$\frac{Q_2}{c} = 3.0000 \quad 3.0000 \quad 3.0021 \quad 3.0081 \quad 3.0321 \quad 3.1257$$

$$x = 1.0000 \quad 1.5000 \quad 2.0000 \quad 2.5000 \quad 3.0000 \quad 4.0000 \quad 5.0000$$

$$\frac{Q_1}{c} = 1.0000 \quad 2.2500 \quad 4.0000 \quad 6.2500 \quad 9.0000 \quad 16.0000 \quad 25.0000$$

$$\frac{Q_2}{c} = 3.1944 \quad 3.4236 \quad 3.7224 \quad 4.0748 \quad 4.4668 \quad 5.3333 \quad 6.2500$$

For $x > 5$ we may with sufficient accuracy put $Tgx = 1$, so that we have $\frac{Q_1}{Q_2} = x - 1$.

I have found a Wollaston wire between 3 and 4 cm. long and having a diameter of 0.0002 cm. a convenient wire. If for this wire we put $\alpha = 0.167$ and $q = 10^{-5}$, using the gram-calorie as the unit of heat, the equation $\frac{L^2 q}{2R\alpha} = x^2$ will give $x = 1.64$. From the table it will appear that, for this value of x , Q_2 is still somewhat greater than Q_1 , a little more heat being thus lost by conduction through the ends of the wire than the amount given out by radiation. These amounts of heat being wasted for measurement, the hot-wire manometer is not particularly suited for measuring very low pressures. Its range of measurement lies chiefly between 1 bar and 250000 bar, or between $\frac{1}{1000}$ and 200 mm. mercury pressure.

Making of the Manometer.

The ends of a piece of Wollaston wire of the desired length, 3 to 4 cm., are fastened by silver solder to platinum

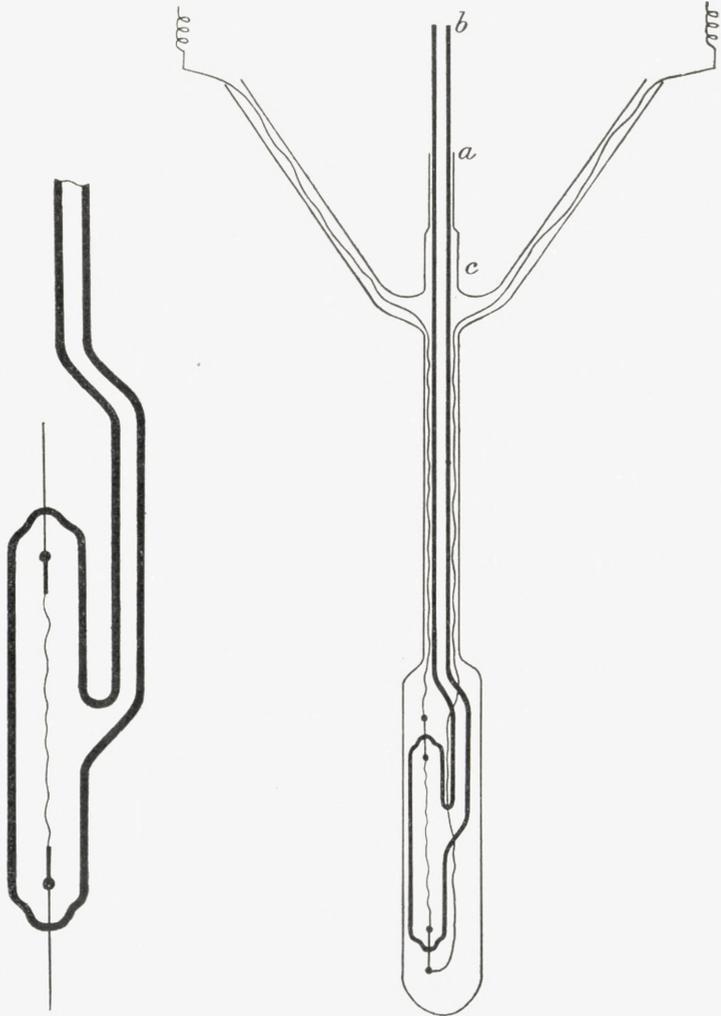


Fig. 1.

Fig. 2.

wires 0.2 mm. thick and about 2 cm. long. The platinum wires and soldered places are immersed in a solution of shellac in alcohol, whereupon the silver is removed from the Wollaston wire in dilute nitric acid. When the shellac has been

removed by immersion in alcohol, and the wire has been cleaned in sulphuric acid and afterwards in distilled water, the wire is put into a small glass tube, into the ends of which the platinum wires are melted. The width of the glass tube is 6 or 7 mm., and its length should not exceed that of the Wollaston wire by more than 1.5 cm. In melting in the platinum wires care should be taken that the Wollaston wire is not tightened. When the tube is held in a horizontal position after the wires have been melted in, the Wollaston wire should hang down in a curve the lowest point of which is about 2 mm. below the soldered places. The glass tube is provided with a side tube about 2 mm. wide, shown full size in fig. 1. To the platinum wires are soldered copper wires (silver solder), whereupon the manometer is put into a glass jacket as shown half size in fig. 2. At *a* (fig. 2) the manometer tube is connected to the glass jacket by a piece of india-rubber tubing, whereupon the glass jacket is filled with pure vaseline oil. At *b* the manometer tube is melted to the apparatus in which it is desired to measure the gas pressure. The glass jacket up to *c* is placed in a cylindrical Dewar vessel filled with scraped ice made from distilled water. Only the temperature of melting ice has proved sufficiently constant when it is desired to get the full benefit of the hot-wire manometer.

The Electrical Arrangement.

The method of measurement is to send an electric current through the Wollaston wire (the manometer wire), and then to increase the current until the resistance of the manometer wire has reached a certain definite value r . In that case the mean temperature T of the manometer wire will also have a definite value, and the heat produced

in the wire will be ri^2 , i being the current. Hence it is only necessary to measure i in order to determine ri^2 , which will vary linearly with the pressure within a considerable range.

To carry out these measurements the manometer wire was placed as the one side of a Wheatstone bridge (fig. 3). Of the three other sides of the bridge two had resistances of 1000 ohms each, and the third had the same resistance as the manometer wire. This third resistance was a plug

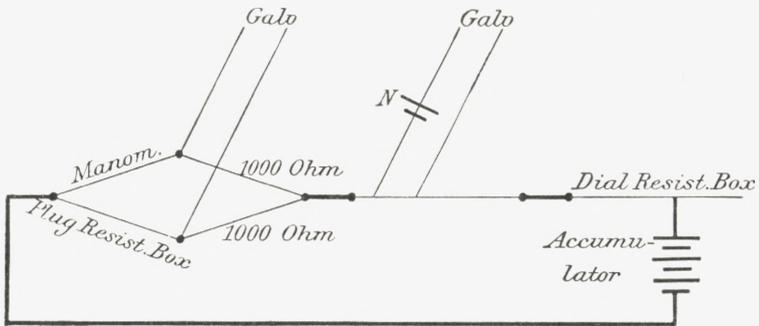


Fig. 3.

resistance that could be varied with tenths of an ohm. The plug resistance and the two standard resistances of 1000 ohms were placed in a bath of vaseline oil as close as possible to the hot-wire manometer. The current was furnished by an accumulator battery of three cells (fig. 3). The cells were rather large and well insulated for heat, in order that their temperature and thus their voltage should not be subject to too rapid changes. The current was varied by a decade dial resistance (fig. 3) allowing of variations with leaps of $\frac{1}{10}$ ohm. It is preferable that the total resistance should be more than 20000 ohms. In some cases a regulation of the current within $\frac{1}{10}$ ohm proved insufficient, and in such cases a standard resistance of 1 ohm

was introduced into the circuit, and this resistance was provided with a variable shunt, preferably a dial resistance.

The current in the main circuit, which is proportional to the current in the manometer wire, was determined in the following way. A potentiometer was introduced into the main circuit (fig. 3). *Raps's* type is particularly well suited for this, since no interchange of resistances occurs upon regulation, while transition resistances in the sliding contacts have very little influence on the total resistance. The fact that the principle of this type of apparatus only allows of the direct determination of four figures of the resistance between the contacts of the galvanometer wire is remedied by employing galvanometer deflection for interpolation. In the galvanometer circuit of the potentiometer is introduced a standard cell *N* (fig. 3). Experience proved that even if a Weston cell was employed, it was necessary to keep the cell at constant temperature. This was achieved by immersing it in a large bath of vaseline oil. The two galvanometers for the Wheatstone bridge and the potentiometer were both of the d'Arsonval type with about 500 ohms resistance in the moving coil. The additional resistance built into the galvanometers was not employed, but each galvanometer was furnished with a variable shunt. Objective mirror reading with the ordinary scale distance of about 1 m. was employed.

One or two difficulties presented by the use of the hot-wire manometer shall now be mentioned. Thus the resistance of the Wollaston wire is sensitive to variations of the magnetic field in which it is placed. This I discovered when it turned out that the bridge galvanometer showed a deflection when I approached a small iron kettle to the manometer. In addition the manometer wire must be guarded

as well as possible against the development of heat from extraneous induction currents in it. Hence it is of importance that the wires of the main circuit are intertisted as far as possible, and are as short as possible. Thus it proved necessary to move the battery from the actual battery room to the room where the measurements were made. The manometer wire was, in addition, shunted with a capacity of 1 microfarad, and the arrangement is now suitable even where work with Röntgen apparatus etc. is going on in adjoining rooms. Finally it may be mentioned that care should be taken that the manometer wire does not receive irregular heat radiation, but this is sufficiently guarded against when, as mentioned above, an ice bath in a silvered Dewar vessel is employed.

The Testing and Use of the Manometer.

When the hot-wire manometer has been immersed in a temperature bath for about 15 minutes, it will have assumed the temperature of the bath with sufficient accuracy. The measurements are then begun by determining the resistance of the wire at 0° , and its temperature coefficient for resistance. The latter is usually 0.0035. A resistance box forming one side of the Wheatstone bridge, these measurements are very easily made with a high gas pressure in the manometer, so that a current sufficient for the measuring may be used without the temperature of the wire rising appreciably. Such an increase of temperature will appear as an increased resistance which may easily be ascertained.

For the manometer wire with which the measurements described in the following were made, the resistance at 0° was found to be 746.9 ohms, while at 49.6° it was 877.6

ohms. The resistance of 900 ohms, corresponding to a mean temperature of the wire of 57.8°C , was then chosen for the measurements. This resistance was kept unaltered throughout the measurements. The length of the Wollaston wire was 3.60 cm., and if we suppose the specific conductivity of the platinum to be 9.1×10^4 , this gives a thickness of wire of 2.6 microns.

In examining the hot-wire manometer the apparatus sketched in fig. 4 was used. In this all the glass joints

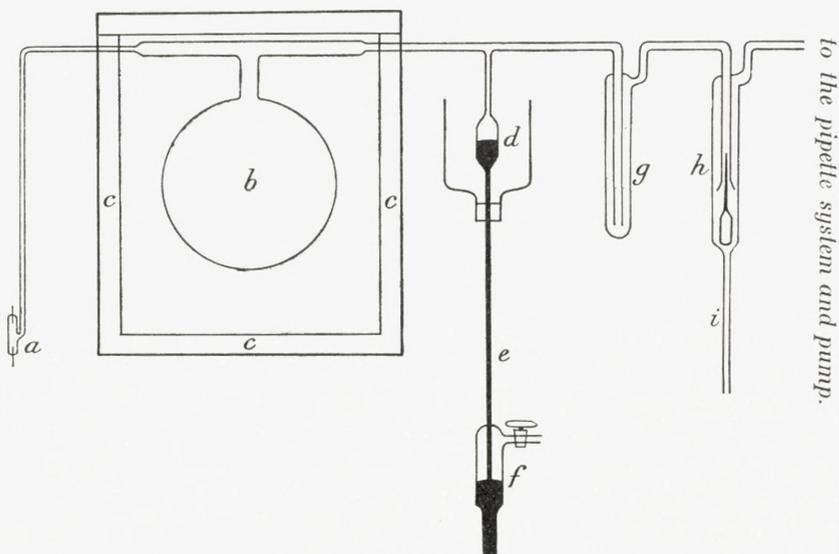


Fig. 4.

were fused. *a* is the hot-wire manometer from which a glass tube leads into a glass vessel *b* of about 1200 cm^3 placed in a water bath (or ice bath) whose walls *c* are well insulating for heat. *d* is a gauge-bulb which may be filled with and emptied of mercury through the tube *e*. Above and below the gauge-bulb the glass tubes are marked. The volume between these marks was found to be 8.8746 cm^3 at 20° . The glass tubes over and just under the gauge-bulb were rather narrow, about 0.5 mm in diameter, in order to offer a very

great resistance to the flow of mercury vapour into the apparatus. The tube *e* was about 2 mm. in diameter and so long that there was a barometric height between the surface of the mercury at the highest mark and the surface of the mercury in the vessel *f*. This vessel is furnished with a stop-cock through which the air may be sucked out with the mouth, the gauge-bulb being thus emptied. If it is desired to fill the latter, the stop-cock need only be opened, but care should be taken that the air flows in through a tube containing chloride of calcium, for any moisture in the vessel *f* will cause water to penetrate into the apparatus between the mercury and the glass. To prevent all adherence of water it will be well to begin by producing a complete vacuum above the mercury in *f*, the apparatus itself being also exhausted of air and dry.

g is an ordinary trap which may be surrounded by liquid air in order to remove the vapours of carbonic acid, water, and mercury from the rest of the apparatus. By the mercury seal *h* the apparatus may be shut off from the remaining parts, the pipette system, pump etc. This seal is made in such a way that, when mercury is made to rise through the tube *i*, the mercury will lift a small glass body with a ground cone, which fits into the lower end of the glass tube coming from the manometer apparatus. If the mercury in *h* is made to rise a little above the ground part, the closure is completely gastight, and only quite minimal quantities of mercury vapour will be able to pass through the ground part. In order to alter the height of the mercury in *h*, that is to say, to open or shut the seal, *i* is provided at the bottom with a mercury receiver exactly like *f*. Such a seal serves as a substitute for a stop-cock, and if there is no reason to shut off

mercury vapour, the ground glass float may of course be dispensed with.

Seals of the above-mentioned description I have employed in a "pipette system" serving to produce a known, small gas pressure in the manometer apparatus. The pipette system is shown schematically in fig. 5. The heavy lines represent glass tubes about 1 cm. wide, the fine lines represent glass capillary tubes of about 1 mm. in diameter; the short

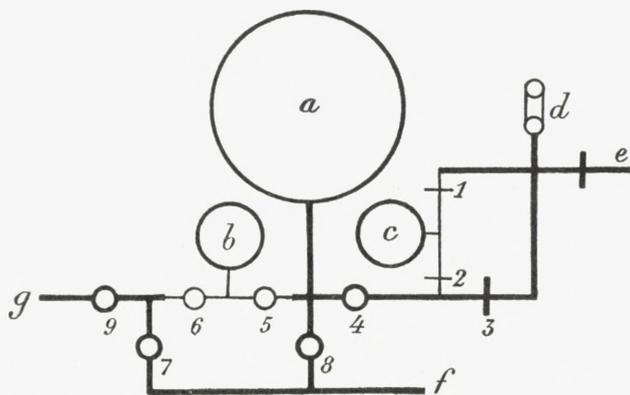


Fig. 5.

heavy transverse lines represent glass stop-cocks of wide bore, the fine ones represent capillary stop-cocks. The small circles represent mercury seals as above-described, the heavy ones represent the wide tubes, the fine ones the narrow tubes. *a*, *b*, and *c* are bulbs placed together in a water bath. *a* has a volume of a little above 4000 cm^3 , *b* and *c* have each a volume of 14 cm^3 . The tube *g* leads to the apparatus with the hot-wire manometer, *g* being the seal with the glass valve mentioned in the description of the last figure. *f* leads to the pump, and *d* represents a mercury manometer. First the whole system is exhausted with the stop-cock *e* closed and all the others open. Next the stop-cocks 2, 3, 7, and 8 are closed, and the gas is introduced through the tube *e*. The pressure in

the mercury manometer is read. If this is P cm. mercury pressure, and cock 1 is closed and cock 2 is afterwards opened, the pressure in the apparatus with the hot-wire manometer will be p (Bar) = 33,310 P . If, instead of letting the gas in c between cocks 1 and 2 escape into the whole of the apparatus, it had only been allowed to go as far as cock 6, and the gas in b between cocks 5 and 6 had then been allowed to spread throughout the apparatus through g , the pressure in the apparatus would be determined by p (Bar) = 0,45457 P . The mercury manometer d being so constructed that it may be read with an accuracy of $1/100$ mm., it will be seen that an apparatus of the dimensions here described allows of the introduction of any pressure from 0.5 bar to 10^6 bar with an accuracy of about 1 per mille.

Measurements with the Hot-Wire Manometer.

The apparatus was exhausted while partly heated by a gas flame. The potentiometer, whose resistance was 11000 ohms, was shunted with a resistance of 2000 ohms. In the Wheatstone bridge the resistance of 900 ohms was chosen. In the dial resistance a very great resistance was chosen, and the bridge galvanometer was shunted so that its sensitivity was very small. If now the current from the battery is put on, the bridge galvanometer will show a deflection, since there is no equilibrium in the Wheatstone bridge. The resistance is now decreased by means of the dials, which will cause an increase in the deflection of the bridge galvanometer, because the current is increased without the manometer wire being appreciably heated. With a continued increase of the current the deflection of the galvanometer will reach a maximum, whereupon it will

again decrease. When it is about zero, the sensitivity of the galvanometer is increased, the final setting of the dial resistance is carried out by employing the greatest sensitivity of the galvanometer. Next the potentiometer is set. When the apparatus was exhausted this setting was 10468 ohms. If the electromotive force of the standard cell is 1.0186 volt, a current of $1,0186/10468$ amp. will thus flow through the potentiometer, and a current $11000/2000$ times as strong will flow through the shunt. Half the sum of these currents flows through the manometer wire, i. e. 0.0003162 amp., producing a heat per sec. of 90×10^{-6} watts. Hydrogen was now introduced into the apparatus, to a pressure of 427.0 bar. The shunt of the potentiometer was altered to 400 ohms. This gave a reading of 9722 ohms on the potentiometer, the current being $0,001493$ amp. and the produced heat 2006×10^{-6} watts. It will be seen that the heat produced is 22.3 times as great as that produced in vacuum.

When the potentiometer was adjusted to 9722 ohms, its galvanometer showed a deflection of 0.8 divisions of the scale; if the adjustment was increased by 1 ohm to 9723 ohms, the deflection was 23.8 mm. in the opposite direction. To the 9722 ohms must thus be added $0.8/(0.8+23.8) = 0.03$. This method of determining the decimals is absolutely preferable to an adjustment of tenths of ohms, even if such a dial is found on the potentiometer.

In order to give some idea of the accuracy of determination a series of measurements were made with the gauge-bulb alternately emptied of and filled with mercury. A filling or emptying with adjustment of the mercury surface to the mark and of both adjustments of the galvanometers took altogether a little less than 8 minutes. The potentiometer readings were as follows:

The gauge-bulb filled with Hg.	9689.66	9689.78	9690.05	9690.19	9690.37
The gauge-bulb emptied of Hg	9722.20	9722.33	9722.52	9722.72	9722.82
Difference	32.54	32.55	32.47	32.53	32.45

The shut off volume of hydrogen, the pressure of which was increased by the filling of the gauge-bulb with mercury, was 1221.22 cm^3 at 20° , while the gauge-bulb held 8.8746 cm^3 . Hence the increase of pressure amounted to $427.0 \times 8.8746 / 1212.345 \text{ bars} = 3.126 \text{ bars}$.

From the above table the following mean values for the potentiometer readings are calculated:

The gauge-bulb filled with mercury	9690.01
— — emptied of mercury	9722.52
Difference	32.51 ± 0.045 .

From this it will appear that the mean error in measuring a difference in pressure of 3.126 bars only amounts to 0.0043 bar, which is $1/100000$ of the pressure at which the measurement was made.

A study of the series of potentiometer readings will show that the figures increase with the time, which means that the pressure decreases. This is presumably due to a slow condensation or adsorption in the tube surrounded by liquid air.

If there were any reason for increasing the sensitivity beyond what has been achieved here, this could undoubtedly be done, it should however be noted that even small variations in temperature in the communication tubes exposed to the air have great influence on the pressure in the manometer. This may be shown by the following example. If a piece of tube is heated by holding a finger on it, the bridge galvanometer will show a deflection, and a quite

similar small local cooling will cause a deflection in the opposite direction.

Between the hot-wire manometer and the about 1200 cm^3 large vessel in the water bath was introduced a tube system as shown in fig. 6. The two downward bent pieces of tube, *a* and *b*, had a bore of about 1 mm., the rest of the tubes

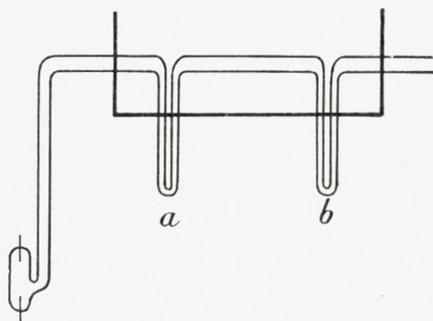


Fig. 6.

were 2 mm. wide. The joints between the unequally wide tubes were placed in a water bath of 20° in order to prevent thermal molecular pressure. The pieces of tube *a* and *b* could be immersed in baths of different temperatures to a depth of 9 cm. At a mean pressure of 427.0 bars the measurements gave the values shown in the table below:

Temperature of <i>a</i>	Temperature of <i>b</i>	Increase of pressure in the hot-wire manometer
-80°	20°	-1.089 bars
$+120^\circ$	20°	$+0.949$ —
20°	-80°	$+1.141$ —
20°	$+120^\circ$	-1.012 —
$+120^\circ$	-80°	$+2.124$ —
-80°	$+120^\circ$	-2.005 —

The volume of air whose temperature was altered by these experiments was 0.16 cm^3 , from which by Gay Lussac's law the change of pressure in the whole system was computed to be less than 0.020 bar. It will be seen that this

change of pressure is quite negligible compared with the variations measured. It will further be seen that when the bend of the tube which is farthest removed from the hot-wire manometer is cooled, this will cause a rise of pressure in the manometer, while heating will cause a fall of pressure. The opposite will be the case with the bend of the tube nearest the manometer, and finally it will appear that the two last experimental results may be fairly accurately produced from the others by addition.

I have assumed that these considerable variations in pressure were due to adsorption phenomena and therefrom arising pumping effects inside the tubes, so that the measurements do not represent conditions in a final state of equilibrium. As I had the idea that water would be particularly effective owing to its great absorption to glass, the experiments in question were made after the bends of the tubes had been kept at a temperature of about 300 centigrade for about 10 hours.

In another series of experiments a bend of the tube was cooled in liquid air. This at once caused a decrease of pressure, which in the course of a quarter of a minute was followed by a considerable increase of pressure. This latter persisted fairly unchanged for some hours, whereupon it slowly decreased. In the course of four days it had only decreased to about half of its maximum value.

The measurements hitherto mentioned were made with glass tubes of the ordinary »Thüring« glass. Some experiments with Jena »Geräte glass« gave somewhat smaller but still considerable temperature effects.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

Mathematisk-fysiske Meddelelser. **VII**, 16.

OM
V. STAUDT'S DEFINITIONER

AF

C. JUEL



KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL

BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1927

Pris : Kr. 0,85.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskabs videnskabelige Meddelelser udkommer fra 1917 indtil videre i følgende Rækker:

Historisk-filologiske Meddelelser,
Filosofiske Meddelelser,
Mathematisk-fysiske Meddelelser,
Biologiske Meddelelser.

Hele Bind af disse Rækker sælges 25 pCt. billigere end Summen af Bogladepriserne for de enkelte Hefter.

Selskabets Hovedkommissionær er *Andr. Fred. Høst & Søn*, Kgl. Hof-Boghandel, København.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematisk-fysiske Meddelelser. **VII**, 16.

OM
V. STAUDT'S DEFINITIONER

AF

C. JUEL



KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1927

Det imaginære Punkt paa en reel ret Linie betyder efter v. Staudt som bekendt en med Løb forsynet — eller som man kortere kan sige — en orienteret Involution af Punktpaar, der ikke indeholder noget reelt Dobbelpunkt. Man har senere opstillet andre Definitioner. Saaledes har F. Klein foreslaaet en vilkaarlig cyklisk Projektivitet¹, og senere har AMADEO² foreslaaet at benytte en vilkaarlig Projektivitet uden reelle Dobbelpunkter, idet denne tages sammen med alle sine Potenser. Ved de følgende Bemærkninger ønsker jeg at gøre klart, hvad der er det fælles for disse forskellige Fremstillinger, der jo endda hver for sig kan varieres paa forskellige Maader.

Ser man nu paa, hvorledes dette bruges, lægger man Mærke til, at det ikke er de uendelig mange Led i Definitionen, der benyttes, men at man kun har Brug for 3 Punkter. Ved v. Staudts Definition vælger Involutionen i Reglen bestemt ved to Punktpaar, der skiller hinanden harmonisk; men ved 3 Punkter bestemmes jo det fjerde harmoniske Punkt — svarende til en bestemt Anordning af Punkterne.

Det fælles for alle Fremstillingsmaaderne er nu ogsaa det, at der paa den reelle rette Linie findes en Samling af reelle Trepunktsgrupper — vi kan kalde dem Triader, der tilfredsstiller følgende Betingelser:

¹ Mathem. Annalen Bd. 22 (p. 242) 1882.

² I gennemført Form i »Geometria projectiva«, (1905) p. 164 og ff.

- 1) Der findes en Triade udgaaende fra ethvert reelt Punkt af Linien; er A, B, C en Triade — hvor Punkterne følger paa hinanden i en bestemt Omløbsretning paa Linien — kan A altsaa være et vilkaarligt af Liniens Punkter.
- 2) To Punkter af en og samme Triade maa ikke falde sammen.
- 3) Enhver projektiv Transformation, der fører én Triade af Samlingen over i en anden, skal føre hele Samlingen over i sig selv, og alle disse Transformationer skal være ombyttelige.

Vi vil nu antage, at Punkterne i Stedet for at ligge paa en ret Linie ligger paa et Keglesnit k . Projektivitet paa et Keglesnit er bestemt ved sin Projektivitetsakse p og ét Par tilsvarende Punkter, idet Krydslinier skal skære hinanden paa p . Lad nu Projektivitetsaksen for en projektiv Transformation T_1 , der fører en Triade ABC over i en anden $A_1B_1C_1$ være p_1 , og lad den Transformation T_2 , der fører ABC over i en ny Triade $A_2B_2C_2$ af Rækken have Projektivitetsaksen p_2 : Vi skal nu udtrykke den ovenfor nævnte Betingelse, at de to Transformationer skal være ombyttelige. (Fig. 1). Det Punkt M_1 der ved T_1 svarer til M , bestemmes ved, at M_1A og MA_1 skærer hinanden i et Punkt R af p_1 ; det Punkt M_{12} , der ved T_2 svarer til M_1 derved at $M_{12}A$ og A_2M_1 skærer hinanden paa p_2 . Ifald man ombytter T_1 og T_2 , vil der til M svare et Punkt M_2 bestemt ved, at M_2A og MA_2 skærer hinanden i et Punkt T af p_2 . Skal nu M_2 ved T_1 føres over i M_{12} , maa Linierne $M_{12}A$ og M_2A_1 skære hinanden i et Punkt S af p_1 . Men Punkterne $M_1AM_2A_1MA_2$ danner en Paskals Sekskant, saa at R, S og T ligger ud i ret Linie. Heraf følger, idet M er et vilkaarligt Punkt paa Keglesnittet, at p_1 og p_2 maa falde sammen. Vi ser hermed,

at den nødvendige og tilstrækkelige Betingelse for, at to projektive Transformationer paa et Keglesnit er ombyttelige, er at de har fælles Projektivitetsakse.

Et Bundt Triader, der kan tjene til Bestemmelse af et imaginært Punkt, er altsaa bestemt ved to Triader ABC og $A_1B_1C_1$, idet disse bestemmer en Projektivitet, der indeholder Punktparrene AA_1, BB_1, CC_1 . Ligger Punkterne paa et Keglesnit, er herved fastlagt en Projektivitetsakse, der ogsaa skal

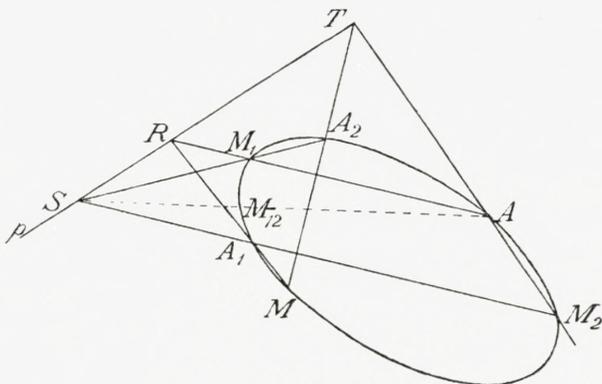


Fig. 1.

være Projektivitetsakse for alle de projektive Transformationer, der fører Bundtet over i sig selv.

Man kan naturligvis i en bestemt Undersøgelse holde sig til en bestemt Type af Triadebundtet. Man maa én Gang for alle vælge et Triadebundt, lad os sige paa et fast Keglesnit K_0 og vedtage, at alle andre i den foreliggende Undersøgelse benyttede Triadebundter skal dannes af den valgte ved en projektiv Transformation. Har man gjort det, er ethvert Triadebundt d. v. s. hvert imaginært Punkt paa en reel ret Linie — og ligeledes hver imaginær ret Linie gennem et reelt Punkt — bestemt ved en enkelt Triade.

Vi vil nu se, hvorledes dette omfatter de nævnte Fremstillinger af et imaginært Punkt.

Det er en elliptisk Involution, der oprindelig af v. STAUDT benyttes til Definition, men det, som stadig kommer til Anvendelse, er som ovenfor nævnt denne Involutionens harmoniske Bestemmelse ved to Punktpaar AA_1 , BB_1 . Som Type paa denne Fremstillingsmaade kan man simplest tage en Cirkel k_0 , hvorpaa man vælger A og A_1 som et Par diametralt modstaaende Punkter og B som et Endepunkt for den paa AA_1 vinkelrette Diameter; tillige vælges den uendelig fjerne Linie som Projektivitetsakse for alle de projektive Transformationer, der fører Triaderne ABA_1 over i sig selv. Alle v. Staudt'ske harmoniske Fremstillinger af et imaginært Element er altsaa projektivt identiske med denne.

Ved KLEINS Fremstilling faar man den typiske Form ved at dele en Cirkel i n ligestore Dele; hvis nu A , B og C er 3 paa hinanden følgende Delingspunkter, og man fastholder den uendelig fjerne rette Linie som Projektivitetsakse som før, vil Triaden ABC bestemme Gruppen. Punkterne behøver naturligvis ikke at følge paa hinanden, man kan f. Eks. vælge det 2de, 4de og 7de Delingspunkt. Simplest er det at benytte $n = 3$.

Vælger man 3 vilkaarlige Punkter paa Cirklen A , B og C , men fastholder den uendelig fjerne rette Linie som Projektivitetsakse, har man Typen for AMADEOS Fremstilling i Triaderne A_1B_1C . Man ser, at den sidste Metode er den almindeligste, man kan faa. At AMADEO ikke nøjes med Triaden ABC , men medtager i Bestemmelsen alle de Punkter, der udledes af A ved Iteration af den Transformation, der fører ABC over BCD , har en særlig Grund. Antager man nemlig, at en Projektivitet har reelle Dobbelpunkter, vil man ved Iteration af Transformationen ud fra et vilkaarligt Punkt M faa Punkter, der konvergerer enten mod

det ene eller mod andet af Dobbelpunkterne alt efter som man itererer den direkte eller den inverse Transformation. Man altsaa sige, at et reelt og et imaginært Dobbelpunkt begge kan fremstilles paa samme Maade, hvad der er ganske smukt. Efter v. Staudt's Definition af det imaginære Punkt ved en Involution er Forbindelsen mellem et reelt og et imaginært Punkt, om man vil, noget abrupt.

Vi vil nu gaa over til i Korthed at se paa, hvorledes Theorien om den projektive Transformation har udviklet sig efter v. Staudt og ud fra v. Staudt's Principer.

Her maa da først nævnes en særlig Udvikling, som skyldes den italienske Mathematiker PIERI¹. Den Fremstilling, PIERI giver, er rent formel logisk — delvis skrevet med logiske Tegnsprog — saa at det kun er Navnene, der gør det til Geometri. En saadan formel Metode er naturligvis fuldt berettiget og er i dette Tilfælde særlig interessant ved sin fuldstændige Gennemførelse². Ved det store Antal af Postulater bortskæres aksiomatisk de fleste af de Spørgsmaal, man ellers naturligt vil stille i Anledning af v. STAUDT'S Theori, saa vi i denne Forbindelse ikke skal gaa ind herpaa.

Jeg maa ogsaa nævne en anden begyndende Udviklingsrække, som endnu ikke har sat sine Spor i Lærebøgerne, men utvivlsomt ved Lejlighed vil gøre det. Her gaar man ikke direkte ud fra v. Staudt, men fra MØBIUS. Denne definerer den projektive Sammenhæng i Planen — for at holde os dertil, — som en saadan, hvor Punkt svarer til Punkt, og til Punkter ud i ret Linie atter svarer Punkter ud i ret Linie: Hermed føres man ad naturlig Vej til Defini-

¹ AMADEO l. c.

² Nuovi principii di geometria projektiva complessa, Accademia di Torino 1905 p. 189—233.

tion af Projektivitet paa en ret Linie ved harmoniske Punkt-par. De Beviser, som Møbius giver, mangler ikke meget i at være fuldt tilfredsstillende, men en Fremstilling ud fra dette Grundlag er fuldt gennemført af Zindler, Wiener Ber. 98 (1899).

Men som den vigtigste af alle Nyskabninger i ren v. Staudt'sk Forstand maa nævnes M. PASCH's: »Vorlesungen über neuere Geometrie«. (1882). I denne opbygges Projektivgeometrien paa Forudsætninger om Figurer beliggende i et forud givet endeligt Rum; indføres dernæst metriske — særlig Kongruen-axiomer, sammen med Archimedes Postulat, kan Projektivgeometriens Hovedsætning bevises uden yderligere Kontinuitetsforudsætninger.

Vi vil nu gaa over til den meget mindre Opgave, at betragte selve den Definition, v. Staudt giver af Projektivitet; herved vil vi indtil videre holde os til Punkter paa en reel ret Linie. Den lyder som bekendt, at to Punktrækker er projektive, naar der til 4 harmoniske Punkter i den ene Figur svarer 4 harmoniske Punkter i den anden. Det er nu ikke ganske klart, hvorledes dette skal opfattes. Det er sikkert, at det i Definitionen ligger, at der til hvert Punkt i den ene Figur — lad os sige den første — svarer et Punkt i den anden, men der rejser sig, som det første Spørgsmaal:

Er det nødvendigt allerede i Definitionen udtrykkelig at postulere, at der ogsaa til ethvert Punkt i den anden Figur skal svare et Punkt i den første?

Hertil kommer saa et andet Spørgsmaal:

Er det nødvendigt i Definitionen at medoptage, at Afhængigheden skal være kontinuert?

I det Hele er v. Staudts Stilling til Kontinuitet uklar. Hele hans »Geometrie der Lage« viser, at han i hvert Fald

vil have det mindst mulige at gøre med Kontinuitet og Grænsebestemmelse. Overalt senere i Bogen bliver specielle Tilfælde ikke betragtede som Grænsetilfælde, men behandle særskilt, medmindre da Beviset for det specielle Tilfælde kan føres paa selvsamme Maade som i det almindelige. Men paa den anden Side kan han ligeledes efter Bogens Plan ikke slippe for Kontinuitet. Ganske vist kan han paa flere Steder slippe uden om ved at erstatte et Kontinuitetsmed et Skæringspostulat. Naar han i »Beiträge« Nr. 12 ved nogle faa Bemærkninger vil bevise en saa dybtliggende Sætning som den, at to plane Kurver af ulige Orden liggende i samme Plan altid mindst maa have ét Punkt fælles, betyder dette i Nutidens Øjne kun en tydeliggørende Forklaring af et Postulat. Men netop ved Beviset for Projektivgeometriens Fundamentalsætning slaar dette ikke til, og her findes da et af de meget faa Steder i Bogen, hvor Ordet »stetig« forekommer. Han vil bevise, at to projektive Punktrækker, der har 3 tilsvarende Punkter fælles, maa være identiske. Hans bekendte Bevis derfor er følgende; naar ikke ethvert Punkt falder sammen med sit tilsvarende, saa lad A og B være to paa hinanden følgende af dem, der gør det. Dette indeholder allerede en Modsigelse, da et fjerde harmonisk Punkt til et af 3 givne Sammenfaldspunkter med Hensyn til A og B ogsaa maatte svare til sig selv og tillige ligge mellem A og B . Dette Bevis er allerede af den Grund ikke tilfredsstillende, at man maa nære Tvivl om Berettigelsen til at tale om paa hinanden følgende Punkter i en ubegrænset Samling.

Et tredie Spørgsmaal, der kan rejses, er det: Er det nødvendigt at forudsætte, at der til enhver harmonisk Firpunktsgruppe i den ene Figur skal svare en saadan i den anden Figur?

Det har nu vist sig, at samtlige tre Spørgsmaal i det væsentlige skal besvares benægtende, idet man dog herved gaar ud fra, at den reelle Plan repræsenterer en afsluttet Talplan, hvor hvert Punkt bestemmes ved to sædvanlige reelle Tal-, og omvendt.

Det var det andet af de ovennævnte Spørgsmaal, der først blev taget op til Behandling af F. Klein i 1873¹.

Han var først tilbøjelig til at mene, at Fordringen om Kontinuitet maatte føjes til v. Staudts Definition, men noget efter klargjorde baade han og andre, at dette ikke var nødvendigt. Lad der nemlig til tre Punkter A, B, C i den ene Punktrække L svare tre Punkter A_1, B_1, C_1 i den anden L_1 . Man kan da ved fortsat Konstruktion af et fjerde harmonisk Punkt faa f. Eks. det Liniestykke AB , der ikke indeholder C , saaledes fyldt med ubegrænset mange Punkter, at ethvert Punkt af Liniestykket enten falder sammen med et af Punkterne i Samlingen M eller med et Fortætningspunkt for disse. Dette ser man hurtigt ved at tillægge A, B og C Koordinaterne $0, 1$ og ∞ , hvorved Koordinaterne til Samlingens Punkter bliver de Tal, der kan skrives i et Totalsystem. Punkterne paa det projektive Liniestykke ABC udledes af de nævnte.

I geometrisk Form er det vist af Zeuthen og Lüroth, at Samlingen er overalt tæt².

Behandler man de tilsvarende projektive Liniestykker af L_1 paa samme Maade, ser man, at L og L_1 dækkes af en overalt tæt Mængde af indbyrdes tilsvarende Punkter i Overensstemmelse med v. Staudt's Definition. Det eneste, der bliver Spørgsmaal om, er om ogsaa tilsvarende Fortætningspunkter svarer til hinanden i den projektive For-

¹ Math. Ann. 6. (1873). Bd. 7. (1874) p. 531.

² Math. Ann. 7. (1874). p. 535.; Bd. 17. (1880) p. 57.

bindelse. Men Rækkefølgen af tilsvarende Punkter i de to nævnte Samlinger er den samme ifølge Konstruktionen. Det kommer da kun an paa, om Rækkefølgen af alle tilsvarende Punkter maa blive uforandret ved at gaa over fra L til L_1 ; man skal med andre Ord vise, at naar 4 vilkaarlige Punkter A, B, C og D af L følger paa hinanden i en bestemt Orden, da de tilsvarende Punkter $A_1B_1C_1D_1$ ogsaa maa følge paa hinanden i den nedskrevne Orden. Men dette følger af v. Staudt's Definition. Har man nemlig to Punktpar AB og CD , kan man ved Kontinuitetsbetragtninger bestemme — eller ikke bestemme — et Par Punkter XY , der skiller baade AB og CD harmonisk, eftersom de givne Punktpar ikke skilles eller skiller hinanden. Da disse Bestemmelser gaar uforandret over, følger Rigtigheden af Paastanden.

Men herved bliver ogsaa det første af de 3 opstillede Spørgsmaal besvaret. Ethvert Punkt af Linien L_1 er jo enten et Punkt af den ovenfor nævnte ud fra tre Punkter A, B og C konstruerede Samling M eller ogsaa et Fortætningspunkt i denne. Det har altsaa et bestemt tilsvarende Punkt i L :

Den v. Staudt'ske Definition i sin oprindelige Udtalelsesform har altsaa med Glans bevaret sin Stilling.

Der er dog ét Punkt, som der i det foregaaende ikke er taget Hensyn til, og som særlig er fremhævet af Pieri, nemlig den Mulighed, at det kunne være opgivet, at der til to forskellige Punkter A og B af L svarede et og samme Punkt $A_1 = B_1$ af L_1 . Her kommer det an paa, hvad man i Definitionen vil forstaa ved 4 harmoniske Punkter, naar lad os sige to af disse Punkter falder sammen. Man plejer da i Reglen at sige, at i saa Fald maa et tredie Punkt falde sammen med de to første, medens det fjerde bliver fuldstændigt ubestemt, og der kan ikke være noget i Vejen

for rent definitions-mæssig at slaa dette fast. Gør man dette, kan v. Staudts Definition ogsaa i saa Fald bibeholdes, (hvorved man naturligvis bortkaster den singulære Projektivitet). Lad nemlig som ovenfor nævnt to adskilte Punkter A og B af L svare til samme Punkt $A_1 = B_1$ af L_1 . Til et tredje Punkt C af L skal svare et Punkt af L_1 , der enten kan være forskelligt fra A_1 , eller falde sammen med A_1 . I det første Tilfælde vil der til det Punkt C^1 af L , der er harmonisk skilt fra C ved A og B svare Punktet A_1 . Til Punktet C vil der da efter den formelt fastholdt Definition svare et vilkaarligt Punkt af L d. v. s. Afhængigheden $L-L_1$ er ikke entydig. Det samme ses endnu hurtigere, naar C_1 falder sammen med A_1 ; v. Staudt's Definition udelukker altsaa Muligheden af, at der til to adskilte Punkter af L kan svare et og samme Punkt af L_1 . Noget andet er det, naar man slet ikke vil tale om, at 4 Punkter er harmoniske i det Tilfælde, at nogle af Punkterne falder sammen; i saa Fald maa den omtalte Fordring tilføjes Definitionen. Vi kan f. Eks. holde os til den første Vedtægt.

Paa dette Sted kan vi benytte Lejligheden til at gøre opmærksom paa, at det i det Hele er karakteristisk for v. Staudt, at han kun interesserer sig for de tilstrækkelige Definitioner; medens han ikke lægger Vægt paa at give de nødvendige α : dem, der forlanger de færreste Betingelser. Dette medfører, da Definitionerne derved almindeligvis indeholder overflødige Led, at der bagefter maa føres et Eksistensbevis. Et saadant føres i det her behandlede Tilfælde let ved paa sædvanlig Maade at reducere den projektive Transformation til paa hinanden følgende perspektiviske.

Ad analytisk Vej har Darboux¹ i en overordentlig ele-

¹ Sur le théorème fondamental de la géométrie projective. Math Ann. Bd. 17 p. 55.

gant lille Artikel vist det samme som ovenfor er udviklet — forøvrigt i Forbindelse med en geometrisk Udvikling, der væsenlig falder sammen med den ovenstaaende. Men Darboux har i Virkeligheden ved sin analytiske Metode vist mere, end han selv siger, idet han nemlig ikke benytter, at der til enhver Gruppe af 4 harmoniske Punkter i den ene Figur skal svare 4 harmoniske Punkter i den anden.

I Overensstemmelse hermed kan man give følgende Definition af projektive Punktrækker, der er fuldt tilstrækkelig.

To Punktrækker er projektive naar følgende Betingelser er tilfredsstillede:

1) Til hvert Punkt i den ene Række L skal svare et Punkt i den anden L_1 .

2) Der findes to Par tilsvarende Punkter A og A_1 , B og B_1 saaledes, at der til 4 harmoniske Punkter, der indeholder mindst et af Punkterne A og B_1 atter svarer 4 harmoniske Punkter¹.

Pieri giver herfor lc. et Bevis knyttet til hans ovenfor nævnte logiske Formuleringer¹. I det følgende benytter jeg en lidt anden Formulering. Herved vil vi ved lovlige Konstruktioner forstaa saadanne Konstruktioner af fire harmoniske Punkter, hvori mindst et af de fremhævede Punkter A og B indgaar. Man kan nu først ved lovlige Konstruktioner bestemme den ovenfor nævnte Punktsamling M , lad os sige paa det projektive Liniestykke ACB . Man kan da først vise, at der til ethvert Punkt X af dette Liniestykke maa svare et Punkt, der ligger paa Liniestykket $A_1C_1B_1$. Der findes nemlig efter Valget af X et Punktpar EF , der

¹ Hvis man ikke vil have harmoniske Grupper med sammenfaldende Elementer, maa den ovenfor Side 12 nævnte Betingelse tilføjes.

skiller baade AB og CX harmonisk. Der findes da ogsaa et Punktpar, der skiller A_1B_1 og C_1X_1 harmonisk d. v. s. X_1 ligger paa Stykket $A_1C_1B_1$. Det kommer dernæst kun an paa at vise, naar to Punkter X og Y paa Stykket ACB ligger saaledes, at $AXYB$ danner en Følge, da ogsaa de tilsvarende Punkter $A_1X_1Y_1B_1$ vil danne en Følge Fig. 2.

Lad nu X og Z være to Punkter paa Stykket ACB valgte saaledes, at $AXZB$ danner en Følge. Lad U være et Punkt, der er harmonisk skilt fra B ved XZ , og lad Y være et Punkt, der er harmonisk skilt fra A ved B og U . Da nu Punktparrene XZ og AY begge er harmonisk skilte ved BU , vil de selv ikke skille hinanden d. v. s. Y maa

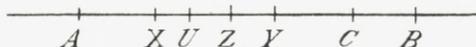


Fig. 2.

ligge udenfor Stykket XUZ . Men Y maa tillige ligge udenfor det Stykke BU , der indeholder A , og da Punkterne AXU følger paa hinanden i Ordenen ACB , maa Y ogsaa ligge udenfor Stykket AXU . Y maa altsaa ligge paa det projektive Stykke ZB der ikke indeholder X , saa at $AXYB$ danner en Følge. Men de nævnte lovlige Konstruktioner viser da ogsaa, at naar X og Y ligger saaledes, at $AXYB$ danner en Følge, man da paa Stykket ACB kan finde Punkter U og Z , som paa den nævnte Maade fører fra X til Y .

Da lovlige Konstruktioner gaar uforandret over fra L til L_1 , er Paastanden nu godtgjort for Punkter beliggende paa det projektive Liniestykke ACB , men dette er aabenbart ogsaa tilstrækkeligt.

Adskilligt kortere og overskueligere er ganske vist det analytiske Bevis Darboux giver.

Lad os antage, at der paa en ret Linie findes en saa-

dan Afhængighed, at der til ethvert Punkt $x = \alpha$: et Punkt med Abscissen $x = \alpha$ findes et èntydigt bestemt Punkt $f(x)$. Idet man nu antager, at Punkterne $0_1, 1_1, \infty$ svarer til sig selv, og at der til 4 harmoniske Punkter atter svarer 4 harmoniske, kommer det an paa at vise, at man maa have $f(x) = x$ for enhver (reel) Værdi af x .

Men af Forudsætninger følger, at

$$x_1 + x_2 = 2x_3$$

skal medføre

$$f(x_1) + f(x_2) = 2f\left(\frac{x_1 + x_2}{2}\right). \quad (1)$$

Denne Ligning giver for $x_2 = 0$

$$f(x_1) = 2f\left(\frac{x_1}{2}\right),$$

saa at (1) kan skrives

$$f(x_1) + f(x_1) = f(x_2 + x_2).$$

Af denne kan man endnu ikke finde $f(x)$, hvilket derimod — som bekendt fra Analysen — er Tilfældet, naar man ved, at $f(x)$ er en stadig voksende Funktion.

Men man kan ogsaa benytte, at $x_1, x_2 = x_3^2$ maa medføre

$$f(x_1) f(x_2) = (f(x_3))^2.$$

Sætter man heri $x_2 = 1$, bliver x_1 positiv, og man faar

$$f(x_1) = (f(\sqrt{x_1}))^2$$

α : $f(x_1)$ er ogsaa positiv naar x_1 er positiv.

Af $f(x + b) = f(x) + f(b)$ ser man saa, at $f(x)$ vokser med x .

Det er let at se, at man ikke herved har benyttet sig af 4 vilkaarlige harmoniske Punkter.

Ved det foregaaende har vi alene holdt os til reelle Punkter paa en reel ret Linie, det eneste, de nævnte Foff (undtagen Pieri) har beskæftiget sig med. Det er heller ikke meget, man behøver at tilføje for at medtage imaginære Elementer.

Vi vil først tænke paa den i Begyndelsen af dette Arbejde nævnte Bestemmelse af det imaginære Punkt ved en bestemt Type af Projektivitet. Herved bliver ogsaa den imaginære Linie liggende i en reel Plan og den imaginære Plan bestemt. En imaginær Linie af anden Art bestemmes dernæst som Samlingen af de fælles Punkter for to imaginære Planer, hvis reelle Akser ikke skærer hinanden. For nu at komme videre, maa man vise, at Bærerne for Liniens Punkter danner en lineær Kongruens. Det sker hos v. Staudt ved i Overensstemmelse med Chasles at definere den lineære Kongruens som Samlingen af alle Involutionsakserne for de Punktpar, hvori en Involution af Frembringerpar paa en Hyperboloide skærer en vilkaarlig Plan. Man skal her blot ombytte de involutoriske Frembringerpar med Par af tilsvarende Frembringere i en Projektivitet. Dette maa imidlertid give samme Samling som oprindeligt, thi enhver Projektivitet bestemmer jo ved sin Projektivitetsakse tillige en Involution med den sidstnævnte Linie til Involutionsakse; tillige bemærkes, at Typen bliver uforandret ved at gaa over fra et plant Snit til et andet.

Vi vil nu gaa over til at se paa den Definition, v. Staudt giver af Projektivitet, naar imaginære Punkter skal medtages. I det Øjemed indfører v. Staudt den Undergruppe k af en Liniens Punkter, som han kalder Kæde; i algebraisk Tydning er en Kæde Samlingen af de Punkter, hvor alle de af 4 Punkter dannede Dobbeltforhold er reelle. Man kan vise, at ethvert Punkt i Linien udenfor en Kæde kan frem-

stilles ved en orienteret Involution af Punktpar paa k — i Overensstemmelse med, at ethvert imaginært Punkt paa en reel ret Linie kan fremstilles ved en reel Involution af Punktpar paa Linien. Naar altsaa A , B og C er tre Punkter af en Kæde k , D et Punkt udenfor denne, kan D fremstilles ved en orienteret Involution af Punktpar paa k . Naar denne Involutions Løb falder sammen med Løbet ABC , kan man sige, at Tetraden (Wurf) er positiv — ellers negativ. Naar D ligger i k , kaldes Tetraden neutral. Man kan nu — ikke efter v. Staudt's Ordlyd — men fuldstændig efter hans Mening definere:

To Punktrækker, hvor Punkt svarer til Punkt, er projektive, naar tilsvarende Tetrader enten begge er neutrale eller begge har det samme Fortegn.

Her ser man nu først — idet man jo kan holde sig til en enkelt Kæde ligesom før, at Afhængigheden maa være kontinuert og entydig i begge Retninger, selv om dette ikke udtrykkelig fremhæves i Definitionen. Det er tillige tydeligt, at Definitionen forlanger alt for meget. For ikke at blive for vidtløftig skal jeg nøjes med følgende.

Det er omtrent, men ikke helt tilstrækkeligt at forlange, at der til enhver neutral Tetrade atter skal svare en neutral, d.v.s. at der til enhver Kæde atter skal svare en Kæde. Det maa endnu tilføjes, at et Par af tilsvarende ikke neutrale Tetrader skal have samme Fortegn¹.

Men det er endnu for meget at forlange, at enhver Kæde skal svare til en Kæde. Man kan holde sig til følgende Formulering i denne Form:

To retliniede Punktrækker, hvor der til et

¹ Dette er udtrykkelig fremhævet i min Disputats fra 1885, S. 13: »Bidrag til den imaginære Linies og den imaginære Plans Geometri«.

Punkt i den ene Figur svarer et Punkt i den anden, er projektive, naar der til enhver Kæde, der gaar gennem et Punkt A svarer en Kæde gennem et tilsvarende Punkt A_1 , til en enkelt Kæde, der ikke indeholder A , svarer en Kæde der ikke indeholder A_1 , og man endvidere om en eller anden ikke neutral Tetrade ved, at den har samme Fortegn som sin tilsvarende.

Man ser dette lettest ved at betragte Skæringspunkterne mellem en reel fast Plan π og Bærerne for Punkter af Kæder af en i en imaginær Plan liggende imaginær ret Linie L . Bærerne er Frembringere i en Hyperboloide, og disse skærer π i Keglesnit, der alle gaar gennem de to imaginære Punkter, hvori π skærer L og den konjugest imaginære Linie til L . Ved en reel Homografi kan man nu transformere de to faste imaginære Punkter over i Cirkelpunkterne, og man har da følgende Sætning at vise:

Naar der i en entydig Afhængighed mellem en reel Plans reelle Punkter til enhver Cirkel gennem et Punkt A svarer en Cirkel gennem et tilsvarende Punkt A_1 , og desuden til en eller anden Cirkel, der ikke gaar gennem A , svarer en Cirkel, der ikke gaar gennem A_1 , saa vil der til enhver Cirkel i den ene Figur svare en Cirkel i den anden. (Entydigheden forlanges kun den ene Vej). Rigtigheden heraf ser man hurtigt ved at invertere den ene Figur ud fra A , den anden ud fra A_1 . Dermed dannes to nye Figurer, der maa være projektive, thi Punkt svarer til Punkt, og ret Linie til ret Linie; specielt ser man, at den uendelig fjerne rette Linie svarer til sig selv. Men da maa ifølge den sidstnævnte af Forudsætningerne Planens Cirkelpunktpar gaa over i sig selv og altsaa hver Cirkel svare til Cirkel. Denne Egenskab gaar ved Inversionerne over til de oprindelige Figurer.

Man kan naturligvis ogsaa definere Projektivitet mellem rette Liniers reelle og imaginære Punkter formelt paa andre Maader. Da fire harmoniske Punkter (med Dobbeltforholdet -1) maa ligge i samme Kæde, vil de Punkter, man ved fortsat Konstruktion af det fjerde harmoniske Punkt ud fra tre Punkter A_1B_1C , lægge en overalt tæt Punktmenge i Kæden (ABC). I Henhold til det tidligere kan man derfor ogsaa definere:

To Punktrækker er projektive, naar der til 4 harmoniske Punkter atter svarer fire harmoniske Punkter og man ved, at der findes 2 tilsvarende ikke neutrale Tetrader, der har samme Fortegn.

Man kan næsten undre sig over, at v. Staudt ikke har benyttet sig af denne Definition, der i saa høj Grad slutter sig til hans Definition af reelle projektive Punktrækker. Og dog er det fuldstændig forstaaeligt, thi v. Staudt foretrækker overalt tilstrækkelige Definitioner der tillige er de, der giver det korteste Udtryk.

MATHEMATISK-FYSISKE MEDDELELSER

UDGIVNE AF

DET KGL. DANSKE VIDENSKABERNES SELSKAB

6. BIND (KR. 17,00):

	Kr. Ø.
1. NIELSEN, NIELS: Sur l'opération itérative des Équations de Lagrange. 1924.....	3.10
2. UREY, H. C.: On the Effect of perturbing Electric Fields on the Zeeman Effect of the Hydrogen Spectrum. 1924.....	0.65
3. BØGGILD, O. B.: On the Labradorization of the Feldspars. With one plate. 1924.....	3.00
4. PEDERSEN, P. O.: Om elektriske Gnister. II. Eksperimentelle Undersøgelser over Gnistforsinkelse og Gnistdannelse. Med 7 Tavler. 1924.....	4.30
5. JUEL, C.: Über Flächen von Maximalindex. 1924.....	1.25
6. NIELSEN, NIELS: Sur une Équation de Lagrange. 1924.....	1.25
7. HEVESY, G. DE: Recherches sur les propriétés du Hafnium. Avec 2 planches. 1925.....	6.25
8. BOHR, HARALD: Neuer Beweis eines allgemeinen Kronecker'schen Approximationssatzes. 1924.....	0.50
9. BJERRUM, NIELS and EBERT, LUDWIG: On some recent Investigations concerning Mixtures of Strong Electrolytes (Transference Numbers and Amalgam Equilibria). 1925.....	0.75
10. LANDAU, EDM.: Die Ungleichungen für zweimal differentiierbare Funktionen. 1925.....	1.60

7. BIND (KR. 17,70):

1. BOHR, HARALD: Unendlich viele lineare Kongruenzen mit unendlich vielen Unbekannten. 1925.....	1.40
2. HARTMANN, JUL., and TROLLE, BIRGIT: On Beat-phenomena in Cylindrical Tubes exposed to Sound-waves. With three plates. 1925.....	2.85
3. PAULI, W. jr.: Ueber die Intensitäten der im elektrischen Feld erscheinenden Kombinationslinien. 1925.....	0.65
4. HARDY, G. H. and LITTLEWOOD, J. E.: A theorem concerning series of positive terms, with applications to the theory of functions. 1925.....	0.90
5. STEFFENSEN, J. F.: On a Generalization of Nörlund's Polynomials. 1926.....	1.00
6. HARTMANN, JUL., and TROLLE, BIRGIT: New investigation on the air jet generator for acoustic waves. 1926.....	2.40
7. MOLLERUP, JOHS.: Sur l'approximation d'un nombre irrationnel par des carrés rationnels. 1926.....	0.80
8. NIELSEN, NIELS: Sur certains développements d'une fonction holomorphe. 1926.....	0.75

9. BJERRUM, NIELS: Untersuchungen über Ionenassoziation. I. Der Einfluss der Ionenassoziation auf die Aktivität der Ionen bei mittleren Assoziationsgraden. 1926	2.00
10. NIELSEN, NIELS: Recherches sur les fonctions cylindriques et sur certaines fonctions analogues. 1926	1.35
11. HEVESY, G.: On the Missing Element 87. 1926	0.60
12. KUHN, W.: Die Stärke der anomalen Dispersion in nicht leuchtendem Dampfe von Thallium und Cadmium. 1926....	3.75
13. SUGIURA, Y. and UREY, H. C.: On the Quantum Theory explanation of the Anomalies in the 6th and 7th Periods of the Periodic Table. 1926.....	1.15
14. BURRAU, ØYVIND: Berechnung des Energiewertes des Wasserstoffmolekel-Ions (H_2^+) im Normalzustand. 1927.....	0.90
15. KNUDSEN, MARTIN: The Hot-wire Manometer. 1927.....	0.80
16. JUEL, C.: Om v. Staudt's Definitioner. 1927.....	0.85
17. PÓLYA, G.: Über die algebraisch-funktionentheoretischen Untersuchungen von J. L. W. V. Jensen. 1927.....	1.40

8. BIND (under Pressen):

1. HILLE, EINAR: On the Logarithmic Derivatives of the Gamma Function. (Under Pressen).	
2. RASCH, G.: Beitrag zur Theorie der unvollständigen Gammafunktionen. Nach hinterlassenen Papieren von J. L. W. V. Jensen. 1927	0.85
3. KNUDSEN, MARTIN: Thermal Molecular Pressure in Tubes. 1927	1.50

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

Mathematisk-fysiske Meddelelser. **VII**, 17.

ÜBER DIE ALGEBRAISCH-
FUNKTIONENTHEORETISCHEN UNTER-
SUCHUNGEN VON J. L. W. V. JENSEN

VON

G. PÓLYA



KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL

BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1927

Pris: Kr. 1,40.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskabs videnskabelige Meddelelser udkommer fra 1917 indtil videre i følgende Rækker:

Historisk-filologiske Meddelelser,
Filosofiske Meddelelser,
Mathematisk-fysiske Meddelelser,
Biologiske Meddelelser.

Hele Bind af disse Rækker sælges 25 pCt. billigere end Summen af Bogladepriserne for de enkelte Hefter.

Selskabets Hovedkommissionær er *Andr. Fred. Høst & Søn*, Kgl. Hof-Boghandel, København.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

Mathematisk-fysiske Meddelelser. **VII**, 17.

ÜBER DIE ALGEBRAISCH-
FUNKTIONENTHEORETISCHEN UNTER-
SUCHUNGEN VON J. L. W. V. JENSEN

VON

G. PÓLYA



KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1927

In seinem am 29. und 31. August 1911, anlässlich des skandinavischen Mathematikerkongresses in Kopenhagen gehaltenen Vortrag¹, der interessante Sätze aus dem Grenzgebiet von Funktionentheorie und Algebra entwickelt, kündigte J. L. W. V. Jensen eine Reihe von 5 weiteren Abhandlungen über dasselbe Gebiet an. Die ersten beiden sollten den Inhalt seines Vortrages ausführen und erweitern, die letzte sollte seine algebraisch-funktionentheoretischen Untersuchungen auf die Riemannsche ζ -Funktion anwenden. Die angekündigten 5 Abhandlungen wurden jedoch nie publiziert.

Es hatte daher ein begreifliches Interesse zu erfahren, was hierüber in dem Nachlass von Jensen² sich befindet. Alle auffindbaren wissenschaftlichen Manuskripte Jensens wurden von Herrn Professor N. E. Nörlund in Verwahrung genommen, und auf seine Veranlassung von Herrn Mag. scient. G. Rasch während des Jahres 1925—26 einer ersten Durchsicht unterzogen. Ich hatte Gelegenheit die Manuskripte während des Monats September 1926 einzusehen.

Die in Verwahrung befindlichen Manuskripte Jensens sind sehr umfangreich, enthalten aber häufige Wieder-

¹ Undersøgelser over Ligningernes Theori, Beretning om den anden skandinaviske Matematikerkongres i Kjøbenhavn 1911, 51—65.

In französischer Übersetzung: Recherches sur la théorie des équations, Acta Mathematica, 36, 1913, 181—195. In den folgenden Fussnoten wird der Vortrag mit JV zitiert und es werden die Seitenzahlen des französischen Textes angegeben.

² In Fussnoten mit JN zitiert.

holungen und bestehen nur zu kleinerem Teil aus übersichtlichen Aufzeichnungen seiner Untersuchungen. Der grössere Teil besteht aus fragmentarischen Notizen, aus Rechenblättern mit Formeln ohne verbindenden Text, aus isoliert auftretenden Formulierungen von Sätzen, bei denen es nur selten ersichtlich ist, ob es sich um Bewiesenes oder Vermutetes handelt, dann aus Auszügen fremder Arbeiten, Literaturverzeichnissen, u. s. w. Dies alles in einigen kleinen Heften und an einer grossen Anzahl von losen Blättern, so dass in den allermeisten Fällen unmöglich festzustellen ist, in welcher Reihenfolge und zu welchem Datum die Aufzeichnungen entstanden sind.

Wie aus dieser Schilderung hervorgeht, erlaubt der Zustand des Nachlasses nicht, dessen Inhalt mit Sicherheit festzustellen. Auch verfügte ich nur über einen kleinen Bruchteil der Zeit, die zu einer philologisch genauen Bearbeitung nötig gewesen wäre. Daher können meine nachfolgenden, die Manuskripte betreffenden Äusserungen nicht auf Sicherheit, sondern nur auf eine gewisse Wahrscheinlichkeit Anspruch erheben. Mir persönlich scheint allerdings der erzielte Wahrscheinlichkeitsgrad ein ziemlich hoher zu sein.

Der grösste Teil des Nachlasses bezieht sich auf das Grenzgebiet von Algebra und Funktionentheorie, ferner auf die ζ -Funktion, also auf den Inhalt der 5 geplanten, aber nicht zustandegekommenen Abhandlungen³. Manche all-

³ Auch deren Titel sind gefunden worden:

I. Introduction. Le théorème de Rolle et ses conséquences.

II. Conditions pour qu'une fonction entière de genre fini ait un nombre fini de racines imaginaires. Théorèmes divers.

III. Variation des signes et nombre des racines.

IV. Transformations linéaires, invariants et covariants.

V. Sur une classe de fonctions de genre un et en particulier sur une fonction de Riemann.

gemein gehaltenen algebraisch-funktionentheoretischen Untersuchungen sind vollständig verständlich und erreichen gut erkennbare Zielpunkte. Jedoch betreffend die Anwendung dieser allgemeinen Resultate auf die Riemannsche ξ -Funktion liess sich Nichts finden, was über eine blosser Formulierung der Aufgaben oder über die allerersten Anfänge hinausgeht.

Es sollen im folgenden einige Punkte der Jensenschen Untersuchungen aus dem Grenzgebiet der Algebra und der Funktionentheorie näher beleuchtet werden, sowohl auf Grund des Jensenschen Nachlasses wie auf Grund meiner eigenen Untersuchungen. Ich werde dabei häufig auf einige meiner früheren Publikationen⁴ über das Gebiet zu verweisen haben, die sich mit Jensens Untersuchungen in zahlreichen Punkten kreuzen.

Ich will an dieser Stelle Herrn Mag. scient. G. Rasch für seine Hilfe bei Durchsicht der Manuskripte und für seine Mitarbeit bei Auswahl des Stoffes bestens danken.

⁴ G. Pólya 1) Algebraische Untersuchungen über ganze Funktionen vom Geschlechte Null und Eins, *Journal für die reine und angewandte Mathematik*, 145 (1915) 224—249. — 2) Über die Nullstellen gewisser ganzen Funktionen, *Mathematische Zeitschrift*, 2 (1918) 352—383. — 3) Bemerkung über die Integraldarstellung der Riemannschen ξ -Funktion, *Acta Mathematica*, 48 (1926) 305—317. — 4) On the zeros of certain trigonometric integrals, *The Journal of the London Mathematical Society* 1 (1926) 98—99. — 5) Über trigonometrische Integrale mit nur reellen Nullstellen; erscheint in dem *Journal für die reine und angewandte Mathematik* (eingesandt am 26. 6. 1926). — Diese Arbeiten sind im folgenden mit P_1, P_2, \dots, P_5 zitiert.

Vgl. ferner G. Pólya und I. Schur, Über zwei Arten von Faktorenfolgen in der Theorie der algebraischen Gleichungen, *Journal für die reine und angewandte Mathematik*, 144 (1914) 89—113 (wird mit PSch zitiert). — G. Pólya und G. Szegő, *Aufgaben und Lehrsätze aus der Analysis*, Bd. I—II, Berlin, 1925 (wird mit PSz zitiert).

Kapitel I.

Über die Realität der Nullstellen gewisser trigonometrischer Integrale.

Einleitung.

1. Wir betrachten im folgenden reelle ganze Funktionen, d. h. solche, die für reelle Werte der Variablen reelle Werte annehmen. Die Potenzreihe

$$a_0 + \frac{a_1 z}{1!} + \frac{a_2 z^2}{2!} + \dots + \frac{a_n z^n}{n!} + \dots = F(z)$$

stellt dann und nur dann eine reelle ganze Funktion dar, wenn sie stets konvergiert und die Zahlen a_0, a_1, a_2, \dots sämtlich reell sind.

Wir werden insbesondere ganze Funktionen von erhöhtem Genus 1 betrachten. $F(z)$ heisst von erhöhtem Genus 1, wenn

$$F(z) = e^{-\gamma z^2} H(z)$$

ist, wo $H(z)$ eine ganze transzendente Funktion vom Geschlecht (= Genus) 0 oder 1 oder ein Polynom ist, und γ eine nichtnegative reelle Konstante bedeutet. Die Klasse der ganzen Funktionen von erhöhtem Genus 1 umfasst also gewisse spezielle ganze Funktionen vom Geschlecht 2, alle Funktionen vom Geschlecht 1 und 0 und die Polynome; sie verdient eine besondere Benennung wegen einfacher algebraischer Eigenschaften, die wiederholt hervortreten werden. (Vgl. Hilfssatz II in Nr. 8).

Dieses Kapitel befasst sich mit Funktionen von der Form:

$$(1) \quad F(z) = 2 \int_0^{\infty} \psi(t) \cos zt \cdot dt.$$

Es wird an folgenden Voraussetzungen festgehalten:

1) $\psi(t)$ ist definiert, verschwindet nicht identisch und nimmt reelle Werte an, wenn t reell und nicht negativ ist.

2) $\psi(t)$ ist unbegrenzt oft differenzierbar.

3) $\lim_{t \rightarrow \infty} t^{-1} \log |\psi^{(n)}(t)| = -\infty$ für $n = 0, 1, 2, 3, \dots$.

Aus 3) folgt (schon allein aus dem Fall $n = 0$), dass $F(z)$ eine ganze Funktion ist. Nach 1) ist $F(z)$ eine reelle ganze Funktion. $F(z)$ ist ersichtlicherweise eine gerade Funktion. Es folgt aus 1) und 3), dass $F(z)$ kein Polynom ist (vgl. den Schluss von Nr. 7). Es sei hinzugefügt die Voraussetzung:

4) $F(z)$ ist von erhöhtem Genus 1.

Die Integraldarstellung der Riemannschen ξ -Funktion besitzt, wie wir unter Nr. 3—4 sehen werden, alle hier geforderten Eigenschaften.

2. Jensen bewies in seinem öfters erwähnten Vortrag⁵ den folgenden bemerkenswerten Satz:

Die ganze Funktion $F(z)$ hat dann und nur dann lauter reelle Nullstellen, wenn das Polynom

$$(2) \quad F(D) z^n = \int_0^\infty \psi(t) (e^{itD} + e^{-itD}) z^n dt = \\ = \int_0^\infty \psi(t) ((z+it)^n + (z-it)^n) dt$$

für $n = 1, 2, 3, \dots$ nur reelle Nullstellen besitzt.

Jensen knüpft an diesen Satz folgende Bemerkungen: »Es gelang mir notwendige Bedingungen hierfür aufzustellen; diese führten durch Anwendung der Resultate meiner anderweitigen Untersuchungen zu hinreichenden, wenn auch nicht notwendigen Bedingungen, welche glücklicherweise den Fall der ξ -Funktion umfassen. Unterdessen erfordert selbst die Verifikation der Bedingungen wegen der komplizierten Form von $\Phi(t)$ eine sehr bedeutende Rechen-

⁵ JV S. 189. — D bedeutet, wie üblich, das Symbol des Differenzierens, und zwar nach der Variablen z .

arbeit⁶. Mit dem Vorangehenden habe ich das Riemannsche Problem vom Transzendenten auf das Algebraische zurückgeführt«.

Nach Einsicht des Jensenschen Nachlasses und nach eingehender Überlegung der Sachlage ist hierzu, scheint es mir, folgendes zu sagen:

1) Es konnten in Jensen's Nachlass einige einfache notwendige Bedingungen für die Realität der Nullstellen des Integrals (1) aufgefunden werden, die im Falle der ξ -Funktion nachweisbar erfüllt sind. (Vgl. Nr. 6).

2) Es konnten im Nachlass mehrere notwendige und hinreichende Bedingungen aufgefunden werden (vgl. Nr. 7—9), aber ohne Nachweis dafür, dass sie durch die ξ -Funktion erfüllt sind, ja ohne die Andeutung irgendeines zum Nachweis führenden Weges. Insbesondere sind keine numerischen Rechnungen, die irgendwie diesem Zwecke dienen könnten, vorhanden. Die Bedingungen sind übrigens von so komplizierter Form, dass durch ihre Aufstellung die Aufgabe kaum zugänglicher gemacht worden zu sein scheint.

3) Nicht notwendige, nur hinreichende Kriterien, insbesondere solche, deren Anwendung auf die ξ -Funktion irgendwie fortgeschritten wäre, konnten im Nachlass nicht aufgefunden werden.

4) Nachzuweisen, dass die unendlich vielen algebraischen Gleichungen, die durch Nullsetzen der Polynome (2) entstehen, nur reelle Wurzeln haben, scheint mir keine algebraische Aufgabe zu sein, und ein solcher Nachweis scheint mir undurchführbar ohne die Auffindung gewisser Eigenschaften der Funktion $\psi(t)$. Nun sind aus dem Nachlass

⁶ Wird $\bar{\Phi}(t)$ zu $\Phi(t)$, so wird die durch die Formel definierte Funktion $F(z)$ zu $\xi(z)$. Die Bezeichnung $\Phi(t)$ wird auch hier (in einer wenig verschiedenen Bedeutung) gebraucht. Vgl. (9), (10), (11).

nur wenige Eigenschaften derjenigen speziellen Funktion $\psi(t)$ ($= \Phi(t)$) ersichtlich, die in der Integraldarstellung der ξ -Funktion auftritt. Ich werde durch ein Beispiel zeigen, dass aus diesen wenigen Eigenschaften die Realität der Nullstellen noch nicht gefolgert werden kann. (Beispiel b) in Nr. 11.)

5) Überhaupt scheint mir (wie den meisten andern in der Frage Interessierten) das Vorhaben, ein derartiges Problem durch numerische Rechnung entscheiden zu wollen, aussichtslos zu sein. Ich werde zugunsten dieser Ansicht bei Besprechung des eben erwähnten Beispiels (in Nr. 11) ein Argument hervorbringen.

Das Folgende bringt ausser der Besprechung der erwähnten Jensenschen Kriterien eine Zusammenstellung derjenigen dem Verfasser bekannten wenigen Eigenschaften der Integraldarstellung der ξ -Funktion, deren Zusammenhang mit der Frage der Wurzelrealität schon heute einigermaßen ersichtlich ist. Der Gegenstand berührt sich vermutlich mit dem der letzten der von Jensen geplanten 5 Abhandlungen⁷.

⁷ Der hier diskutierte Weg, den Jensen in seinem Vortrag¹ zur Lösung der Riemannschen Aufgabe andeutet, ist wesentlich verschieden von dem, den er 12 Jahre vorher in folgenden Worten angekündigt hat: (Acta Mathematica, Bd. 22, 1899, S. 364): »...en employant le critère donné plus haut, je suis parvenu à démontrer rigoureusement que $\xi(t)$ n'a pas de zéros à l'intérieur du cercle $|t - ri| = r$ «. Unter »critère« kann man dabei kaum was anderes verstehen, als das auf S. 362, Zeile 11 v. u. erwähnte »critère précieux«. Es handelt sich also um die folgende Situation (worauf auch verschiedene Zeichnungen in JN sich beziehen): Die Jensensche Formel wird auf $\zeta(s)$ angewandt in einem Kreis vom Radius r und Mittelpunkt $s = r + \frac{1}{2}$. Man kann hieraus einen Ausdruck konstruieren, der dann und nur dann genau $= 0$ ist, wenn $\zeta(s)$ keine Nullstellen im besagten Kreise hat, also für beliebig grosses r dann und nur dann verschwindet, wenn die Riemannsche Vermutung richtig ist. Wir besitzen keine Mittel, um diesen Ausdruck, dessen wesentlicher Teil ein entlang der Kreisperipherie erstrecktes Integral ist, genau zu berechnen.

(Fortsetzung auf S. 10.)

Die Integraldarstellung der ξ -Funktion.3. Riemann setzt⁸

$$\frac{1}{2} \left(z^2 - \frac{1}{4} \right) \pi^{-\frac{z}{2} - \frac{1}{4}} \Gamma \left(\frac{z}{2} + \frac{1}{4} \right) \zeta \left(z + \frac{1}{2} \right) = \xi(iz)$$

$$e^{-\pi x} + e^{-4\pi x} + e^{-9\pi x} + \dots = \psi(x)$$

und findet

$$(3) \quad \xi(z) = \frac{1}{2} - \left(z^2 + \frac{1}{4} \right) \int_1^{\infty} \psi(x) x^{-\frac{3}{4}} \cos \left(\frac{1}{2} z \log x \right) dx.$$

Man vertausche z mit $\frac{1}{2}z$, führe eine neue Integrationsvariable mittels

$$x = e^{4t}$$

ein, und setze

$$(4) \quad \frac{1}{4} e^t \sum_{-\infty}^{+\infty} e^{-n^2 \pi e^{4t}} = \frac{1}{4} e^t (1 + 2\psi(e^{4t})) = \omega(t).$$

Man findet so

$$(5) \quad \xi \left(\frac{z}{2} \right) = - \int_0^{\infty} \left(2\omega(t) - \frac{1}{2} e^t \right) \cos zt dt + \frac{1}{2} - \int_0^{\infty} \left(2\omega(t) - \frac{1}{2} e^t \right) z^2 \cos zt dt.$$

Die bekannte Gleichung (das Zeichen $\mathcal{J}(x)$ wird in einer von der üblichen abweichenden Bedeutung gebraucht)

$$(6) \quad \mathcal{J}(x) = \sum_{-\infty}^{+\infty} e^{-n^2 \pi x} = \frac{1}{\sqrt{x}} \sum_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{n^2 \pi}{x}}$$

besagt, dass

$$(7) \quad \omega(-t) = \omega(t)$$

Da aber nur ein unendlich klein werdender Teil der Kreisperipherie in den kritischen Streifen fällt, ist leicht festzustellen, dass der fragliche Ausdruck für $r \rightarrow \infty$ gegen Null strebt. Aus dieser im ersten Moment verheissungsvollen Tatsache kann man aber nichts über die Riemannsche Vermutung schliessen. Denn lässt man den Kreis mit demselben Mittelpunkt anstelle die Gerade $\sigma = \frac{1}{2}$ die Gerade $\sigma = 0$ berühren ($\sigma = \Re s$), so wird für $r \rightarrow \infty$ der im kritischen Streifen verlaufende Bogen dem ganzen Umfang gegenüber noch immer unendlich klein, obzwar dann der Kreis bei wachsendem r nacheinander alle Nullstellen aufnimmt.

⁸ Riemann's Werke, (1876), S. 138.

ist. Hieraus folgt

$$(8) \quad \omega'(0) = 0.$$

Man forme das zweite Integral an der rechten Seite von (5) durch zweimalige partielle Integration um, indem man beide Male den zweiten trigonometrischen Faktor des Integranden integriert. Mit Beachtung der Formel (8) und des Verhaltens von $\omega(t)$ für $t \rightarrow \infty$ folgt⁹

$$(9) \quad \xi\left(\frac{z}{2}\right) = 2 \int_0^\infty (\omega''(t) - \omega(t)) \cos zt dt = 2 \int_0^\infty \Phi(t) \cos zt dt.$$

Wir haben zur Abkürzung

$$(10) \quad \omega''(t) - \omega(t) = \Phi(t)$$

gesetzt.

4. Wir wollen jetzt einige Eigenschaften der Funktion $\Phi(t)$ aufzählen¹⁰. Gemäss (10) und (4) ist

$$(11) \quad \Phi(t) = 4 \sum_1^\infty (2n^4 \pi^2 e^{9t} - 3n^2 \pi e^{5t}) e^{-n^2 \pi e^{4t}}.$$

I. Ist $\varepsilon > 0$, so gilt für $n = 0, 1, 2, 3, \dots$

$$\lim_{t \rightarrow +\infty} \Phi^{(n)}(t) e^{(\pi - \varepsilon)e^{4t}} = 0.$$

Dies folgt unmittelbar aus (11) und zeigt, dass $\Phi(t)$ die Bedingung 3), die wir in Nr. 1 der Funktion $\psi(t)$ auferlegt haben, reichlich erfüllt.

⁹ Formel (9) ist im wesentlichen die Riemannsche Integraldarstellung der ξ -Funktion a. a. O.⁸, verschieden ist nur der Aufbau der Funktion Φ . Dieser Aufbau wird übrigens auch in P_4 verwendet. In JN wird (9) gelegentlich als die »wichtigste Formel« (wohl unter den Integraldarstellungen der ξ -Funktion) bezeichnet.

¹⁰ I ist in JV (S. 188), II und III sind in JN öfters hervorgehoben. Für II und IV vgl. P_3 . — II und III waren (nebst der in Nr. 6 im Anschluss an Satz III hervorgehobenen Konsequenz) mehreren mit mir befreundeten Mathematikern bekannt; beide kommen in den Tagebüchern von A. Hurwitz (aufbewahrt in der Bibliothek der Eidg. Technischen Hochschule in Zürich) unter dem Datum 1899 vor.

II. $\Phi(t)$ ist eine gerade Funktion.

Dies folgt aus (10) und (7).

III. Es ist $\Phi(t) > 0$ für alle reellen Werte von t .

Für $t \geq 0$ sind alle Glieder der Summe (11) positiv, da $2\pi > 3$. Für $t < 0$ ist II zu beachten.

IV. Es ist für $t \rightarrow \pm \infty$

$$(12) \quad \Phi(t) \sim 8\pi^2 (e^{9t} + e^{-9t}) e^{-\pi(e^{4t} + e^{-4t})}.$$

Dies folgt für $t \rightarrow +\infty$ aus der Darstellung (11), für $t \rightarrow -\infty$ aus II. Diese Eigenschaft ist aus folgendem Grunde kurios: ersetzt man in dem Integral (9) $\Phi(t)$ durch die rechte Seite von (12), so entsteht eine ganze Funktion von z , die nachweisbar nur reelle Nullstellen besitzt¹¹.

5. Die im vorangehenden aufgezählten Eigenschaften von $\Phi(t)$ betreffen nur sein Verhalten im Reellen. Es sei nun $\Phi(t)$ als analytische Funktion von t betrachtet¹².

Die in (6) als $\mathcal{G}(x)$ bezeichnete Funktion ist regulär für $\Re x > 0$, d. h. in der rechten Hälfte der x -Ebene, und hat die imaginäre Achse zur natürlichen Grenze, wie auf mehrere Arten, z. B. aus der Reihe (6) zu ersehen ist. Es ist gemäss (4)

$$(13) \quad \omega(t) = \frac{1}{4} e^t \mathcal{G}(e^{4t}).$$

Folglich ist $\omega(t)$, wie $\Phi(t)$, vgl. (10), regulär im Streifen

$$(14) \quad -\frac{\pi}{8} < \Im t < \frac{\pi}{8}$$

und hat deren Begrenzung, die aus zwei zur reellen Achse der t -Ebene parallelen Geraden besteht, zur natürlichen Grenze.

Bewegt sich t entlang der imaginären Achse der t -Ebene

¹¹ Siehe P_3 und für einen einfacheren Beweis P_5 .

¹² Vgl. P_4 .

von $-\frac{i\pi}{8}$ zu $\frac{i\pi}{8}$, so beschreibt $x = e^{4t}$ einen Halbkreis in der x -Ebene, deren Endpunkte $x = -i$ und $x = i$ sind. Wir wollen das Verhalten von $\mathcal{J}(x)$ in der Umgebung des Punktes $x = i$ ermitteln. Es ist, gemäss (6),

$$\begin{aligned}
 (15) \quad \mathcal{J}(i+x) &= \sum_{n=-\infty}^{+\infty} (-1)^n e^{-n^2 \pi x} = \\
 &= 2 \sum_{m=-\infty}^{+\infty} e^{-4m^2 \pi x} - \sum_{n=-\infty}^{+\infty} e^{-n^2 \pi x} = 2\mathcal{J}(4x) - \mathcal{J}(x) \\
 &= 2 \frac{1}{\sqrt{4x}} \sum_{m=-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{m^2 \pi}{4x}} - \frac{1}{\sqrt{x}} \sum_{m=-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{m^2 \pi}{x}}.
 \end{aligned}$$

In den beiden Summen der letzten Zeile heben sich die Glieder für $m = 0$ genau auf, und hieraus ist leicht zu schliessen, dass $\mathcal{J}(i+x)$ für $x \rightarrow 0$ sich so verhält, wie $\frac{1}{\sqrt{x}} e^{-\frac{1}{x}}$, d. h. $\mathcal{J}(i+x)$ strebt samt allen Derivierten gegen 0, wenn sich x dem Nullpunkte in einem Winkelraume vom Scheitel 0 und Öffnung $< \pi$ nähert, dessen Winkelhalbierende die positive reelle Achse der x -Ebene ist. Hieraus folgt durch Vertauschung von $i+x$ mit x und durch die Abbildung $\frac{1}{4} \log x = t$ gemäss (13) und (10):

V. Die Funktion $\Phi(t)$ strebt samt allen ihren Derivierten gegen Null, wenn t der imaginären Achse entlang dem Punkte $t = \frac{i\pi}{8}$, dem dem Nullpunkt nächstgelegenen singulären Punkt von $\Phi(t)$, zustrebt.

Notwendige Bedingungen.

6. Es sind hier solche notwendigen Bedingungen für die Realität aller bzw. unendlich vieler Nullstellen zu-

sammengestellt, welche durch die Integraldarstellung (9) der ξ -Funktion nachweisbar erfüllt sind¹³.

I. Ist $\psi''(t) \geq 0$ für $t \geq 0$, so hat $F(z)$ überhaupt keine reellen Nullstellen.

Aus der Voraussetzung und aus $\psi'(t) \rightarrow 0$, $\psi(t) \rightarrow 0$ für $t \rightarrow +\infty$, vgl. 3) unter Nr. 1, schliesst man $\psi'(t) \leq 0$, $\psi(t) \geq 0$ für $t \geq 0$. Aus der letzten Feststellung folgt, dass $F(0) > 0$ ist. Wenn x als reell und $\neq 0$ vorausgesetzt wird, erhalten wir aus (1) durch zweimalige partielle Integration, dass

$$\begin{aligned} x^2 F(x) &= -x^2 \int_0^\infty \psi'(t) \sin xt dt \\ &= -2\psi'(0) - 2 \int_0^\infty \psi''(t) \cos xt dt \\ &> 2 \left(-\psi'(0) - \int_0^\infty \psi''(t) dt \right) = 0 \end{aligned}$$

w. z. b. w.

Soll also $F(z)$ reelle Nullstellen haben, so muss $\psi''(t)$ notwendigerweise Zeichen wechseln. Dies ist immer der Fall, wenn $\psi(t)$ gerade ist, denn dann ist

$$\int_0^\infty \psi''(t) dt = -\psi'(t) = 0.$$

So ist insbesondere, wegen II unter Nr. 4, die besprochene notwendige Bedingung durch die ξ -Funktion erfüllt¹⁴.

II. Wenn $F(z)$ unendlich viele Nullstellen in einem Parallelstreifen von der Form

¹³ I, II, III in JN. I auch in P₂ (Satz VII, S. 378) und ein mit II verwandter Satz in P₃ (Hilfssatz I, S. 315). Für III vgl. das in Fussnote ¹⁰ bezüglich der Eigenschaften II und III Gesagte.

¹⁴ Eine andere in JN befindliche Anwendung des Satzes I betrifft die Funktion $\frac{1}{2} - \xi(z)$. Diese Funktion bleibt für reelles z positiv, wie Formel (3) in Verbindung mit Satz I zeigt. Das Resultat kann noch anders bewiesen werden: Aus Formel (9) folgt in Verbindung mit Eigenschaft III in Nr. 4, dass $|\xi(z)| < \xi(0)$ für reelles $z \neq 0$.

$$(16) \quad -k \leq \Im z \leq k$$

besitzt (k ist eine positive Konstante), so ist notwendigerweise

$$\psi'(0) = \psi'''(0) = \psi^{(5)}(0) = \dots = 0.$$

Es wird also, kurz gesagt, behauptet, dass $\psi(t)$ eine gerade Funktion ist. Falls diese Behauptung nicht zutrifft, ist für ein gewisses ganzes q

$$\psi'(0) = \psi'''(0) = \dots = \psi^{(2q-3)}(0) = 0, \quad \psi^{(2q-1)}(0) \neq 0.$$

Man erhält aus (1), mit Rücksicht auf Bedingung 3) in Nr. 1, durch wiederholte partielle Integration

$$F(z) = \frac{2(-1)^q \psi^{(2q-1)}(0)}{z^{2q}} + \frac{2(-1)^{q+1}}{z^{2q+1}} \int_0^\infty \psi^{(2q+1)}(t) \sin zt \cdot dt.$$

Genügt z der Ungleichung (16), so ist $|\sin zt| \leq e^{kt}$. Daher ist, wenn z im Streifen (16) bleibend gegen ∞ strebt,

$$\lim z^{2q} F(z) = 2(-1)^q \psi^{(2q-1)}(0) \neq 0.$$

Also ist $F(z)$ im genügend entfernten Teil des Streifens $\neq 0$, was der Voraussetzung widerspricht.

Bekanntlich erfüllt $\xi\left(\frac{z}{2}\right)$ die Voraussetzung des Satzes II mit $k = 1$. Somit folgt, dass $\Phi(t)$ eine gerade Funktion ist. Dies ist in Nr. 4 auf ganz anderem Wege nachgewiesen worden (Eigenschaft II).

III. Wenn $F(z)$ nur reelle Nullstellen besitzt, und seine Reihenentwicklung

$$F(z) = b_0 - \frac{b_1}{1!} z^2 + \frac{b_2}{2!} z^4 - \dots$$

geschrieben wird, sind alle Koeffizienten b_0, b_1, b_2, \dots vom selben Vorzeichen.

$F(z)$ ist, gemäss dem Integralausdruck (1), eine reelle und gerade ganze Funktion, und zwar, nach Voraussetzung 4) in Nr. 1, von erhöhtem Genus 1. Somit besitzt $F(z)$ einen Produktausdruck von der Form

$$F(z) = c z^{2q} e^{-\gamma z^2} \prod_{\nu} \left(1 - \frac{z^2}{\alpha_{\nu}^2}\right);$$

c ist reell, $\gamma \geq 0$, und das Produkt \prod_{ν} umfasst unendlich oder endlich viele oder gar keine Faktoren (in diesem letzten Fall bedeutet es die Einheit). Wenn alle α_{ν} reell sind, haben die Entwicklungskoeffizienten von $F(iz)$ ersichtlicherweise sämtlich das Vorzeichen von c ; hieraus folgt die Behauptung.

Die durch Satz III gelieferte notwendige Bedingung ist sicherlich erfüllt, wenn $\psi(t) \geq 0$ ist, da doch

$$b_n = \frac{n! 2}{2 n!} \int_0^{\infty} \psi(t) t^{2n} dt$$

in diesem Falle ersichtlich > 0 ist. Somit ist die Bedingung insbesondere im Falle der ξ -Funktion, d. h. durch $\Phi(t)$ erfüllt, vgl. die Eigenschaft III in Nr. 4.

Wie wenig wir aber an diesem Wege fortgeschritten sind, zeigt es am deutlichsten, dass die nächst einfachste notwendige Bedingung für die Realität aller Nullstellen¹⁵

$$(17) \quad b_n^2 - b_{n-1} b_{n+1} \geq 0$$

im Falle der ξ -Funktion noch nicht verifiziert ist.

Notwendige und hinreichende Bedingungen.

7. Mit Rücksicht auf Satz II der vorangehenden Nr. 6 sei nun angenommen, dass die reellwertige Funktion $\psi(t)$

¹⁵ Vgl. PSch Satz II, S. 110. Die aus (17) für die Funktion $\Phi(t)$ sich ergebende Ungleichung wird in JN wiederholt ohne Beweis erwähnt.

für alle reellen Werte von t definiert ist, ferner, dass sie gerade ist und den Bedingungen 2) 3) 4) der Nr. 1 genügt. Für die Realität sämtlicher Nullstellen der Funktion $F(z)$, definiert durch (1), fanden sich in Jensens Nachlass¹⁶ drei verschiedene notwendigen und hinreichenden Kriterien.

I. Die Nullstellen von $F(z)$ sind dann und nur dann sämtlich reell, wenn

$$(18) \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(\alpha) \psi(\beta) e^{i(\alpha+\beta)x} e^{(\alpha-\beta)y} (\alpha-\beta)^2 d\alpha d\beta \geq 0$$

für alle reellen Werte von x und y .

II. Die Nullstellen von $F(z)$ sind dann und nur dann sämtlich reell, wenn

$$(19) \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(\alpha) \psi(\beta) e^{i(\alpha+\beta)x} (\alpha-\beta)^{2n} d\alpha d\beta \geq 0$$

für alle reellen Werte von x und $n = 0, 1, 2, 3, \dots$

III. Die Nullstellen von $F(z)$ sind dann und nur dann sämtlich reell, wenn

$$(20) \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(\alpha) \psi(\beta) (x+i\alpha)^n (x+i\beta)^n (\alpha-\beta)^2 d\alpha d\beta > 0$$

für alle reellen Werte von x und $n = 0, 1, 2, 3, \dots$

Ob diese Kriterien durch die ξ -Funktion erfüllt sind oder nicht, wissen wir nicht, und es ist auch kein Weg

¹⁶ In JN steht ≥ 0 in Kriterium III anstelle von dem hier gegebenen > 0 . Für den Fall ≥ 0 ist das Hinreichen, für > 0 die Notwendigkeit schwieriger zu begründen. Ich habe mich auf den Fall > 0 beschränkt und zu dessen Behandlung das über JV und JN etwas hinausgehende Kriterium III' aufgestellt. — In JV werden nur Funktionen vom Geschlecht 0 oder 1 betrachtet (dies hätte schon in Fussnote ⁵ hervorgehoben werden sollen). Die Ausdehnung auf den etwas allgemeineren Fall von »erhöhtem Genus 1« wird in JN für verschiedene verwandte Sätze ins Auge gefasst. Durch diese Ausdehnung wird der volle Gültigkeitsbereich der Sätze erreicht. Vgl. PSch, insbesondere Satz IV, S. 110.

ersichtlich, an dem das Erfülltsein geprüft werden könnte. Nur das ist leicht zu sehen, dass alle fraglichen Ungleichungen für $x = 0$ sicher richtig sind, falls $\psi(t) > 0$ ist, also insbesondere auch im Fall der ξ -Funktion.

Um die Kriterien I, II, III zu beweisen, ist es vorteilhaft sie anders und etwas allgemeiner zu formulieren:

Es sei $F(z)$ eine reelle ganze Funktion von erhöhtem Genus 1. Die notwendige und hinreichende Bedingung dafür, dass die Nullstellen von $F(z)$ sämtlich reell seien, lässt sich in den folgenden beiden Formen ausdrücken:

I'. Für alle reellen Werte von x und y ist

$$\frac{\partial^2}{\partial y^2} |F(x + iy)|^2 \geq 0.$$

II'. Für alle reellen Werte von x sind die Entwicklungskoeffizienten von $|F(x + iy)|^2$ nach wachsenden Potenzen von y sämtlich nicht negativ.

Die notwendige und hinreichende Bedingung dafür, dass die Nullstellen von $F(z)$ sämtlich reell seien und $F(z)$ **nicht von der Gestalt** $e^{\alpha z} P(z)$ sei, wo α eine Konstante und $P(z)$ ein Polynom ist, lautet so:

III'. Wird

$$F(z) = a_0 + \frac{a_1}{1!} z + \frac{a_2}{2!} z^2 + \dots + \frac{a_n}{n!} z^n + \dots$$

und das Polynom

$$(21) \quad a_0 z^n + \binom{n}{1} a_1 z + \binom{n}{2} a_2 z^2 + \dots + a_n = F_n(z)$$

gesetzt, so ist für alle reelle Werte von x und für $n = 1, 2, 3, \dots$

$$(22) \quad F_n^2(x) - F_{n-1}(x) F_{n+1}(x) > 0.$$

Dass die Kriterien I', II', III' tatsächlich auf I, II, III herauskommen, falls $F(z)$ durch (1) gegeben und $\psi(t)$ gerade ist, ist leicht zu sehen. Man beachte zunächst, dass in diesem Fall

$$\begin{aligned} |F(x + iy)|^2 &= F(x + iy) F(z - iy) = \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(\alpha) \psi(\beta) e^{i(\alpha + \beta)x} e^{-(\alpha - \beta)y} d\alpha d\beta \\ &= \sum_0^{\infty} \frac{y^{2n}}{2^n n!} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(\alpha) \psi(\beta) e^{i(\alpha + \beta)x} (\alpha - \beta)^{2n} d\alpha d\beta \end{aligned}$$

und

$$F_n(z) = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(t) (z + it)^n dt$$

ist. Hieraus folgen I, II und auch das Formale an III.

Nun kann die durch (1) definierte Funktion $F(z)$ nicht identisch verschwinden, da $\psi(t)$ nicht identisch verschwindet¹⁷. Ferner strebt $F(z)$ gegen 0, wenn z entlang der reellen Achse gegen ∞ strebt, wie man durch partielle Integration zeigt, vgl. den Beweis von I unter Nr. 6; somit ist $F(z)$ auch kein Polynom. Schliesslich ist $F(z)$ eine gerade Funktion, und kann als solche auch nicht die Gestalt $e^{\alpha z} \times$ Polynom annehmen.

8. Die Beweise der Kriterien I' und II' finden sich im Jensenschen Vortrag und sind ziemlich einfach, der Beweis des Kriteriums III' ist heikler und erfordert einige Hilfssätze¹⁸.

Hilfssatz I. Es sei α eine reelle Konstante, $g(z)$ ein Polynom mit nur reellen Nullstellen, und M

¹⁷ Vgl. G. Pólya, Mathematische Zeitschrift, 18 (1923) 105—106.

¹⁸ Betreffend die Kriterien I, II vgl. JV 191—193. Die Hilfssätze I, III, IV verschärfen in JV befindliche Gedankengänge (S. 184—187), die teilweise schon auf Hermite und Laguerre zurückgehn. Die Methode ist ähnlich wie in P₁, S. 232—234.

die grösste von den Nullstellen des Polynoms $g(z)$ erreichte Multiplizität. Dann besitzt

$$(D - \alpha)g(z) = g'(z) - \alpha g(z)$$

ebenfalls nur reelle Nullstellen, und zwar keine von höherer Multiplizität als $M - 1$, falls $M \geq 2$ ist.

Es seien x_1, x_2, \dots, x_l sämtliche Stellen, an denen $g(z)$ verschwindet, $x_1 < x_2 < \dots < x_l$, und zwar sei x_ν eine Nullstelle von der Multiplizität m_ν . Es ist $M = \text{Max}(m_1, m_2, \dots, m_l)$. Betrachten wir, Bestimmtheit halber, den Fall, in dem $\alpha > 0$ ist. Es hat die Funktion

$$De^{-\alpha z}g(z) = e^{-\alpha z}(g'(z) - \alpha g(z))$$

auf Grund des Satzes von Rolle, im Innern des halboffenen Intervalles $x_{\nu-1} < x \leq x_\nu$, mindestens eine Nullstelle und an dessen rechtem Endpunkt x_ν hat sie offenbar $m_\nu - 1$ (was ≥ 0 ist) zusammenfallende Nullstellen. Dies gilt auch für $\nu = 1$, wenn $x_0 = -\infty$ gesetzt ist. Somit haben wir $m_1 + m_2 + \dots + m_l$ reelle Nullstellen des Polynoms $g'(z) - \alpha g(z)$ nachgewiesen. Die sind alle seine Nullstellen, Insbesondere ist die Nullstelle im Innern des Intervalls $x_{\nu-1} < x \leq x_\nu$ einfach, und somit hat von den eventuellen mehrfachen Nullstellen keine höhere Multiplizität als $M - 1$.

Hilfssatz II. Eine reelle ganze Funktion $F(z)$ von erhöhtem Genus 1 kann so durch eine **reelle** Polynomfolge $f_1(z), f_2(z), f_3(z), \dots$ angenähert werden, dass erstens

$$\lim_{n \rightarrow \infty} f_n(z) = F(z)$$

gleichmässig in jedem beschränktem Bereich gilt, und zweitens alle **nichtreellen** Nullstellen von $f_n(z)$ unter den Nullstellen von $F(z)$ enthalten sind.

In der Tat, $F(z)$ hat nach Definition eine Produktzerlegung von der Gestalt

$$(23) \quad F(z) = ce^{-\gamma z^2 + \beta z} z^q \prod \left(1 - \frac{z}{\alpha_\nu}\right) e^{\frac{z}{\alpha_\nu}};$$

$\alpha_\nu, \beta, \gamma, c, q$ sind Konstanten, q ganz und ≥ 0 , γ reell und ≥ 0 . Die α_ν sind entweder gar nicht vorhanden (in diesem Fall ist das Produkt durch 1 zu ersetzen) oder in endlicher Anzahl oder es ist $\sum |\alpha_\nu|^{-2}$ konvergent; soweit vorhanden, ist $\alpha_\nu \neq 0$. Da $F(z)$ eine reelle Funktion ist, sind β und c reell, und die α_ν zerfallen in zwei Kategorien: gewisse unter ihnen sind reell, andere gehören paarweise zusammen und sind konjugiert imaginär.

Man setze nun

$$f_n(z) = \left(1 - \frac{\gamma z^2}{N}\right)^N \left(1 + z \frac{\beta + \sum_n \alpha_\nu^{-1}}{N}\right)^N c z^q \prod_n \left(1 - \frac{z}{\alpha_\nu}\right).$$

Die Summe \sum_n und das Produkt \prod_n sind über solche Werte von ν erstreckt, für welche $|\alpha_\nu| \leq n$ ist. Mit jedem nicht reellen α_ν kommt also das dazu konjugierte $\bar{\alpha}_\nu$ in \sum_n und \prod_n vor. Daher ist $f_n(z)$ reell und hat ausser den betreffenden α_ν keine nichtreellen Nullstellen. (Man beachte, dass $\gamma \geq 0$ ist).

Die ganze Zahl $N = N(n)$ sei so bestimmt, dass im Kreise $|z| \leq n$

$$\left| f_n(z) - e^{-\gamma z^2} e^{z(\beta + \sum_n \alpha_\nu^{-1})} c z^q \prod_n \left(1 - \frac{z}{\alpha_\nu}\right) \right| < \frac{1}{n}$$

ist; N muss bloss genügend gross gewählt werden.

Die Polynomfolge $f_1(z), f_2(z), f_3(z), \dots$ besitzt offenbar alle von ihr im Hilfssatz II behaupteten Eigenschaften.

Hilfssatz III. Haben sowohl die reelle ganze Funktion

$$F(z) = a_0 + \frac{a_1 z}{1!} + \frac{a_2 z^2}{2!} + \frac{a_3 z^3}{3!} + \dots$$

von erhöhtem Genus 1 wie das Polynom $g(z)$ nur reelle Nullstellen, so hat auch das Polynom

$$F(D)g(z) = a_0 g(z) + \frac{a_1 g'(z)}{1!} + \frac{a_2 g''(z)}{2!} + \dots$$

nur reelle Nullstellen, und zwar hat es lauter **verschiedene** Nullstellen, wenn $F(z)$ **nicht** von der Gestalt $e^{\alpha z} P(z)$ ist, wo α eine reelle Konstante und $P(z)$ ein Polynom bedeutet.

Wir wollen zum Beweis mehrere spezielle Fälle unterscheiden

(a) Falls $F(z)$ ein Polynom m -ten Grades,

$$F(z) = (z - \alpha_1)(z - \alpha_2) \dots (z - \alpha_m)$$

ist, ergibt sich die Realität aller Nullstellen von

$$(24) \quad F(D)g(z) = (D - \alpha_m)(D - \alpha_{m-1}) \dots (D - \alpha_1)g(z)$$

durch m -malige Anwendung des Hilfssatzes I.

b) Falls $F(z)$ ein Polynom m -ten Grades ist und der Grad von $g(z)$ nicht mehr als $m+1$ beträgt, ist die in Hilfssatz I genannte Zahl $M \leq m+1$ und somit hat, wie es sich wieder durch m -malige Anwendung des Hilfssatzes I ergibt, das Polynom (24) lauter einfache Nullstellen.

c) Falls $F(z)$ irgend eine reelle ganze Funktion von erhöhtem Genus 1 mit nur reellen Nullstellen ist, haben die in Hilfssatz II erwähnten Polynome $f_1(z)$, $f_2(z)$, $f_3(z)$, ... nur reelle Nullstellen. Somit hat, wie unter a) gezeigt, $f_n(D)g(z)$ nur reelle Nullstellen, und dasselbe kann man auf Grund einer geläufigen Überlegung auch von

$$\lim_{n \rightarrow \infty} f_n(D) g(z) = F(D) g(z)$$

behaupten.

d) Falls $F(z)$ unendlich viele Nullstellen besitzt, und der Grad von $g(z)$ $m + 1$ beträgt, wähle man m Nullstellen von $F(z)$ aus und bilde man das Polynom $f(z)$ m -ten Grades, das diese m Nullstellen besitzt. Man spaltet also $F(z)$ folgendermassen:

$$F(z) = f(z) F_1(z),$$

wobei $F_1(z)$ wieder eine reelle ganze Funktion von erhöhtem Genus 1 mit nur reellen Nullstellen bezeichnet. Indem man c) auf $F_1(z)$ anstelle auf $F(z)$ anwendet, findet man, dass

$$F_1(D) g(z) = g_1(z)$$

nur reelle Nullstellen hat; übrigens ist der Grad von $g_1(z)$ nicht grösser als $m + 1$. Daher hat auf Grund von b)

$$F(D) g(z) = f(D) F_1(D) g(z) = f(D) g_1(z)$$

nur reelle einfache Nullstellen.

e) Falls $F(z) = e^{-\gamma z^2}$ ist, $\gamma > 0$, wissen wir schon auf Grund von c), dass

$$e^{-\gamma D^2} g(z) = g^*(z)$$

nur reelle Nullstellen hat. Um mehr zu beweisen, betrachten wir die Formel

$$\begin{aligned} (25) \quad g(z) &= e^{\gamma D^2} g^*(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{t^2}{2} - t\sqrt{2\gamma}D} dt \cdot g^*(z) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{t^2}{2}} g^*(z - t\sqrt{2\gamma}) dt \\ &= \sqrt{\frac{\gamma}{\pi}} e^{-\frac{z^2}{4\gamma}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{zu} e^{-\gamma u^2} g^*(2\gamma u) du. \end{aligned}$$

Wendet man einen von Laguerre herrührenden, der Descartesschen Zeichenregel analogen Satz¹⁹ auf das letzte Integral in (25) an, so findet man, dass $g(z)$ nicht mehr reelle Nullstellen haben kann, als $e^{-\gamma u^2} g^*(2\gamma u)$ voneinander verschiedene reelle Nullstellen ungerader Multiplizität aufweist. Da $g(z)$ nur reelle Nullstellen und denselben Grad wie $g^*(z)$ besitzt, muss $g^*(z)$ lauter reelle einfache Nullstellen haben.

f) Falls $F(z)$ nicht unendlich viele Nullstellen hat und auch nicht von der Gestalt $e^{\alpha z} \times \text{Polynom}$ ist, ist es, vgl. (23), sicherlich von der Gestalt

$$F(z) = e^{-\gamma z^2} F_1(z),$$

wobei $\gamma > 0$ ist und $F_1(z)$ wieder eine reelle ganze Funktion von erhöhtem Genus 1 mit nur reellen Nullstellen bezeichnet. Es folgt aus e), ähnlich wie unter d), dass $F_1(D)g(z)$ nur reelle Nullstellen und

$$F(D)g(z) = e^{-\gamma D^2} (F_1(D)g(z))$$

nur reelle einfache Nullstellen besitzt.

Hilfssatz III ist durch a) b) c) d) e) f) vollständig bewiesen.

Hilfssatz IV. Notwendig und hinreichend dafür, dass die reelle ganze Funktion

$$F(z) = a_0 + \frac{a_1 z}{1!} + \dots + \frac{a_n z^n}{n!} + \dots$$

von erhöhtem Genus 1 nur reelle Nullstellen besitze und **nicht von der Gestalt** $e^{\alpha z} \times \text{Polynom}$ sei, ist die Bedingung, dass das Polynom

¹⁹ Laguerre, Oeuvres, Bd. I, S. 29. Der dort befindliche Beweis ist lückenhaft, vgl. jedoch PSz Bd. 2, Aufgabe V 80, S. 50 und 236.

$$a_0 z^n + \binom{n}{1} a_1 z^{n-1} + \binom{n}{2} a_2 z^{n-2} + \dots + a_n = F_n(z)$$

für $n = 1, 2, 3, \dots$ nur reelle **einfache** Nullstellen besitzen soll.

Falls $F(z)$ nur reelle Nullstellen hat und nicht von der Gestalt $e^{\alpha z} \times \text{Polynom}$ ist, hat

$$F_n(z) = F(D) z^n$$

nur reelle einfache Nullstellen, auf Grund des Hilfssatzes III.

Falls $F(z) = e^{\alpha z} P(z)$, wo $P(z)$ ein Polynom m -ten Grades ist, hat, für $n > m$,

$$P(D) z^n = P^*(z)$$

eine $(n-m)$ -fache Nullstelle im Punkte $z = 0$, und folglich

$$F_n(z) = F(D) z^n = e^{\alpha D} P(D) z^n = e^{\alpha D} P^*(z) = P^*(z + \alpha)$$

eine $(n-m)$ -fache Nullstelle im Punkte $z = -\alpha$.

Wenn, umgekehrt, $F_n(z)$ für $n = 1, 2, 3, \dots$ nur reelle Nullstellen hat, hat auch

$$\left(\frac{z}{n}\right)^n F_n\left(\frac{n}{z}\right) = a_0 + \frac{a_1 z}{1!} + \frac{a_2 z^2}{2!} \left(1 - \frac{1}{n}\right) + \frac{a_3 z^3}{3!} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \left(1 - \frac{2}{n}\right) + \dots$$

nur reelle Nullstellen, und folglich auch

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \left(\frac{z}{n}\right)^n F_n\left(\frac{n}{z}\right) = a_0 + \frac{a_1 z}{1!} + \frac{a_2 z^2}{2!} + \dots + \frac{a_n z^n}{n!} + \dots = F(z).$$

Diese drei Feststellungen erschöpfen den Inhalt von Hilfssatz IV.

Hilfssatz V. Das reelle Polynom n -ten Grades $f(x)$ hat dann und nur dann lauter reelle einfache Nullstellen, wenn die $n-1$ Ungleichungen

also dass $f^{(\nu-1)}(x)$ und $f^{(\nu+1)}(x)$ von Null verschieden und von entgegengesetztem Vorzeichen sind. Für $x = -\infty$ zeigt die Kette (27) nur Zeichenwechsel, für $x = +\infty$ nur Zeichenfolgen, somit hat $f(x)$ nur reelle Nullstellen.

Unter a) und b) haben wir bewiesen, dass die Bedingungen (26) für die Realität und Einfachheit aller Nullstellen von $f(x)$ notwendig sind, unter c), dass sie hinreichen²¹.

9. Aus den Hilfssätzen der vorangehenden Nummer folgt das Kriterium III' der Nr. 7.

Dass $F(z)$ nur reelle Nullstellen hat und nicht von der Gestalt $e^{\alpha z} \times \text{Polynom}$ ist, ist, gemäss Hilfssatz IV, mit dem Umstand äquivalent, dass die Polynome $F_n(z)$ nur reelle, voneinander verschiedene Nullstellen besitzen.

Es folgt aus (21), dass

$$F'_n(z) = n F_{n-1}(z), \quad F''_n(z) = n(n-1) F_{n-2}(z)$$

also

$$\begin{aligned} (n-1) F_n'^2(z) - n F_n(z) F_n''(z) &= \\ &= n^2 (n-1) (F_{n-1}^2(z) - F_n(z) F_{n-2}(z)). \end{aligned}$$

Die im Hilfssatz V erwähnten $n-1$ Ungleichungen (26) haben also im Falle $f(z) = F_n(z)$ eine besondere Struktur: Sie entstehen aus den analogen auf $F_{n-1}(z)$ bezüglichen $n-2$ Ungleichungen durch hinzufügen einer. Dass die

²¹ Hilfssatz V steht in Zusammenhang mit einer merkwürdigen, zwischen Fourier und Poisson diskutierten Fragestellung (vgl. Oeuvres de Fourier Bd. 2 (1890), 185—210), worauf auch in JN wiederholt Bezug genommen wird. Ich benütze die Gelegenheit einen damit zusammenhängenden Satz zu erwähnen: »Ist $F(z)$ eine reelle ganze Funktion mit nur endlich vielen imaginären Nullstellen, deren Ordnung kleiner als $\frac{2}{3}$ ist, so gibt es in der Folge der Derivierten $F'(z)$, $F''(z)$, $F'''(z)$, ... eine, die (ebenso, wie alle nachfolgenden) **nur reelle Nullstellen** hat.« Die Zahl $\frac{2}{3}$ scheint nicht in der Natur der Sache, vielmehr in der des benutzten Beweisverfahrens zu liegen.

Polynomfolge $F_1(z), F_2(z), F_3(z), \dots$ nur Polynome mit lauter reellen und einfachen Nullstellen enthält, ist somit, gemäss Hilfssatz V, mit dem Bestehen der Ungleichung (22) für $n = 1, 2, 3, \dots$ äquivalent. Somit ist Kriterium III' bewiesen.

Eine hinreichende Bedingung für die Existenz
unendlich vieler reeller Nullstellen.

10. Im vorangehenden haben wir dem Nachlass von Jensen folgend, die Funktion $\psi(t)$ als Funktion der reellen Variablen t betrachtet. Die Methode, durch welche Hardy²² die Existenz unendlich vieler reeller Nullstellen der ξ -Funktion zuerst bewiesen hat, und welche von F. Bernstein²³ auf ein anderes Beispiel angewendet wurde, führt schliesslich dazu, die Funktion $\psi(t)$ als analytische Funktion einer komplexen Veränderlichen zu betrachten.

Ich beginne mit dem Beweis des folgenden Satzes²⁴:

I. Es sei $\psi(t)$ eine gerade Funktion, analytisch und reell für reelles t ; ihre Potenzreihenentwicklung um den Punkt $t = 0$ herum sei

$$\psi(t) = c_0 - c_1 t^2 + c_2 t^4 - c_3 t^6 + \dots$$

und ihre Derivierten seien der Bedingung

²² G. H. Hardy, Sur les zéros de la fonction $\xi(s)$ de Riemann, Comptes rendus, 158 (1914) 1012—1014.

²³ F. Bernstein, Über das Fourierintegral $\int_0^x e^{-x^4} \cos tx \cdot dx$, Mathematische Annalen 79 (1919) 265—268.

²⁴ Satz I kombiniert die Überlegungen von F. Bernstein a. a. O.²³ mit denen von L. Fejér, Nombre des changements de signe d'une fonction dans un intervalle et ses moments, Comptes rendus, 158 (1914) 1328—1331; auch die letztere Arbeit ist im Anschluss an G. H. Hardy entstanden. Der aus I leicht folgende Satz II ist in P_4 formuliert und auf die im folgenden ausführlicher dargestellte Weise auf die ξ -Funktion angewendet.

$$\lim_{t \rightarrow +\infty} t^2 \psi^{(n)}(t) = 0 \quad (n = 0, 1, 2, 3, \dots)$$

unterworfen. Hat das Integral

$$(1') \quad F(z) = 2 \int_0^{\infty} \psi(t) \cos zt dt = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(t) e^{izt} dt$$

nur p positive, voneinander verschiedene Nullstellen ungerader Multiplizität, so kann die Zahlenfolge $c_0, c_1, c_2, \dots, c_n, \dots$ nicht mehr als p verschwindende Glieder und auch nicht mehr als p Zeichenwechsel aufweisen.

Die zum Beweis des Satzes II in Nr. 6 verwendete partielle Integration zeigt unter den vorliegenden Bedingungen ($\psi(t)$ gerade!), dass

$$(28) \quad \lim_{x \rightarrow \pm\infty} x^{2q} F(x) = 0$$

(x ist reell) für beliebig grosses q gilt. Mit Rücksicht auf (28) kann man auf (1') die Fouriersche Umkehrformel anwenden und beliebig oft differenzieren. Man erhält so

$$\begin{aligned} \psi(t) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ixt} F(x) dx \\ \psi^{(m)}(t) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ixt} (-ix)^m F(x) dx \\ (29) \quad 2n! c_n &= (-1)^n \psi^{(2n)}(0) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} x^{2n} F(x) dx. \end{aligned}$$

Nach einem (schon einmal benutzten) Satz von Laguerre²⁵ hat die für $\Re z > -1$ sicher reguläre Funktion

$$f(z) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} x^z F(x) dx = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{zu} F(e^u) e^u du$$

nicht mehr reelle nichtnegative Nullstellen, als $F(x)$ voneinander verschiedene positive Nullstellen ungerader Multi-

²⁵ A. a. O. 19.

plizität aufweist. Beachtet man (29), also dass $f(2n)$ das Vorzeichen von c_n hat, so folgt I ohne weiteres. — Die schwächere Aussage, dass c_n für grosses n nicht verschwindet und festes Vorzeichen bewahrt, ist aus (29) auch ohne den Laguerreschen Satz leicht abzulesen²⁶. Für uns genügt eigentlich diese schwächere Aussage. Sie führt durch die Betrachtung der Potenzreihe

$$\psi(it) = c_0 + c_1 t^2 + c_2 t^4 + \dots$$

und mit Benutzung wohlbekannter funktionentheoretischer Tatsachen, unmittelbar zum folgenden Satz:

II. Wenn $\psi(t)$ den Bedingungen von Satz I unterworfen bleibt und $F(z)$ **nur endlich viele reellen Nullstellen besitzt**, so liegt keine singuläre Stelle der Funktion $\psi(t)$ dem Punkte $t=0$ näher als ein gewisser Punkt iT an der imaginären Achse ($T > 0$), und es gibt ein N , so beschaffen, dass $|\psi^{(n)}(it)|$ mit wachsendem reellen t ständig wächst, wenn $0 < t < T$ und $n > N$.

(Wenn $\psi(t)$ eine ganze Funktion ist, bleibt der Schlussatz von II mit $T = +\infty$ gültig).

Die Aussage II ist auf die ξ -Funktion anzuwenden. Die in der Integraldarstellung (9) von ξ auftretende Funktion $\Phi(t)$ besitzt alle von $\psi(t)$ in I geforderten Eigenschaften (vgl. I und II unter Nr. 4 und den Anfang von Nr. 5); ihr zum Punkt $t=0$ nächstgelegener singulärer Punkt ist $t = \frac{i\pi}{8}$, aber keine Derivierte von $\Phi(t)$ kann dem Betrage nach monoton zunehmen, wenn t geradlinig von $t=0$ zu $t = \frac{i\pi}{8}$ sich bewegt, kraft des Schlussatzes

²⁶ Vgl. Hardy, a. a. O.²². Bernstein a. a. O.²³.

von Nr. 5. Die Folgerung von II ist nicht erfüllt und somit muss $\xi(z)$ unendlich viele reellen Nullstellen haben.

Der vorgetragene Beweis folgt dem ursprünglichen Hardyschen Beweis für die Existenz unendlich vieler Nullstellen an der kritischen Geraden nicht nur in dem Grundgedanken, sondern auch darin, dass dieselbe singuläre Stelle der Funktion (6) betrachtet wird. Er ist aber vom Hardyschen Beweis doch verschieden, denn es wird eine andere Integraldarstellung benutzt, und er ist insofern einfacher, dass die Konvergenz, u. zw. die absolute Konvergenz des betrachteten Integrals von vornherein feststeht. Vielleicht verdient noch erwähnt zu werden, dass in dem vorgetragenen Beweis die Riemannsche Integraldarstellung der ξ -Funktion, worauf Riemann einiges Gewicht gelegt zu haben scheint, verwendet worden ist, und dass dieselbe vorher, soweit mir bekannt, nie für die Frage der Lage der Nullstellen mit greifbarem Nutzen verwendet wurde.

Schlussbemerkungen.

11. Die Frage, um welche sich die ganze Untersuchung dreht, ist eigentlich die folgende: Welche Eigenschaften der Funktion $\psi(t)$ vermögen die Realität aller Nullstellen von $F(z)$ zu sichern? Auf allgemeine Erörterungen will ich hier nicht eingehen²⁷, nur zwei Beispiele sollen die Komplikationen der Fragestellung erörtern.

a) Man weiss heute noch nicht, ob das Integral

$$2 \int_0^{\infty} (\omega''(t) - \omega(t)) \cos zt dt = \xi\left(\frac{1}{2}z\right)$$

nur reelle Nullstellen hat oder nicht, man kann aber beweisen, dass das Integral

²⁷ Vgl. P₅.

$$(30) \quad 2 \int_0^{\infty} (\omega''(t) - \omega(t)) (e^t + e^{-t}) \cos zt \, dt$$

sicherlich nur reelle Nullstellen besitzt. Aus der Integraldarstellung können wir dies allerdings kaum einsehen, wohl aber folgendermassen: Durch (30) wird

$$(31) \quad \xi\left(\frac{z-i}{2}\right) + \xi\left(\frac{z+i}{2}\right)$$

dargestellt. Nun liegen alle Nullstellen von $\xi\left(\frac{1}{2}(z-i)\right)$ in der oberen Halbebene, wo $\Im z > 0$. Da $\xi(z)$ eine gerade Funktion vom Geschlecht 1 ist, kann es durch Polynome angenähert werden, die nur in den Nullstellen von $\xi(z)$ verschwinden. Ersetzt man in (31) beide Summanden durch die entsprechenden Polynome, so entsteht ein Polynom, dessen Nullstellen nach dem bekannten Hermite-Biehlerschen Satz²⁸ sämtlich reell sind. Hieraus folgt das Behauptete durch Grenzübergang.

b) Es soll jetzt

$$(32) \quad \psi(t) = e^{-\frac{t^2}{2}} (e^t + e^{-t} + 2a\sqrt{e})$$

gesetzt werden, wobei a eine positive Konstante bedeutet. Bei dieser Wahl ist

$$(33) \quad 2 \int_0^{\infty} \psi(t) \cos zt \, dt = 2\sqrt{2\pi e} e^{-\frac{z^2}{2}} (a + \cos z).$$

Nun hat die Funktion (32) ersichtlicherweise folgende Eigenschaften:

I. Es gilt für $n = 0, 1, 2, 3, \dots$

$$\lim_{t \rightarrow +\infty} t^{-1} \log |\psi^{(n)}(t)| = -\infty.$$

II. $\psi(t)$ ist eine gerade Funktion.

²⁸ Vgl. z. B. PSz, Bd. I, Aufgabe III 25, S. 88 und 256.

III. Es ist $\psi(t) > 0$ für reelles t .

IV. Es ist für $t \rightarrow +\infty$

$$(34) \quad \psi(t) \sim e^{-\frac{t^2}{2}} (e^t + e^{-t}).$$

Wird in (33) $\psi(t)$ durch die rechte Seite von (34) ersetzt, so entsteht eine Funktion mit nur reellen Nullstellen.

Diese Eigenschaften entsprechen den unter Nr. 4 betrachteten Eigenschaften I—IV der Funktion $\Phi(t)$, die in der Integraldarstellung der ξ -Funktion auftritt. Wir sehen, dass aus diesen Eigenschaften nicht auf die Realität der Nullstellen geschlossen werden kann: (33) hat nur reelle Nullstellen, wenn $0 < a \leq 1$, und nur imaginäre Nullstellen, wenn $a > 1$.

Man kann durch eine numerische Rechnung, die mit beschränkter Genauigkeit geführt werden muss, nie entscheiden, ob eine Zahl irrational ist oder nicht, und ebensowenig ob sie genau = 1 ist oder nicht.

Wenn man aber bei dem erreichbaren Genauigkeitsgrad der numerischen Rechnung etwa 0,9999 nicht von 1,0001 zu unterscheiden vermag, kann man auch die Fälle, in denen (33) nur reelle Nullstellen hat, nicht von denen unterscheiden, in denen es keine hat.²⁹

²⁹ Es sind noch hier einige Literaturangaben zu verschiedenen Teilen der Arbeit nachzutragen. Zu Nr. 6, IV vgl. ausser a. a. O.¹¹ M. Bôcher, On some applications of Bessel's functions with pure imaginary index, *Annals of Mathematics* (1) 6 (1891—92) 137—160, insbesondere S. 149 und ff. (Den Hinweis auf diese Stelle verdanke ich Herrn Prof. Einar Hille.) — Zu Nr. 11, Beispiel a) vgl. L. Tchacaloff, Sur le l'extension d'un théorème algébrique de Biehler à une certaine classe de transcendants entières, *Rendiconti della R. Accademia delle Scienze Fisiche et Matematiche di Napoli*, (3) 31 (1925) 104—107. — Einen völlig falschen Satz über den Gegenstand dieser Arbeit veröffentlichte kürzlich Herr O. Onicescu, Il comportamento assintotico et gli zeri di una classe di funzioni intere, *Atti della R. Accademia dei Lincei*, (6) 5 (1927) 271—274.

MATHEMATISK-FYSISKE MEDDELELSER

UDGIVNE AF

DET KGL. DANSKE VIDENSKABERNES SELSKAB

6. BIND (KR. 17,00):

	Kr. Ø.
1. NIELSEN, NIELS: Sur l'opération itérative des Équations de Lagrange. 1924.....	3.10
2. UREY, H. C.: On the Effect of perturbing Electric Fields on the Zeeman Effect of the Hydrogen Spectrum. 1924	0.65
3. BØGGILD, O. B.: On the Labradorization of the Feldspars. With one plate. 1924	3.00
4. PEDERSEN, P. O.: Om elektriske Gnister. II. Eksperimentelle Undersøgelser over Gnistforsinkelse og Gnistdannelse. Med 7 Tavler. 1924	4.30
5. JUEL, C.: Über Flächen von Maximalindex. 1924.....	1.25
6. NIELSEN, NIELS: Sur une Équation de Lagrange. 1924	1.25
7. HEVESY, G. DE: Recherches sur les propriétés du Hafnium. Avec 2 planches. 1925	6.25
8. BOHR, HARALD: Neuer Beweis eines allgemeinen Kronecker'schen Approximationssatzes. 1924	0.50
9. BJERRUM, NIELS and EBERT, LUDWIG: On some recent Investigations concerning Mixtures of Strong Electrolytes (Transference Numbers and Amalgam Equilibria). 1925	0.75
10. LANDAU, EDM.: Die Ungleichungen für zweimal differentiierbare Funktionen. 1925	1.60

7. BIND (KR. 17,70):

1. BOHR, HARALD: Unendlich viele lineare Kongruenzen mit unendlich vielen Unbekannten. 1925.....	1.40
2. HARTMANN, JUL., and TROLLE, BIRGIT: On Beat-phenomena in Cylindrical Tubes exposed to Sound-waves. With three plates. 1925	2.85
3. PAULI, W. jr.: Ueber die Intensitäten der im elektrischen Feld erscheinenden Kombinationslinien. 1925	0.65
4. HARDY, G. H. and LITTLEWOOD, J. E.: A theorem concerning series of positive terms, with applications to the theory of functions. 1925.....	0.90
5. STEFFENSEN, J. F.: On a Generalization of Nörlund's Polynomials. 1926.....	1.00
6. HARTMANN, JUL., and TROLLE, BIRGIT: New investigation on the air jet generator for acoustic waves. 1926.....	2.40
7. MOLLERUP, JOHS.: Sur l'approximation d'un nombre irrationnel par des carrés rationnels. 1926	0.80
8. NIELSEN, NIELS: Sur certains développements d'une fonction holomorphe. 1926.....	0.75

9.	BJERRUM, NIELS: Untersuchungen über Ionenassoziation. I. Der Einfluss der Ionenassoziation auf die Aktivität der Ionen bei mittleren Assoziationsgraden. 1926	2.00
10.	NIELSEN, NIELS: Recherches sur les fonctions cylindriques et sur certaines fonctions analogues. 1926	1.35
11.	HEVESY, G.: On the Missing Element 87. 1926	0.60
12.	KUHN, W.: Die Stärke der anomalen Dispersion in nicht leuchtendem Dampfe von Thallium und Cadmium. 1926....	3.75
13.	SUGIURA, Y. and UREY, H. C.: On the Quantum Theory explanation of the Anomalies in the 6th and 7th Periods of the Periodic Table. 1926.....	1.15
14.	BURRAU, ØYVIND: Berechnung des Energiewertes des Wasserstoffmolekel-Ions (H_2^+) im Normalzustand. 1927.....	0.90
15.	KNUDSEN, MARTIN: The Hot-wire Manometer. 1927.....	0.80
16.	JUEL, C.: Om v. Staudt's Definitioner. 1927	0.85
17.	PÓLYA, G.: Über die algebraisch-funktionentheoretischen Untersuchungen von J. L. W. V. Jensen. 1927.....	1.40

8. BIND (under Pressen):

1.	HILLE, EINAR: On the Logarithmic Derivatives of the Gamma Function. (Under Pressen).	
2.	RASCH, G.: Beitrag zur Theorie der unvollständigen Gammafunktionen. Nach hinterlassenen Papieren von J. L. W. V. Jensen. 1927	0.85
3.	KNUDSEN, MARTIN: Thermal Molecular Pressure in Tubes. 1927	1.50